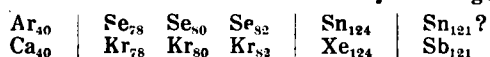


Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzelatomgewicht“, soweit bisher festgestellt
84	Po	Polonium . .	—	Polonium (Radium F) Aktinium C' . . . . . Thorium C' . . . . . Radium C' . . . . . Aktinium A . . . . . Thorium A . . . . . Radium A . . . . .	Po(RaF) AcC' ThC' RaC' AcA ThA RaA	210 (210) 212 214 (214) 216 218
85	—	—	—	—	—	—
86	Em	Emanation .	222	Aktinium-Emanation Thorium-Emanation . Radium-Emanation .	AcEm ThEm RaEm	(218) 220 222 <sup>13)</sup>
87	—	—	—	—	—	—
88	Ra	Radium . . .	226,0	Aktinium X . . . . . Thorium X . . . . . Radium . . . . . Mesothorium 1 . . . .	AcX ThX Ra MsTh <sub>1</sub>	(222) 224 226,0 228
89	Ac	Aktinium . .	—	Aktinium . . . . . Mesothorium 2 . . . .	Ac MsTh <sub>2</sub>	(226) 228
90	Th	Thorium . .	232,1	Radioaktinium . . . . Radiothorium . . . . . Ionium . . . . . Uran Y . . . . . Uran X <sub>1</sub> . . . . .	RaAc RaTh Io UY UX <sub>1</sub>	(226) 228 230 <sup>14)</sup> (230) 234
91	Pa	Protaktinium	—	Protaktinium . . . . . Uran X <sub>2</sub> . . . . . Uran Z . . . . .	Pa UX <sub>2</sub> UZ	(230) 234 234
92	U	Uran . . . .	238,2	Uran II . . . . . Uran I . . . . .	UII UI	234 238

Durch die neuen, oben mitgeteilten Befunde am Calcium, Selen, Zinn und Xenon wurden nun auch bei den gewöhnlichen chemischen Elementen sogenannte „isobare Atomarten“ nachgewiesen. Isobare Atomarten sind solche, die bei verschiedener Ordnungszahl, also verschiedenen chemischen Eigenschaften gleiches Atomgewicht besitzen.

Unter den radioaktiven Atomarten sind solche Isobaren seit langem bekannt. Sie kommen überall da vor, wo ein Radioelement sich durch Emission eines  $\beta$ -Strahls in ein Zerfallsprodukt mit einer um 1 Einheit höheren Ordnungszahl bei gleichbleibendem Atomgewicht umwandelt.

Als isobare inaktive Atomarten sind also jetzt festgestellt:



Die einzige Veränderung bei den radioaktiven Atomarten besteht in der Aufnahme des neuen Protaktinium-Isotops Uran Z, dessen Eigenschaften und Stellung zu den übrigen Radioelementen eindeutig aufgeklärt wurden<sup>15)</sup>.

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung am 1. Januar 1923.

M. Bodenstein, O. Hahn,  
O. Hönlischmid (Vors.), R. J. Meyer.  
[A. 70.]

## Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der synthetischen Süßstoffe und verwandten Verbindungen im Jahre 1922.

Von WALTHER HERZOG, Wien.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der „Vereinigten Chemischen Fabriken“, Wien XXI.

(Eingeg. 16./2. 1923.)

Auch das vorliegende Berichtsjahr ist, was das Saccharingebiet anlangt, als produktiv zu bezeichnen. Den meisten Raum beanspruchen allerdings die mehr oder minder glücklichen Versuche einer Verwertung

<sup>13)</sup> Der Wert wurde durch direkte Dichtebestimmung innerhalb der Versuchsfehler bestätigt.

<sup>14)</sup> Der Wert wurde durch experimentelle Atomgewichtsbestimmung eines Ionium-Thorium-Gemisches gestützt.

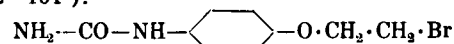
<sup>15)</sup> O. Hahn, B. 54, 1131 [1921]; Ph. Ch. 103, 461 [1923].

der abfallenden Nebenprodukte der Saccharinfabrikation, vornehmlich des p-Toluolsulfoclorids und seiner Derivate.

Daß das auf relativ engere Grenzen beschränkte Dulcin schlechter abgeschnitten hat als sein erfolgreicher Konkurrent, ist nicht verwunderlich.

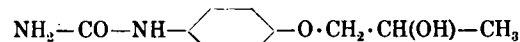
### I. Dulcin.

In einer „Untersuchungen über die Geschmacksveränderung des Süßstoffes Dulcin (p-Phenetolcarbamid) infolge chemischer Eingriffe bzw. über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffes“ betitelt Arbeit versucht C. Speckan<sup>1)</sup> vergeblich durch Derivierung des Dulcins zu neuen wertvollen Süßstoffen zu gelangen. Von den neuen Abkömmlingen zeigt nur das  $\beta$ -Brom-p-Phenetolcarbamid (Schmelzp. 162–164°):



aus p-Oxyphenylharnstoff und Äthylenbromid in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natrium-Alkoholat erhalten, noch einen stark süßen, dem Dulcin aber nachstehenden Geschmack.

