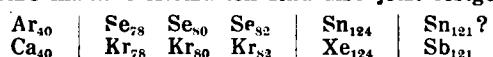


Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzelatomgewicht“, soweit bisher festgestellt
84	Po	Polonium . . .		Polonium (Radium F) Aktinium C' Thorium C' Radium C' Aktinium A Thorium A Radium A	Po(RaF) Ac C' Th C' Ra C' Ac A Th A Ra A	210 (210) 212 214 (214) 216 218
85	—	—	—	Aktinium-Emanation Thorium-Emanation Radium-Emanation	Ac Em Th Em Ra Em	(218) 220 222 ¹³⁾
86	Em	Emanation . . .	222	Aktinium X Thorium X Radium Mesothorium I	Ac X Th X Ra Ms Th ₁	(222) 224 226,0 228
87	—	—	—	Aktinium Mesothorium 2	Ac Ms Th ₂	(226) 228
88	Ra	Radium	226,0	Radioaktinium Radiothorium Inium Uran Y Uran X ₁	Ra Ac Ra Th Io UY UX ₁	(226) 228 230 ¹⁴⁾ (230) 234
89	Ac	Aktinium		Protaktinium Uran X ₂ Uran Z	Pa UX ₂ UZ	(230) 234 234
90	Th	Thorium	232,1	Uran II Uran I	UII UI	234 238
91	Pa	Protaktinium				
92	U	Uran	238,2			

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 β -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 wurden¹⁵⁾.

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

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Höngschmid (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 Saccharin gebiet anlangt, als produktiv zu bezeichnen. Den meisten Raum beanspruchen allerdings die mehr oder minder glücklichen Versuche einer Verwertung

¹³⁾ Der Wert wurde durch direkte Dichtebestimmung innerhalb der Versuchsfehler bestätigt.

¹⁴⁾ Der Wert wurde durch experimentelle Atomgewichtsbestimmung eines Ionium-Thorium-Gemisches gestützt.

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

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

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

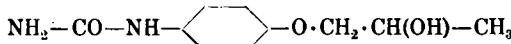
I. Dulcin.

In einer „Untersuchungen über die Geschmacksveränderung des Süßstoffes Dulcin (p-Phenetolcarbamid) infolge chemischer Eingriffe bzw. über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffes“ betitelten Arbeit versucht C. Speckan¹⁾ vergeblich durch Derivierung des Dulcins zu neuen wertvollen Süßstoffen zu gelangen. Von den neuen Abkömmlingen zeigt nur das β -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 β -Oxypropyl-p-Oxyphenylcarbamid (p-Ureidophenoxyl-Oxypropyläther), Schmelzp. 176°, auf:

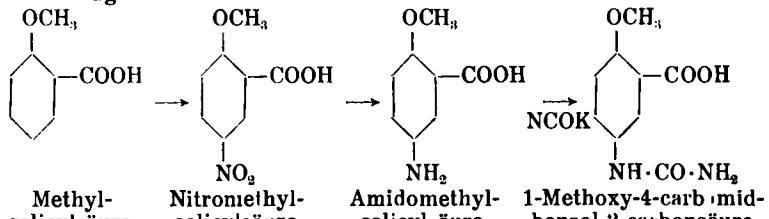


Der Ersatz der Äthoxygruppe des Dulcins durch andere Substituenten führt aber ausnahmslos zur völligen Austilgung seines süßen Geschmackes.

„Abkömmlinge des Dulcins“ stellen Robert Behrend und Paul Herrmann^{1a)} 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 Dulcins²⁾, der offenbar die Reaktion von Thoms und Nettesheimer³⁾ 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. Löwe⁴⁾ 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 (2 n) 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

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 32, 83–107.

^{1a)} Ann. 429, 163–174.

²⁾ C. r. d. Acad. des Sciences 173, 1184–86.

³⁾ Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 30, 227–50.

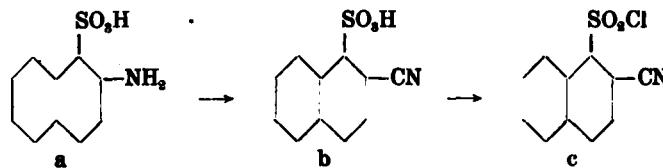
⁴⁾ Helv. Chim. Acta 5, 60–69.

von Ammoniak gefügt werden kann, hat dann Löwe unter Patent-schutz gestellt⁹⁾.

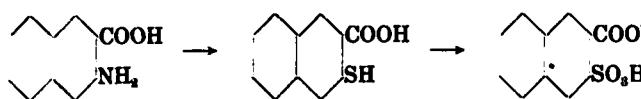
Das D.R.P. 339920 der Société Chimique des Usines du Rhône betreffend die Darstellung von Saccharin durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit einer Chrom-Schwefelsäure-Mischung von mehr als 35% Schwefelsäure wird durch ein Zusatzpatent¹⁰⁾ ergänzt. Es sollen nämlich beinahe theoretische Ausbeuten an Saccharin (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 Benzoesäuresulfimid“ von J. Kreidl¹¹⁾ 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-Sulfaminobenzoesäure bewirkt, wodurch die Ausbeute an Sulfostoff eine erhebliche Minderung erfahren kann. Dieser Gefahr trugen schon die ältesten Oxydationspatente dadurch Rechnung, daß sie das freiwerdende Alkali dauernd abstumpfen¹²⁾. 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 Teilmengen die ganze Charge aufoxidieren, wobei das Verhältnis Alkali zu Saccharin mit fortschreitender Operation sich immer günstiger gestaltet.

In einer „Vorläufigen Mitteilung über gechlortre Saccharine“¹³⁾ beschreibt J. H. Gerver die Darstellung des 5- und 6-Chlorsaccharins.



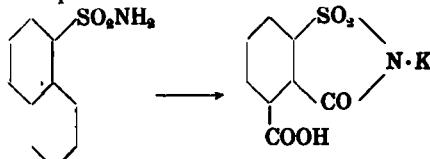
Auf einem ähnlichen Wege wurden II und IV gewonnen.



Alle diese vier isomeren Naphtho-Saccharine haben ausgesprochen bitteren Geschmack, ebenso deren Alkalialze. