

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 F a h r i o n s, 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 B a u e r und K u t s c h e r<sup>6)</sup> zu erwähnen, die beim Behandeln von Linolensäure mit Wasserstoffsuperoxyd oder Benzopersäure zu bimolekularen Oxsäuren gelangten. Vom Ozon ist schon seit längerer Zeit, durch die Arbeiten von Harries<sup>7)</sup> 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<sup>1)</sup> beide in Zweifel stellte, und zwar mit dem Erfolg, daß z. B. M. W e g e r<sup>2)</sup> über diese Frage schrieb: „Wer das Benzol entdeckt oder zuerst beschrieben hat, ist nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. F a r a d a y 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 F a r a d a y 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. H a h n e m a n n, 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 C a s p a r N e u m a n n 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 F a r a d a y. Über die Einzelheiten seiner Entdeckung finden sich zwei Lesarten in der Literatur, die sich aber mehr ergänzen als widersprechen. M. F a r a d a y<sup>3)</sup> selbst schreibt in folgendem S i g n e: „Es ist gegenwärtig allgemein bekannt, daß sich aus dem in den Anstalten für tragbares Gas auf 30 Atmosphären komprimierten Ölgas 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  $-18^{\circ}$ , siedet bei  $16-121^{\circ}$  und besteht also aus einem Gemenge verschiedener Bestandteile<sup>4)</sup>. Sie wurde einer sorgfältigen, mehrfach wiederholten Fraktionierung unterzogen, bei welcher schließlich der größte Anteil bei  $80-88^{\circ}$  überging. Durch Ausfrierenlassen und Abpressen bei  $-18^{\circ}$  und darauf folgendes Destillieren über Kalk wurde aus dieser Fraktion ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff erhalten, welcher auf Grund der Analyse als Bicarburet 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 F a r a d a y s klingt die Entdeckungsgeschichte, welche A. W. H o f m a n n<sup>5)</sup> bei dem zu Ehren K e k u l e 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 Wein 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, F a r a d a y, 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 angehäuft 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. H o f m a n n als Kollege und zugleich Schüler F a r a d a y s mit diesem

<sup>1)</sup> Chem. Umschau 32, 57 [1925].  
<sup>2)</sup> B. 45, 937 [1912].

<sup>3)</sup> Z. ang. Ch. 21, 2577 [1908].  
<sup>4)</sup> Alle Temperaturangaben sind in Celsiusgrade umgerechnet.

<sup>5)</sup> B. 23, 1271 [1890].

jahrelang in persönlichem Verkehr gestanden hat, ist an der Richtigkeit seiner Erzählung nicht zu zweifeln. *F a r a d a y* selbst ließ unerwähnt, daß er von den Fabrikanten um Rat gebeten worden war, vielleicht aus Bescheidenheit, möglicherweise aber auch, weil ja durch seine Versuche die abnehmende Leuchtkraft des Gases zwar wissenschaftlich aufs beste erklärt, aber der Mangel damit doch noch nicht abgestellt war.

Im Besitze anscheinend größerer, in oben angegebener Weise erhaltenen Mengen von Benzol stellte *F a r a d a y* die Eigenschaften der neuen Verbindung möglichst genau fest. Er beschreibt sie als farblose Flüssigkeit, die einen Geruch besitzt, welcher dem des Olgases ähnlich ist, aber auch an Mandeln erinnern soll. Das spezifische Gewicht bei 15,5° ist 0,85, bei 0° gefriert sie unter starker Kontraktion und schmilzt bei 5,5° wieder. Der Siedepunkt ist 85,5°, die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff = 40. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, leicht aber löst sich der Zweifachkohlenwasserstoff in fetten und ätherischen Ölen, Äther, Alkohol usw. Mit Sauerstoffgemischtsind seine Dämpfe stark explosiv. Reaktionen wurden versucht mit Chlor, Jod, Kalium, Salpetersäure, Schwefelsäure, doch wurden keine charakteristischen Produkte dabei erhalten. Die Analyse erfolgte durch Verbrennen mit Kupferoxyd, das Wasser wurde gewogen, die Kohlensäure gemessen. Gefunden wurden 91,71 % Kohlenstoff und 8,30 % Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen mit den berechneten (92,31 % und 7,69%) nach unseren jetzigen Ansprüchen nicht gut überein, man darf aber nicht vergessen, daß damals die Elementaranalyse noch nicht die Vollkommenheit besaß, die ihr wenige Jahre später besonders *L i e b i g* verliehen hat. *F a r a d a y* selbst nahm eine geringe Verunreinigung als Grund an, wofür allerdings auch der zu hoch gefundene Siedepunkt spricht, berechnet aber richtig das Atomverhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff wie 1:2, wobei das Atomgewicht des C = 6 angenommen ist. Am Schlusse seiner Veröffentlichung, in welcher von den Begleitern des Benzols noch ein weiterer neuer Kohlenwasserstoff, das Propylen, beschrieben wird, berichtet *F a r a d a y*, daß sein Zweifachkohlenwasserstoff besser als alle sonst bekannten Mittel zum Auflösen von Kautschuk geeignet sei und auch als Lösungsmittel von Harzen zur Herstellung von Lacken Verwendung finden könne.