Einen schwach süßlichen Geschmack weist noch das  $\beta$ -Oxypropyl-p-Oxyphenylcarbamid (p-Ureidophenoxy-Oxypropyläther), Schmelzp. 176°, auf:

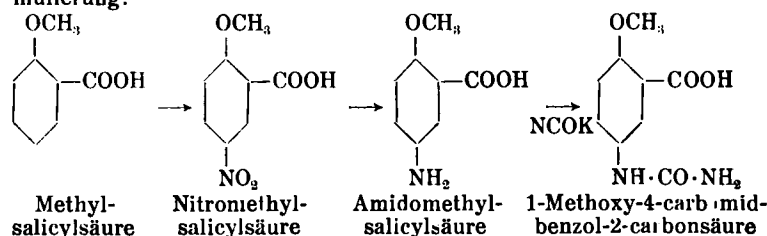


Der Ersatz der Äthoxygruppe des Dulcins durch andere Substituenten führt aber ausnahmslos zur völligen Austilgung seines süßen Geschmackes.

„Abkömmlinge des Dulcins“ stellen Robert Behrend und Paul Herrmann<sup>2a)</sup> zu dem Zwecke her, um den Einfluß der erfolgten Abwandlung auf die Süßkraft des Dulcins festzustellen.

Von diesen neu dargestellten Verbindungen erwiesen sich aber nur die Natriumsalze der 1-Methoxy-4-carbamidbenzol-2-carbonsäure oder 1-Äthoxy-4-carbamidbenzol-2-carbonsäure von schwach süßlichem Geschmack.

Die Synthese dieser Verbindungen ergibt sich aus folgender Formulierung:



Der Ersatz der Carbamidgruppe in den angeführten Verbindungen durch die Thiocarbamidgruppe sowie des Benzolkernes im Dulcin durch den Naphthalinkern ist aber mit völligem Verlust des süßen Geschmackes verbunden.

Eine mikrochemische Reaktion des Dulcins<sup>3)</sup>, der offenbar die Reaktion von Thoms und Nettesheimer<sup>3)</sup> zugrunde liegt, beschreiben G. Denigès und E. Tourron. Löst man nämlich einige Kriställchen Dulcin in einem Tropfen Salpetersäure (1,39) und verdünnt mit Wasser, so fallen orange- bis ziegelrote Kristalle des p-Äthoxynitrophenylharnstoffes aus, die sich unter dem Mikroskop durch ihre harnsäureähnliche Struktur auszeichnen. Mit verdünnter Salpetersäure erhält man dieselbe Verbindung ohne intermediäre Lösung.

### II. Saccharin und Derivate.

Im Hinblick auf das schlechte Ergebnis der elektrochemischen Oxydation von o-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung nach D. R. P. 85491 von Heyden, Radebeul, wobei Saccharin nur in Spuren entstehen soll, haben Fr. Fichter und H. Löwe<sup>4)</sup> die elektrochemische Synthese des Saccharins auch in anderen Medien versucht. Während nun die elektrochemische Oxydation in schwefelsaurer Lösung gleichfalls zu sehr schlechten Ergebnissen führte, lieferte die Oxydation im ammoniakalischen Milieu schon eine Saccharinausbeute von 43,7%.

Beim Arbeiten in Sodalösung (2n) wurde nun unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (12 Volt, 2 Ampère, anodische Stromdichte 0,04 Ampère pro Quadratzentimeter, kräftiges Rühren, Platinanode und Bleikathode) nach dem Ansäuern des Elektrolyten fast chemisch reines Saccharin in einer Ausbeute von über 75% der Theorie erhalten. Dieses Verfahren, das auch in bicarbonatalkalischer Lösung und in Gegenwart von Katalysatoren, wie Mangan-, Cer- oder Bleisalzen oder

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 32, 83–107.

<sup>2a)</sup> Ann. 429, 163–174.

<sup>3)</sup> C. r. d. l'Acad. des Sciences 173, 1184–86.

<sup>4)</sup> Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 30, 227–50.

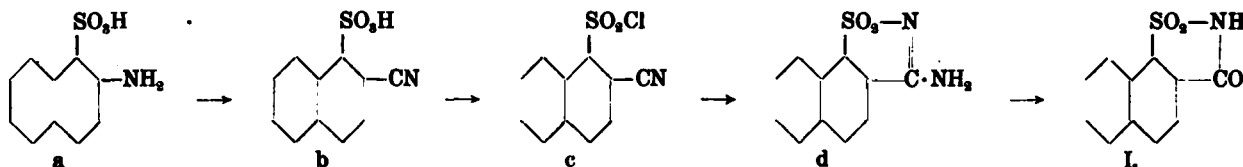
<sup>5)</sup> Helv. Chim. Acta 5, 60–69.

von Ammoniak geübt werden kann, hat dann Löwe unter Patentschutz gestellt<sup>5)</sup>.

