

	1. %	2. %	3. %	4. %
K ₂ CO ₃	11,7	6,7	14,6	4,7
Na ₂ CO ₃	12,4	11,0		3,2
K ₂ SO ₄	3,5	4,4	3,4	23,3
NaCl	—	0,7	Spur	5,0
CaCO ₃	49,5	27,4	30,9	25,1
MgO	7,7	17,7	12,2	12,6
Phosphate	10,1	15,6	9,7	10,9
SiO ₂	2,5	16,9	28,7	12,4

Bei Verwendung von Natursoda oder (im Mittelalter) Pflanzensoda, kommt mit dem Alkali kein Kalk in das Glas. Die Zusammensetzung ägyptischer Natursoda war schon angegeben. Die benutzte Pflanzensoda war teilweise noch schlechter wie die ägyptische Rohsoda. Nachstehend einige Analysen von älterer Pflanzensoda:

Soda	von Alicante %	von Cherbourg %	
Na ₂ CO ₃	2,0	9,5	3,7
Na ₂ SO ₄	30,0	Spur	Spur
K ₂ SO ₄	—	22,2	42,5
NaCl	65,0	45,8	25,5
KCl	—	16,0	19,6
Unlöslich	3,0	1,5	0,7
H ₂ O	—	5,0	8,0

Von der hier angegebenen Handelssorte von Alicante scheint ein besonders schlimmes Muster zur Untersuchung vorgelegen zu haben, denn die spanische Alicante-Soda („Barilla“) galt als die beste und hielt bis zu 30 % Na₂CO₃, der französische „Salicor“ von Narbonne hatte nur 14–15 %, die nordfranzösischen und schottischen Sorten, wie auch obige Analysen zeigen, nur 4–10 % Soda. Danach war es allerdings eine „Kunst“ mit solchem unzuverlässigen Alkali gutes Glas zu machen.

Man könnte nun vielleicht daran denken, daß bei Benutzung von Seesand der Sand vielleicht durch beigemengte Muschelreste eine gewisse Kalkmenge mitgebracht habe. Ich habe daraufhin Seesand von Rügen, der gewiß allen Grund hätte, kalkig zu sein, untersucht und darin nur 0,3 % CaO gefunden, in stark muschelhaltigem Sande 0,8 %. Seesand kann also auch nicht die Kalkquelle gewesen sein.

Nun gibt allerdings Plinius schon unter den Zusätzen, die man später zum Glase machte, neben mißverständlichen oder nicht bestimmbareren Dingen, wie den magnes lapis (= Magneteisenstein), lapis Alabandicus (= Alabaster?) und die calculi splendentes (= Kiesel?), auch ganz richtig conchae ac fossiles harenae, also Muschelschalen und Schnecken an. Der magnes lapis ist eine Verwechslung, gemeint ist offenbar Braunstein, der fast allen römischen und auch den älteren Gläsern nachweisbar zugesetzt wurde. Der von Plinius und auch von Theophilus genannte Zusatz von Kupfer ist natürlich Färbemittel.

Da über die Tiegelsubstanz auch nichts Näheres bekannt ist, — Theophilus nennt „weißen Lehm“ —, so bliebe noch die Möglichkeit, daß vielleicht aus stark kalkhaltigen Tiegeln Kalk in das Glas gekommen sein könne.

Es bleibt jedenfalls die Tatsache höchst merkwürdig, daß ein für die Glasherstellung absolut notwendiger Bestandteil, der auch, wie die vielen nachstehenden Analysen antiker Gläser zeigen, im Glase wirklich vorhanden ist, bei sämtlichen alten Schriftstellern unerwähnt bleibt, und daß dessen Bedeutung eigentlich erst im 17. oder 18. Jahrhundert erkannt wurde. Deslandes (1758 bis 1789) soll der erste gewesen sein, der Sodasche durch gereinigte Soda ersetzte (— wovon jedoch schon bei

Kunkel die Rede ist —) und der den hierdurch bewirkten Ausfall an „erdigen Bestandteilen“ direkt durch Kalkzusatz gedeckt habe. Noch 1833 ist angegeben²¹⁾: „man darf aber nicht mehr als höchstens 6 % Kalk benutzen“.