Vergleichen wir die von *S c h e l e n z* angegebenen Literaturstellen mit der hier kurz referierten Arbeit von *F a r a d a y*, so scheint mir die Frage nach der Priorität der Entdeckung des Benzols nicht zweifelhaft. Dort werden Steinkohlendestillate oberflächlich beschrieben, die möglicherweise oder sagen wir wahrscheinlich Benzol neben anderen Verbindungen enthalten haben werden, hier aber wird das von seinen vielen Begleitern isolierte

Benzol tatsächlich zum erstenmal als einheitliche chemische Verbindung mit allen Mitteln der damaligen Wissenschaft charakterisiert. Keiner der früheren Autoren würde wohl darüber einen Prioritätsstreit gewagt haben, und, um ein Beispiel aus dem praktischen Leben zu wählen: keine der früheren Veröffentlichungen würden eine eventuelle Patentanmeldung *F a r a d a y*s nach heutigem Recht irgendwie gestört haben. Ich kann mich deshalb in diesem Falle *S c h e l e n z*, dem verdienten Erforscher chemischer und pharmazeutischer Geschichte, in seiner Ansicht nicht anschließen, sondern glaube, daß die Entdeckung des Benzols nach wie vor *F a r a d a y* zuzuschreiben ist. Auch seine Zeitgenossen waren dieser Ansicht. *P o g g e n d o r f f*, der ausgezeichnete Kenner der Literatur, hätte gewiß die Arbeit *F a r a d a y*s nicht so ausführlich in seine Annalen aufgenommen, wenn er sie nicht für neu und bemerkenswert gehalten hätte; und *B e r z e l i u s*<sup>6)</sup> nannte eben diese Arbeit in geradezu überraschender Voraussehung ihrer Bedeutung in seinem Jahrbuch von 1825 „eine der wichtigsten chemischen Arbeiten, womit die Wissenschaft im Laufe des Jahres 1825 bereichert worden ist“. Wenn wir also *F a r a d a y* die Ehre der Entdeckung des Benzols zu bewahren suchen, so soll doch nicht verschwiegen werden, daß seine Arbeit zunächst keine Fortschritte in der Erforschung der aromatischen Verbindungen mit sich brachte. Der Entdecker selbst beschäftigte sich später nicht mehr mit dem neuen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammenhang mit einer Reihe damals bekannter Verbindungen weder er selbst noch sonst irgend jemand ahnte. Erst *M i t s c h e r l i c h* erkannte durch die Darstellung des Benzols aus Benzoesäure die nahen Beziehungen dieser beiden Verbindungen zueinander, *A. W. H o f m a n n* lehrte mit seinem Schüler *M a n s f i e l d* die Gewinnung des Benzols aus Steinkohlenteer, *Z i n n* zeigte den Weg von Benzol über Nitrobenzol zum Anilin, und *K e k u l é* erleichterte durch seine Konstitutionstheorie ungezählte weitere Erfolge. Alle die genannten Fortschritte erlebte *F a r a d a y* noch, gewiß mit freudiger Anteilnahme. Mit berechtigtem Entdeckerstolz überreichte er *A. W. H o f m a n n* bei dessen Abschied von London 1865 ein Glasröhrchen mit einer kleinen Probe des ersten Benzols, wohl als Zeichen seiner besonderen Anerkennung der Verdienste *H o f m a n n* um die weitere Erkenntnis der aromatischen Verbindungen. Dieses jetzt 100 Jahre alte historische Präparat wird noch heute in der Sammlung des Berliner Universitäts-Laboratoriums aufbewahrt zum Andenken an den ausgezeichneten Forscher *F a r a d a y*, der es dargestellt hat.

[A. 101.]

<sup>6)</sup> *G r à b e*, Gesch. d. organ. Chemie, S. 44.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 4. Öfen, Heizung, Feuerung.

**Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz).**  
Elektrisch geheizter Federglühofen mit einem den Heizraum durchsetzenden, hitzebeständigen Transportband für das Glühgut, 1. dad. gek., daß die elektrischen Heizkörper nicht nur oberhalb, sondern auch unterhalb dieses Transportbandes angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die stab- oder rohrförmigen Heizkörper oberhalb des Transportbandes in seiner Bewegungsrichtung, unterhalb desselben parallel zu seiner Achsenrichtung angeordnet sind. — Durch diese Einrichtung wird die Heizwirkung ganz erheblich erhöht. Zeichn. (D. R. P. 413 929, Kl. 18 c, vom 5. 8. 1924, ausg. 25. 5. 1925.)

dn.

**Düsseldorf-Ratinger Röhrenkesselfabrik vorm. Dürr & Co., Ratingen.** Unterwindwanderrost mit einer oder mehreren zwischen der oberen und der unteren Rostbahn liegenden Windkammern, 1. dad. gek., daß die Windkammer durch zwei Querwände unterteilt ist, die unabhängig voneinander in der Längsrichtung des Rostes verschiebbar sind. — 2. dad. gek., daß die verschiebbaren Querwände auf Fahrgestellen ruhen. — 3. dad. gek., daß die Windkammer aus zwei teleskopartig ineinander und unabhängig voneinander verschiebbaren Teilen mit je einer Endquerwand besteht. — Dadurch wird erreicht, daß der mit Unterwind versehene Brennbahnteil sowohl seiner Länge wie auch seiner Lage nach geändert werden kann. Zeichn. (D. R. P. 414 441, Kl. 24 f, vom 25. 4. 1924, ausg. 3. 6. 1925.)

dn.