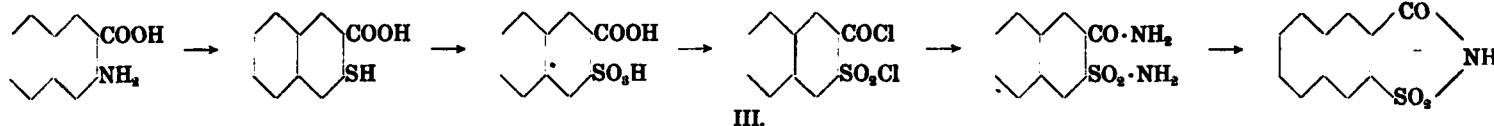
Das D.R.P. 339920 der Société Chimique des Usines du Rhône betreffend die Darstellung von Saccharin durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit einer Chrom-Schwefelsäure-Mischung von mehr als 35% Schwefelsäure wird durch ein Zusatzpatent<sup>6)</sup> ergänzt. Es sollen nämlich beinahe theoretische Ausbeuten an Saccharin (bezogen auf Amid) erhalten werden, wenn man dem Oxydationsgemisch Verbindungen des Eisens, Chroms oder Mangans oder diese Metalle selbst zufügt; als besonders geeignet soll sich das Chromsulfat erwiesen haben, welches man in Form der bei diesem Verfahren abfallenden schwefelsauren Chromlauge nach Ergänzung auf den erforderlichen Prozentgehalt an Schwefelsäure verwenden kann. Es soll so gelingen, mehr als vier Fünftel des disponiblen Sauerstoffes der Chromsäure nutzbar zu machen.

Ein eigenartiger Gedanke liegt dem „Verfahren zur Darstellung von Benzoessäuresulfimid“ von J. Kreidl<sup>7)</sup> zugrunde. Bei der in der Technik üblichen Methode der Oxydation des o-Toluolsulfamids in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird nämlich aus dem Permanganat Alkali frei, das schon bei geringer Überschreitung der vorgeschriebenen Temperatur eine teilweise Aufspaltung des gebildeten Saccharins zu o-Sulfaminobenzoessäure bewirkt, wodurch die Ausbeute an Süßstoff eine erhebliche Minderung erfahren kann. Dieser Gefahr trugen schon die ältesten Oxydationspatente dadurch Rechnung, daß sie das freiwerdende Alkali dauernd abstopfen<sup>8)</sup>. Nach dem neuen Oxydationsverfahren wird dieser Übelstand dadurch behoben, daß das entbundene Alkali zur Lösung einer neuen Menge des o-Toluolsulfamids verwendet wird. Ganz abgesehen davon, daß man hierdurch eine bedeutende Ersparnis an teurem Alkali erzielt, hat man es in der Hand, zu Beginn der Oxydation eine beliebig kleine Teilmenge der zu oxydierenden Charge von o-Amid gelöst in der äquivalenten Menge Alkali einzusetzen, wodurch die Menge des entstehenden Alkalis dermaßen herabgesetzt werden kann, daß die Gefahr einer Verseifung des Saccharins auf ein Mindestmaß eingeschränkt erscheint. Man kann nun unter Verwendung immer derselben kleinen Teilmenge die ganze Charge aufoxydieren, wobei das Verhältnis Alkali zu Saccharin mit fortschreitender Operation sich immer günstiger gestaltet.

In einer „Vorläufigen Mitteilung über gechlorte Saccharine“<sup>9)</sup> beschreibt J. H. Gerver die Darstellung des 5- und 6-Chlorsaccharins.



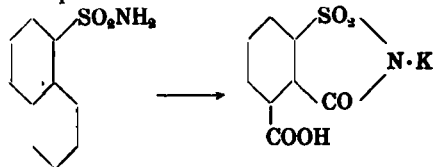
Auf einem ähnlichen Wege wurden II und IV gewonnen.



Alle diese vier isomeren Naphtho-Saccharine haben ausgesprochen bitteren Geschmack, ebenso deren Alkalisalze. Aus diesem Verhalten der Imide I—III zieht Kaufmann den Schluß, daß die Verwendung kondensierter Ring-systeme auch bei sonst weitgehender chemischer Analogie zu durchaus unerwarteten Geschmackswirkungen führen kann. Leichter verständlich ist diese Abweichung beim peri-Imid, weil in diesem an Stelle des möglicherweise „dulcigenen“ Thiazolkomplexes (Fünfring) der sechsgliedrige Thiazinring getreten ist.

Theodor Zincke hat in Gemeinschaft mit G. Greune<sup>12)</sup> seine Arbeiten „Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure“ fortgesetzt.

Bei der Oxydation von α-Naphthalinsulfamid in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat unterhalb 80° erhält man das saure Kaliumsalz der Sulfimidphthalsäure:



<sup>5)</sup> Deutsch. Anmeld. 54509; Schweiz. P. 94223; Engl. P. 174913 u. Franz. P. 545451.

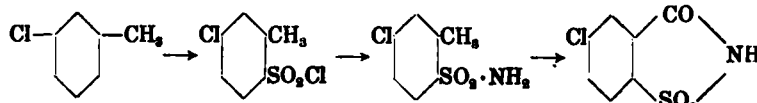
<sup>6)</sup> D.R.P. 347140; Engl. P. 165438; Schweiz. P. 96184.

<sup>7)</sup> Deutsch. Anmeld. 74910. D.R.P. 369372.

<sup>8)</sup> D.R.P. 35211 von Fahberg.

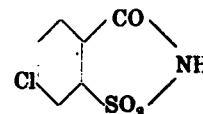
<sup>9)</sup> Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam 30, 236—37 [1921].

Ersteres wird erhalten durch Sulfochlorierung von m-Chlortoluol (mit Chlorsulfonsäure und Phosphorpentachlorid), Amidierung des Sulfochlorids und nachfolgende Oxydation mit Kaliumpermanganat, gemäß den Formelbildern:



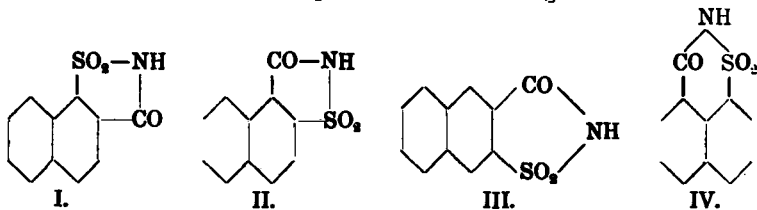
Das 5-Chlorsaccharin soll einen anfangs süßen, später aber bitteren Geschmack aufweisen.

Weiter hat Gerver das bereits von William Davies<sup>10)</sup> näher beschriebene 6-Chlorsaccharin:

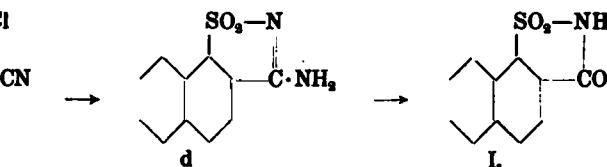


auf demselben Wege wie der genannte englische Forscher neuerdings hergestellt (Chlorierung von o-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid, Amidierung des Sulfochlorids, Oxydation). Während aber Davies den Schmelzpunkt des 6-Chlorsaccharins mit 210—212° angibt, soll er nach Gerver bei 175° liegen. Diese bedeutende Differenz spricht dafür, daß einer der beiden Autoren nicht die reine Verbindung in Händen gehabt hat.

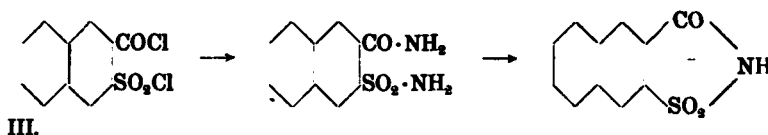
Eine sehr interessante Arbeit: „Über isomere Naphthoesäuresulfimide. Ein Beitrag zur Theorie dulcigener Gruppen“ verdanken wir H. P. Kaufmann in Gemeinschaft mit H. Zobel<sup>11)</sup>. Die Autoren haben die vier isomeren Naphtho-Saccharine dargestellt:



Die Synthese von I führte nach D.R.P. 48583 über folgende Zwischenstufen:



Die Synthese von III ergibt sich aus folgendem Schema:

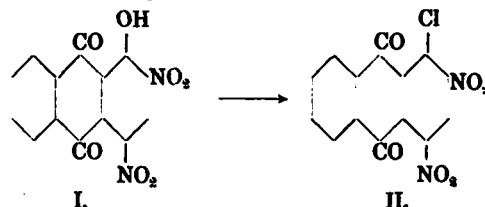


Das Salz geht, mit wenig konzentrierter Schwefelsäure behandelt, in die freie Säure, die bereits bekannte Saccharin-Carbonsäure über. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde der Nachweis erbracht, daß die Sulfimidgruppe wesentlich stärker sauer ist als die Carboxylgruppe.

### III. Nebenprodukteverwertung.

#### 1. Industrie der Zwischenprodukte und Teerfarbstoffe.

Nach Fritz Ullmann<sup>13)</sup> wirkt p-Toluolsulfochlorid auf 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon (I) in Gegenwart von säurebindendem Kaliumcarbonat unter Bildung von 1-Chlor-2,4-Dinitroanthrachinon (II) ein.



Läßt man dagegen das 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Diäthylanilin als Säurebindungsmittel reagieren, so entsteht 1,2-Dichlor-4-Nitroanthrachinon (IV).

<sup>10)</sup> Journ. Chem. Soc. London 119, 853—75, 876—87.

<sup>11)</sup> Ber. 55, 1499 [1922].

<sup>12)</sup> Ann. 427 [1922], S. 221—55.

<sup>13)</sup> D.R.P. 332853.