(Schluß folgt.)

Die Polymerisation fester Öle.

Vierte Mitteilung.

(Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.)

Von Prof. Dr. J. Marcusson.

(Eingeg. 15./8. 1925.)

In der dritten Mitteilung¹⁾ war nachgewiesen, daß beim Erhitzen fester Öle wahre Polymere, nicht Pseudopolymere im Sinne Salva's gebildet werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Wolffsche Auffassung des Erhitzungsvorganges, nach welcher Polymerisation nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße erfolgt, der Stütze entbehrt. Die aus polymerisierten Ölen (nach Abtrennung der unveränderten Bestandteile) von mir erhaltenen Fettsäuren zeigten ein Molekulargewicht von etwa 500, waren also bimolekular.

Demgegenüber rechnet Wolff²⁾ neuerdings mit der Möglichkeit, daß bei den hier ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zu große Konzentrationen angewandt und daher zu hohe Molekulargewichte gefunden seien. In nachfolgender Tabelle 1 sind die zahlenmäßigen Unterlagen der Bestimmungen im einzelnen angeführt. Wie ersichtlich, sind die angewandten Konzentrationen normal, sie sind auch nicht größer als die von Wolff verwendeten, wie ein Vergleich mit Tabelle 2 ergibt. Für die Richtigkeit der hier gefundenen Werte spricht auch der Umstand, daß die Säuren nach zwei verschiedenen Verfahren, dem kryoskopischen und dem Rastchen, übereinstimmend als bimolekular befunden wurden.

Tabelle 1.
Molekulargewicht der Fettsäuren aus Holzöl- und Leinöl.

Fettsäuren aus	Verfahren mit	Ang. Substanz	Angew. Lösungsmittel	Depression °C	Mol.-Gewicht	Konzentration %
Holzöl	Campher	8,6 mg	123 mg	5,0	560	6,5
	Eisessig	3 g	45,3 g	0,59	438	6,2
Leinöl	Campher	9,5 mg	49 mg	13,5	574	16,2
	Eisessig	3 g	45,3 g	0,561	460	6,2

Während beim Erhitzen fester Öle die Polymerisation bi- oder polymolekular verläuft, schließen sich bei niedrigeren Temperaturen ungesättigte Fettsäureradikale ein und desselben Glycerides zusammen. Diese intramolekulare Polymerisation spielt eine bislang ungenügend beachtete, aber wesentliche Rolle beim Eintrocknen fester Öle. Gegen diese Auffassung scheinen allerdings mit Holzölfilmern ausgeführte Versuche von Eibner³⁾ und seinen Mitarbeitern zu sprechen. Die ein halbes Jahr alten Filme wurden nach Verreiben mit Quarzsand erschöpfend mit Chloroform und Äther extrahiert. In Lösung ging ein dickes gelbes Öl, das im Aufstrich nach vier Wochen noch nicht trocken war. Der ungelöste kleinere Teil war goldgelb und lieferte nach dem Verseifen Fettsäuren von der Neutralisationszahl 257,9. Aus dieser wurde unter der Annahme des Vorliegens einbasischer Säuren das mittlere Molekulargewicht 217,6 berechnet. In Eisessig

²¹⁾ Geschichte und Stand der Fabrikation von Porzellan u. Glas. Erdm. Journ. 17, 353.

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 148 [1925].

²⁾ Farbenztg. 30, 1263 [1925].

³⁾ Chem. Umschau 31, 81 [1924].

wurde nach der Siedemethode das Molekulargewicht 190,6 bis 201,6 gefunden. Diese niedrigen Werte, welche noch unter dem Molekulargewicht der Eläostearinsäure (266,3) liegen, weisen nach Eibner auf Molekularzersplitterungen, nicht auf Polymerisation hin.

Tabelle 2.
Molekulargewichtsbestimmungen von H. Wolff
mit Campher.

Fettsäuren aus		Ange- wandtes Öl mg	Campher mg	Depres- sion ° C	Mol.- Gewicht	Konzentration %
Holzöl	unbehandelt	80,0	550,6	17,5	297	12,7
	177 fache Viscosität	112,4	597,6	24,5	305	15,9
	Kontrolle v. 2	77,0	579,5	18,5	290	11,7
Leinöl	unbehandelt	79,4	603,2	17,0	285	11,6
	255 fache Viscosität	62,0	537,5	17,0	280	10,4
Sojaöl	unbehandelt	31,4	213,4	17,0	290	11
	156 fache Viscosität	58,2	520,8	15,5	293	10,2

Zu einem abweichenden Ergebnis führten hier mit Holzöl vorgenommene Versuche. Den Ausgangspunkt bildete die Beobachtung, daß sich am Boden eines Blechkanisters, in dem ein kleiner Rest von Holzöl monatelang bei ungenügendem Verschuß lagerte, eine gelatinöse Masse abgesetzt hatte. Diese Masse wurde in feiner Verteilung mit Aceton extrahiert. In Lösung ging Öl, ungelöst blieb ein festes Gel. Die aus letzterem abgeschiedenen Fettsäuren waren weichharzartig und zeigten folgende Molekulargewichte:

Verfahren nach Rast: 11 mg Säuren, 99 mg Campher, Depression 8°. Molekulargewicht 555.

Kryoskopisches Verfahren in Eisessig: 4,813 g Säuren, 50 g Eisessig, Depression 0,815°. Molekulargewicht 460.

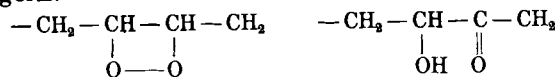
Hiernach liegen bimolekulare Säuren vor. Auf Grund dieses Befundes wurden nunmehr unmittelbar Eintrocknungsversuche mit Holzöl in dünner Schicht vorgenommen. Nach 16 Tagen gelangte der Film zur Untersuchung. Er wurde zunächst im Extraktionsapparat erschöpfend mit Aceton ausgezogen; dabei wurden 60 % feste Masse, außerdem, nach Abdestillieren des Acetons, dickflüssiges zum Teil gelatinierendes Öl erhalten. Das Öl trocknete auf Glasplatten gestrichen schon innerhalb 7 Stunden völlig ein. Die feste Masse wurde verseift, die erhaltenen weichharzigen Fettsäuren hatten die Säurezahl 203,2, das Molekulargewicht wurde nach Rast zu 564 gefunden.

Angewandt 62 mg Säuren, 110 mg Campher, Depression 4°.

Aus der gefundenen Säurezahl 203,2 berechnet sich für eine Dicarbonsäure das Molekulargewicht 560,2. Daß Eibners Versuche anders ausgefallen sind, dürfte auf das zu hohe Alter seines Films (ein halbes Jahr) zurückzuführen sein. Durch Untersuchungen von F. Fritz⁴⁾ ist bekannt, daß Linoxin mit der Zeit einer Selbstzersetzung unterliegt unter Bildung niedrigmolekularer Fettsäuren, die auch in dem Eibnerschen Film enthalten waren. Ebenso wie diese Fettsäuren wird man das von Eibner als Hauptprodukt seines Films erhaltene, in vier Wochen nicht eintrocknende Öl als (sekundäres) Zersetzungsprodukt bezeichnen müssen.