## 3. Gerbstoffe.

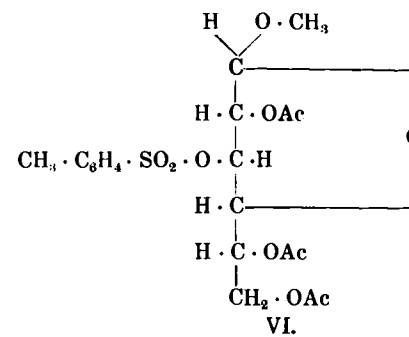
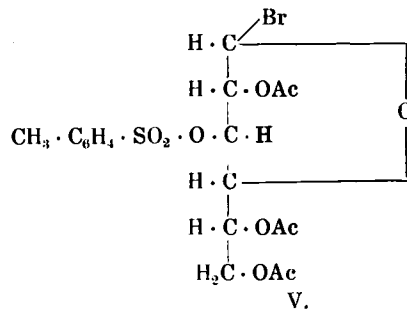
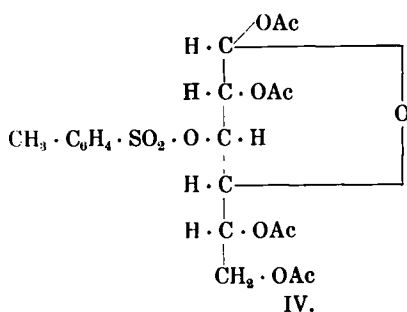
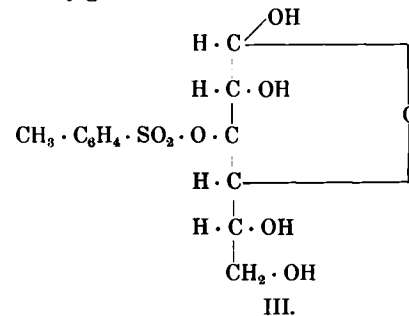
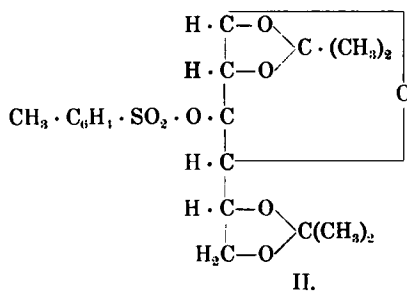
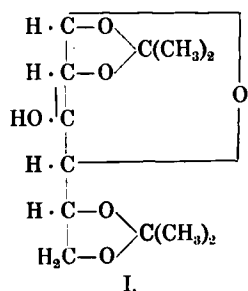
In Anlehnung an die Arbeitsweise von Melamid beschreibt O. Beyer<sup>26)</sup> die Gewinnung von sogenannten „Estergerbstoffen“ aus der Sulfitablauge, indem er auf deren alkalische Lösung p-Toluolsulfochlorid einwirken läßt; dadurch gelangt er zu esterartigen Kondensationsprodukten mit der an sich schon schwach gerbend wirkenden Ligninsulfosäure. Diese „Estergerbstoffe“ sollen bei richtigem Säuregehalt und in zweckmäßiger Weise angewandt, ein gutes, festes Leder von etwas hellerer Farbe als mit natürlichem Gerbstoff erzeugtes liefern. Man soll daher vorteilhaft Gemische dieser „Estergerbstoffe“ mit den natürlichen in Anwendung bringen.

In dem „Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Sulfosäuren“ der B. A. S. F.<sup>27)</sup> wird die Gewinnung eines stark wirkenden Gerbstoffes aus der bereits mehrfach erwähnten p-Toluolsulfosäure beschrieben; man leitet durch diese unter Erhitzen auf 170° so lange Luft, bis die zunächst auftretenden unlöslichen Produkte verschwunden, und die entstehenden Stoffe (wie deren Alkalisalze) sehr leicht wasserlöslich geworden sind. Von Interesse erscheint auch die Beobachtung, daß Farbstoffe wie Alizarin, Alizarin-

blau und Martiusgelb beim Vermischen mit diesen Alkalisalzen wasserlöslich werden.

## 4. Zucker- und Glucosidchemie.

In einer Arbeit über die „Synthesen gemischt acylierter Halogenzucker“<sup>28)</sup> beschreibt K. Freudenberg in Gemeinschaft mit O. Ivers einen neuen Weg, um über diese acylierten Halogenzucker zu teilweise acylierten Glucosiden zu gelangen. Die Synthese führt über eine gemischt acylierte Acetobromglucose. Zur Einführung eines stabilen Säurerestes dient das p-Toluolsulfochlorid. Die Diacetonglucose I (Karrer) gibt mit konzentrierter Kalilauge (oder Pyridin) und p-Toluolsulfochlorid die bitter schmeckende Diacetontoluolsulfoglucose II. Von dieser spaltet verdünnte wässrige Schwefelsäure vorerst die Acetonreste ab, unter Bildung der gleichfalls bitter schmeckenden 3-Toluolsulfoglucose III. Bei längerem Stehen derselben mit Essigsäureanhydrid und Pyridin resultiert die kristallinische Tetraacetylglucose IV, welche mit Bromwasserstoff-Eisessig die Triacetylglucose V liefert. Aus diesem Bromid gewinnt man durch Schütteln mit Silbercarbonat in Methylalkohol das Triacetylglucosid VI:



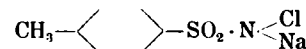
## IV. Medizinisches.

Einen wertvollen „Beitrag zum Studium der Wirkung des zur Stützung von Speisen verwendeten Saccharins“ liefert Ed. Bonjeau<sup>29)</sup>. Er hatte die Wirkung von reinem Saccharin und von Tabletten geprüft auf die Lebensfähigkeit von Fischen im Vergleich mit der Wirkung von Zucker und schwachen organischen Säuren, auf die Keimfähigkeit von Weizenkörnern, Hafer, Kresse, im Vergleich mit der Wirkung von Zucker, auf die Fermentkraft der Hefe (alkoholische Gärung) und der Essig- und Milchsäurebakterien, weiter auf die Verdauungsfermente und auf Ptyalin verglichen mit der Wirkung von schwachen organischen Säuren, auf das Pankreatin (in bezug auf die Peptonisierung von Albuminen), auf das Pepsin (in bezug auf die Peptonisierung von Albuminen) und schließlich die bakterizide und antiseptische Wirkung des Saccharins verglichen mit der Wirkung der p-Sulfaminobenzoesäure. In Ausdehnung seiner Versuche auf Mensch und Hund kommt Bonjeau zu dem Ergebnis, daß die bisher aufgetauchten Widersprüche nur zurückzuführen seien auf den Säurecharakter des reinen Saccharins und daß bei Verwendung von Saccharin-Natrium (Tabletten) niemals schädliche Wirkungen beobachtet werden konnten.

Über einen „Fall von Saccharinvergiftung“ infolge übermäßigen Genusses von Saccharin berichtet Pankraz Heilmann<sup>30)</sup>. Ein neun-jähriger Knabe war nach Einnahme von 14 g löslichem Saccharin von deliriumähnlichen Zuständen, verbunden mit Urticaria, befallen worden. Diese Erscheinungen gingen aber bald wieder zurück. Daß der Genuß einer etwa 200 Stück der handelsüblichen Tabletten entsprechenden Saccharinmenge Übelkeiten im Gefolge hat, kann nicht wundernehmen!

„Über die antipyretische Wirkung des Dulcins“ hat E. W. Taschenberg<sup>31)</sup> Untersuchungen angestellt, welche ergaben, daß Dulcin auch in Mengen, welche die üblichen Dosen überschreiten (0,3–0,5 g), keine ins Gewicht fallende antipyretische Wirkung ausübt.

Das schon im letzten Fortschrittsbericht erwähnte Chloramin, das Natriumsalz des p-Toluolsulfonchloramids:



das sich als Antiseptikum bereits einzubürgern beginnt, wird nun unter dem Namen „Mianin“ auch von der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co.<sup>32)</sup>, in den Handel gebracht. Die Verbindung enthält 25,2% wirksames Chlor und gelangt in Tabletten von 0,5–1 g und als „Mianinpuder“ mit 5% wirksamer Substanz — besonders bei nässenden Wunden und Fußschweiß sich eignend — in den Handel. Wegen seiner stark desinfizierenden Wirkung soll es nicht nur in der Human-, sondern auch in der Veterinärmedizin Verwendung finden.

## V. Physiologisches.

In das Gebiet der Physiologie greift ein „Verfahren zur Darstellung stark wirkender Süßstoffe“ der J. D. Riedel A.-G.<sup>33)</sup> über, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Saccharin und Dulcin in solchen Mengenverhältnissen miteinander mischt, daß die Mischung von gleicher oder größerer Süßkraft ist, als die dem Gewichte der Mischung entsprechende Menge Saccharin. Die Möglichkeit, solche Wirkung zu erzielen, beruht auf der Existenz sogenannter „ausgezeichneter Gemische“ oder „Süßstoffpaarlinge“, auf die bereits im letzten Fortschrittsbericht<sup>34)</sup> hingewiesen wurde. So erreicht man durch Lösen von 150 mg Saccharin oder 460 mg Dulcin im Liter die Süßigkeit einer 5% igen Zuckerlösung. Dasselbe Ziel soll man mit

<sup>26)</sup> Schweiz. Chem. Ztg. 1922, 572.

<sup>27)</sup> D.R.P. 349727. Siehe auch Schweiz. P. 87896 u. 87896.

<sup>28)</sup> Ber. 55, 929 [1922].

<sup>29)</sup> Revue d'Hygiène 44, 50.

<sup>30)</sup> Münch. med. Wochenschr. 69, 968.

<sup>31)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 48, 695 [1922].

<sup>32)</sup> Siehe E. O. Rasser, Chem. Ztg. 1103–1104 [1922].

<sup>33)</sup> Deutsche Anmeldung R 51,761.

<sup>34)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 35, 136 [1921].

einem Gemisch von je 55 mg Saccharin und Dulcin, also in Summa mit 110 mg Süßstoffgemisch erreichen. Durch Auflösung von 535 mg Saccharin oder 1430 mg Dulcin im Liter erreicht man die Süßigkeit einer 10 % igen Zuckerlösung. Dieselbe Wirkung soll mit einem Gemisch von 280 mg Saccharin und 120 mg Dulcin, also im ganzen mit 400 mg Süßstoffgemisch erzielt werden.