Bisher wurde von namhaften Forschern angenommen, daß beim Eintrocknen fatter Öle die Oxydation schneller erfolge als die Polymerisation. Es hat sich jetzt aber

herausgestellt, daß auch die Autoxydationsprodukte, die sogenannten „oxydierten Fettsäuren“ polymerisiert sind. Diese Säuren sind gelb bis braun gefärbte Massen von weichharziger bis fester Konsistenz; sie sind schwer löslich in Petroläther und auf Grund dieses Verhaltens von den normalen Säuren leicht trennbar. Die höheren festen Oxydationsstufen sind auch in Äther unlöslich. Nach Fahrion⁵⁾ enthalten die oxydierten Säuren, welche sich nicht nur beim Eintrocknen, sondern auch beim Ranzigwerden und Blasen fatter Öle, bei der Linoleumfabrikation usw. bilden, je nach Art des Ausgangsmaterials 60–73 % Kohlenstoff, 7,3–10,7 % Wasserstoff und 16 bis 32 % Sauerstoff. Den höchsten Sauerstoff- und niedrigsten Kohlenstoffgehalt weisen die aus Tranen (Clupanodonsäure) erhaltenen Produkte auf. Dann erst kommen die aus trocknenden Ölen (Linolensäure) gebildeten Oxy-säuren. Nicht trocknende Öle, wie Olivenöl und Knochenöl, neigen wenig zur Bildung oxydierter Säuren. Fahrion nahm an, daß bei der Autoxydation der Fette, gemäß der Engler-Weißberg'schen Theorie, zunächst ein Molekül Sauerstoff an eine Doppelbindung einer ungesättigten Fettsäure angelagert wird unter Bildung eines Moloxides. Dieses soll sich dann zu einer Ketoxysäure umlagern:

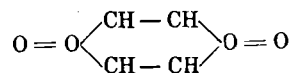


Fahrions Annahme erscheint jedoch nicht genügend gestützt. Eine Ketoxysäure müßte bei Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung eine Dioxysäure liefern, mithin müßte nach der Reduktion eine weit höhere Acetylzahl gefunden werden als zuvor. Das ist tatsächlich nicht der Fall. Aus geblasenem Cottonöl hier abgeschiedene oxydierte Säuren hatten unmittelbar die Acetylzahl 291,4, nach der Reduktion 294,2. Somit liegen Ketoxysäuren nicht vor. Dagegen spricht auch die Molekulargewichtsbestimmung. Die Säuren wurden in Campher, nach Rast, sowie in Palmitinsäure (nach Beckmann) geprüft und ergaben ein Molekulargewicht von etwa 700.

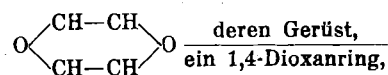
Verfahren nach Rast: 6,6 mg Säuren, 94 mg Campher, Depression 4°. Molekulargewicht 702.

Verfahren nach Beckmann: 1,516 g Säuren, 30 g Palmitinsäure, Depression 0,3°. Molekulargewicht 716.

Nach den jetzigen Erfahrungen kommt für die Bildung der oxydierten Fettsäuren nachstehende Reaktionsfolge in Betracht: Zunächst schließen sich zwei Moleküle einer ungesättigten Fettsäure zusammen unter Einlagerung von zwei Molekülen Sauerstoff und Bildung von Dimoloxiden einer bimolekularen Säure:



Demzufolge geben die oxydierten Fette deutliche Superoxydreaktionen (Ausscheidung von Jod aus angesäuerter Jodkalilösung, Gelbfärbung von Titanschwefelsäure). Sekundär wird dann die Hälfte des Sauerstoffs abgespalten; er bedingt Oxydation benachbarter an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome zu Hydroxyl und zum Teil Spaltung der Kohlenstoffkette unter Bildung von niedrig molekularen Fettsäuren sowie Aldehyden, die regelmäßig in oxydierten Fetten gefunden werden. Nach mehr oder minder vollkommener Abspaltung des superoxydartig gebundenen Sauerstoffs hinterbleiben die einfachen Oxyde



⁴⁾ Chem. Umschau 27, 173 [1920].

⁵⁾ Chem. Umschau 27, 202 [1920].

für die oxydierten Fettsäuren charakteristisch ist. Diese enthalten somit Sauerstoff in dreifacher Bindung, als Carboxyl, als Hydroxyl und in Ringform. Durch Austritt von Wasser aus der Carboxyl- und Hydroxylgruppe entstehen leicht Lactone, die normale Bestandteile der oxydierten Säuren sind.