Die physiologische „Messung der Süßkraft künstlicher Süßstoffe“ beschreibt Richard Pauli<sup>35)</sup> ausführlich in einer, in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführten Arbeit. Sein nunmehr in der Psychotechnik angewandtes Verfahren wird so geübt, daß mit einer als Standardlösung dienenden 2 % igen Zuckerlösung neun Saccharinlösungen verglichen werden, deren schwächste 8 mg Süßstoff enthält, wogegen die folgende immer um je 9 mg Saccharin mehr enthält als die unmittelbar vorangehende, so daß die letzte Lösung eine Konzentration von 80 mg pro Liter aufweist. Nun wird von einer großen Reihe von Versuchspersonen jede der Vergleichslösungen zweimal unter Umkehrung der Reihenfolge mit der Standardlösung verglichen. Die Lösungen werden gleichmäßig für alle Beobachter nach dem Kommando des Versuchsleiters gekostet, so daß auf diese Weise alle konstanten und variablen Beobachtungsfehler tunlichst ausgeschaltet erscheinen. Die Versuchsergebnisse werden dann nach den Regeln der experimentellen Psychologie ausgewertet. Die Methode soll sehr zufriedenstellende Resultate ergeben.

Auch in den Veröffentlichungen des vergangenen Jahres finden sich, wie vornehmlich aus der schönen Arbeit von Kaufmann hervorgeht, bemerkenswerte Ansätze zur Entschleierung des Zusammenhangs zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution. Freilich ist unsere Erkenntnis auch diesmal dem ersehnten Ziele kaum merklich näher gekommen. Die Auffindung und Charakterisierung „dulcigener Gruppen“ bleibt daher weiterhin Neuland für künftige Forschungstätigkeit.

[A. 42.]

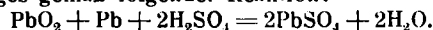
## Der Schwefelsäureverbrauch im Bleiakkumulator.

Von H. CASSEL und F. TÖDT.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20./2. 1923.)

Nach den klassischen Untersuchungen von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup> besteht der chemische Vorgang im Bleiakkumulator bei der Ladung in der Elektrolyse von Bleisulfat und bei der Entladung in der Umkehrung dieses Vorganges gemäß folgender Reaktion:



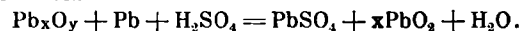
Diese Annahme wird im allgemeinen durch das chemische und thermodynamische Verhalten des Bleiakkumulators gestützt.

Wie Dolezalek<sup>2)</sup> überzeugend nachgewiesen hat, ist der Temperaturkoeffizient der E. M. K. des Bleiakkumulators in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Wärmetönung der Sulfatbildung berechenbar, und ferner die Abhängigkeit der E. M. K. von der Säurekonzentration derart, wie es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik unter Voraussetzung eines Säureverbrauchs von zwei Molen verlangt.

Hiernach verschwinden also bei der Entladung zwei Mole Schwefelsäure, und es entstehen zwei Mole Wasser. Diese Forderung der Theorie schien durch die älteren Arbeiten von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup>, Aron<sup>3)</sup>, W. Kohlrausch und Heim<sup>4)</sup> und von Liebenow<sup>5)</sup> bestätigt. Alle diese Ergebnisse beruhten auf mehr oder weniger genauer Messung der Dichteänderung der Schwefelsäure. Dagegen fanden Schenek und Farbacky<sup>6)</sup> durch Titration 1,36–1,5 Mole, Pfaff<sup>7)</sup> auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen 1,4–1,8 Mole und neuerdings Smith<sup>8)</sup> 1,7–1,8 Mole Schwefelsäureverbrauch.

Der Umstand, daß von den verschiedensten Autoren ein mit der Sulfattheorie unvereinbarer, zu kleiner Säureumsatz ermittelt wurde, veranlaßte Fery<sup>9–12)</sup> zu weiteren Untersuchungen über die chemischen Vorgänge im Bleiakkumulator. Er gelangte zu der Überzeugung, daß die bisher durchweg anerkannte Meinung unhaltbar sei, und ent-

wickelte eine neue Theorie des Bleiakkumulators, nach welcher die folgende im einzelnen noch unbestimmte Reaktion elektromotorisch wirksam sein soll.



Hierbei erscheint Bleisuperoxyd als intermediäres Entladungsprodukt einer noch höheren Oxydationsstufe des Bleis, während nur die halbe Menge Wasser gebildet wird.

Eine eingehende Prüfung dieser Behauptung, welche voraussetzen muß, daß ein Element der vierten Gruppe des periodischen Systems fünfwertig auftreten kann, nahmen Mac Innes, Adler und Joubert<sup>13)</sup> in Angriff. Sie kontrollierten nochmals den Säureverbrauch durch sehr genaue Messungen mit dem Pyknometer. Dabei kamen in der Tat nur 1,34 bis 1,79 Mole heraus, also Werte, die der älteren Theorie, aber auch der von Fery widersprechen. Außerdem nahmen sie eine neue analytische Untersuchung der Plattensubstanz vor. Das Ergebnis derselben sprach zugunsten der älteren Auffassung.

Zur Klarstellung dieser Widersprüche wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Um die Änderung des Prozentgehaltes der Akkumulatorsäure mit möglicher Bequemlichkeit und doch ohne Verzicht auf äußerste Genauigkeit feststellen zu können, wurde von uns das Rayleighsche Flüssigkeitsinterferometer in der Ausführung der Firma Zeiß benutzt.