Gegen die Beweisführung, daß bei der Autoxydation der Fette Polymerisation eintritt, könnte eingewandt werden, die Reaktion erfolge primär durch Verbindung von einem Molekül Fettsäure mit einem Molekül Sauerstoff, d. h. im Sinne *Fahrións*, erst bei der Verseifung und nachfolgendem Ansäuern trete durch Wasserabspaltung usw. Polymerisation ein. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß nicht nur bei der Autoxydation der Glyceride, sondern auch der freien Fettsäuren die „oxydierten“ Säuren mit ihren charakteristischen Eigenschaften entstehen und durch Petroläther, ohne vorherige Verseifung, unmittelbar abgeschieden werden können. In diesem Zusammenhange sind auch die wertvollen Untersuchungen von *Bauer* und *Kutscher*⁶⁾ zu erwähnen, die beim Behandeln von *Linolensäure* mit Wasserstoffsuperoxyd oder *Benzopersäure* zu bimolekularen Oxysäuren gelangten. Vom Ozon ist schon seit längerer Zeit, durch die Arbeiten von *Harries*⁷⁾ und seinen Schülern, bekannt, daß es mit Butylen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen dimere Ozonide (neben monomeren) bildet. Da die trocknenden Öle im Glyceridmolekül mehrere ungesättigte Fettsäureradikale enthalten, sind hier bei der Autoxydation die Bedingungen für Verknüpfung zweier Radikale ganz besonders gegeben. [A. 91.]

Über die Entdeckung des Benzols vor hundert Jahren.

Von Dr. O. SCHLENK, Radebeul.

(Eingeg. 29./6. 1925.)

Der Zeitpunkt der Entdeckung des Benzols und die Person des Entdeckers galten viele Jahrzehnte lang als zweifellos feststehend, bis *H. Schelenz*¹⁾ beide in Zweifel stellte, und zwar mit dem Erfolg, daß z. B. *M. Weger*²⁾ über diese Frage schrieb: „Wer das Benzol entdeckt oder zuerst beschrieben hat, ist nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. *Faraday* soll es nach der allgemeinen Annahme 1825 zuerst im Ölgaskondensat gefunden haben; nach *H. Schelenz* ist es aber bereits 40 Jahre früher bekannt gewesen.“ Da wir nach der früher unbestrittenen Ansicht über die erste Gewinnung des Benzols seinen hundertsten Geburtstag in diesem Jahre feiern könnten, lohnt es sich, die Frage noch einmal zu besprechen. *Schelenz* führt als Beleg, daß das Benzol bereits 40 Jahre vor *Faraday* bekannt gewesen sei, mehrere ältere Literaturstellen an. Er nennt zuerst das Chymische Wörterbuch von *Macquer-Leonhardi*, Leipzig 1783, in welchem stehe, daß sich aus Steinkohlen durch Destillation erzielen lasse „ein fast unschmackhaftes Wasser, ein braungelbes, unangenehm balsamisch riechendes und ein anderes brenzliches, zäheres Öl, die sich zu Naphthol rektifizieren lassen (also zu Bergöl im altklassischen Sinn zu Petroleum)“. Ferner werde in „Herrn Demachys Laborant im Großen“, übersetzt von *S. Hahnemann*, Leipzig 1784, dargelegt, „wie bei der in großem Maßstab betriebenen Destillation von Steinkohle die einzelnen Fraktionen sich verhielten, daß man die eine nur in Flaschen füllen dürfte, die man wenigstens

3 bis 4 Finger breit leer lassen müsse“ usw. Endlich erzähle *Caspar Neumann* in seinen *Praelectiones Chemicæ*, Schneeberg 1740, unter *Annotationes carbonum fossilium*: „Sie geben in der Destillation etwas Phlegmatis (Wasser) und einen scharf schmeckenden sulfurischen Spiritum.“ Diese drei Literaturstellen zeigen, daß tatsächlich schon im 18. Jahrhundert verschiedenartige Destillationsprodukte der Steinkohlen beobachtet worden sind. Von der Isolierung einer chemischen Verbindung mit den Eigenschaften des Benzols ist aber nirgends die Rede. Und darauf dürfte es doch ankommen!