Der Zusammenhang zwischen der Änderung des Prozentgehaltes der Lösung  $\Delta p$  und dem Säureverbrauch bei der Entnahme von 2·96,540 Coulombs ergibt sich aus der Formel

$$\frac{S}{W} = \frac{S_0 - x}{W_0 + x}.$$

Hierbei bedeutet  $S_0$  oder  $S$  die Anzahl Mole Säure,  $W_0$  oder  $W$  die Anzahl Mole Wasser, die in der Lösung bei Beginn und am Ende der Entladung enthalten sind.  $x$  bedeutet die Anzahl Mole Säure, die bei der Entladung verbraucht oder die Anzahl Mole Wasser, die bei der Entladung gebildet werden. Es wird also vorausgesetzt, daß bei der Betätigung des Bleiakkumulators ebensoviel Mole Säure verschwinden, wie Mole Wasser entstehen. Diese Annahme ist für jede Reaktion zutreffend, bei welcher kein Hydratwasser gefunden wird. Sie gilt also sowohl für die Doppelsulfattheorie, als auch für die von Fery und Mac Innes<sup>9–12)</sup> angenommenen Reaktionen. Wird dem Bleiakkumulator eine Strommenge entnommen, welche im Kupfercoulometer  $m$ g Mole zur Abscheidung bringt, so ist in vorstehender Formel  $x$  noch mit dem Faktor  $m$  zu multiplizieren. Bezeichnet  $M$  das Gewicht der verwandten Menge Lösung in g,  $s$  und  $w$  die Molekulargewichte der Schwefelsäure und des Wassers,  $p$  den Prozentgehalt der Lösung, so gelten die Beziehungen:

$$\frac{S}{W} = \frac{p - \Delta p}{100 - p + \Delta p} \frac{w}{s},$$

$$S_0 = \frac{M \cdot p}{100 \cdot s}, \quad W_0 = \frac{M(100 - p)}{100 \cdot w}.$$

Daher ergibt sich für  $x$  der Ausdruck:

$$x = \frac{M}{m} \frac{\Delta p}{(100 - p + \Delta p)s + (p - \Delta p)w}.$$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Partialfehler bei den Einzelbeobachtungen war der größtmögliche Resultatfehler bei unseren Beobachtungen auf  $\pm 4\%$  abzuschätzen. Diese Genauigkeit mußte vollauf genügen, darüber zu entscheiden, welcher Wert der Anzahl  $x$  verbrauchter Säuremole zukommt.

Es lag die Vermutung nahe, daß bei den früheren Beobachtungen besondere Komplikationen der Versuchsbedingungen durch die Benutzung von Großoberflächenplatten verursacht waren.

Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, die durch die schwammige Beschaffenheit der technischen Akkumulatorplatten bedingt sein konnten, nahmen wir unsere Versuche zunächst an glatten Bleiplatten vor. Jedoch erwies sich die Kapazität derselben als so gering, daß die von ihnen gelieferte Elektrizitätsmenge nicht genügte, um eine mit dem Interferometer hinreichend genau meßbare Konzentrationsänderung zu erhalten. Es war daher notwendig, weitere Versuche mit Großoberflächenplatten anzustellen.

Hierzu dienten zwei Platten von 10 Ampèrestunden Kapazität, Größe  $9 \times 14$ , die uns in freundlicher Weise von der Akkumulatorenfabrik Gottfried Hagen zur Verfügung gestellt wurden.

Um genauen Aufschluß über die Bedingungen zu erhalten, welche den Säureverbrauch bestimmen, schien es unerlässlich, den Vorgang im Bleiakkumulator außer durch Prüfung des Faradayschen Gesetzes auch durch Potentialmessungen zu verfolgen.

Die E. M. K. wurde nach der Kompensationsmethode auf  $\frac{1}{10000}$  Volt gemessen. Das Ergebnis war folgendes: Beobachtet man den sich von einer Ladung oder Entladung erholenden Akkumulator, so bemerkt man

<sup>13)</sup> Transactions of the American-Electrochemical Society 37, 641 [1920].

<sup>35)</sup> Biochem. Ztschr. 125, 97.

<sup>1)</sup> Die chemische Theorie der sekundären Batterie nach Planté und Faure.

<sup>2)</sup> Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators, S. 15/16 u. 31/33.

<sup>3)</sup> Elektrot.-chn. Ztschr. 1883, S. 58 u. 100.

<sup>4)</sup> Elektrotechn. Ztschr. 1889, S. 327.

<sup>5)</sup> Inaugural-Dissertation, S. 25. Göttingen 1905.

<sup>6)</sup> Dingers Polytechn. Journal 3, 47 [1903].

<sup>7)</sup> Centr. f. Akk., II, 73 f. [1901].

<sup>8)</sup> Massachusetts Institute of Technology.

<sup>9)</sup> Lumière Electr. 34, 305 [1916].

<sup>10)</sup> Journal de Physique 1916, 621.

<sup>11)</sup> J. Am. Chem. Soc. 39, 2110 [1917].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. Chim. de France 25, 223 [1919].