Ganz anders bei *Faraday*. Über die Einzelheiten seiner Entdeckung finden sich zwei Lesarten in der Literatur, die sich aber mehr ergänzen als widersprechen. *M. Faraday*³⁾ selbst schreibt in folgendem Sinne: „Es ist gegenwärtig allgemein bekannt, daß sich aus dem in den Anstalten für tragbares Gas auf 30 Atmosphären komprimierten Öl gas sowohl in dazu verwendeten großen Rezipienten als auch in den Gefäßen, in welchen es zur Verbrauchsstelle transportiert wird, eine Flüssigkeit absetzt. Durch ein am Boden angebrachtes Ventil kann sie zusammen mit etwas Wasser abgelassen werden. Sie hat das spezifische Gewicht 0,821, erstarrt nicht bei -18° , siedet bei $16-121^{\circ}$ und besteht also aus einem Gemenge verschiedener Bestandteile⁴⁾. Sie wurde einer sorgfältigen, mehrfach wiederholten Fraktionierung unterzogen, bei welcher schließlich der größte Anteil bei $80-88^{\circ}$ überging. Durch Ausfrierenlassen und Abpressen bei -18° und darauf folgendes Destillieren über Kalk wurde aus dieser Fraktion ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff erhalten, welcher auf Grund der Analyse als Bicaruret of Hydrogen bezeichnet wurde.“ Wie man sieht, war die Arbeitsweise zur Isolierung des Hauptbestandteils, eben unseres Benzols, so geschickt gewählt, daß wir auch heute mit unseren genauen Kenntnissen der Eigenschaften des Benzols kaum zweckmäßiger verfahren könnten. Etwas romantischer als die rein objektive Mitteilung *Faradays* klingt die Entdeckungsgeschichte, welche *A. W. Hofmann*⁵⁾ bei dem zu Ehren *Kekulé's* gefeierten „Benzolfest“ erzählte. Nach seinem Bericht wurde damals Leuchtgas, in eiserne Zylinder gepreßt, auf Wagen durch die Straßen Londons gefahren und von den Kellern aus dem Röhrensystem der Häuser zugeführt. „Dieses tragbare Gas brannte vortrefflich; es hatte nur eine üble Eigenschaft: unähnlich dem Weine wurde es durch das Liegen im Keller nicht besser, im Gegenteil, es verschlechterte sich täglich, so daß es schon nach kurzer Frist seine Leuchtkraft nahezu eingebüßt hatte. In ihrer Verzweiflung suchten die Gasfabrikanten bei dem größten Experimentator des Jahrhunderts, *Faraday*, Rat und Hilfe. Dem berühmten englischen Forscher fiel es nicht schwer, die Ursache der Erscheinung zu ermitteln. Er fand, daß sich die lichterzeugenden Bestandteile des Gases schon nach kurzer Zeit in Gestalt eines wasserhellen, flüchtigen Öles auf dem Boden des Zylinders angesammelt hatten. Die Untersuchung zeigte ihm, daß dieses aus mehreren Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff bestand, und er konnte aus dem Gemisch namentlich einen charakteristischen Körper abscheiden, welchen er seiner Zusammensetzung wegen schlechtweg Zweifachkohlenwasserstoff nannte.“ Da *A. W. Hofmann* als Kollege und zugleich Schüler *Faradays* mit diesem

⁶⁾ Chem. Umschau 32, 57 [1925].

⁷⁾ B. 45, 937 [1912].

¹⁾ Z. ang. Ch. 21, 2577 [1908].

²⁾ *Ullmann's Encyklopädie*, Bd. II, Artikel Benzol.

³⁾ Philos. Magaz. 1825, 180; übersetzt in *Poggendorffs Annalen* 5, 303 [1825].

⁴⁾ Alle Temperaturangaben sind in Celsiusgrade umgerechnet.

⁵⁾ B. 23, 1271 [1890].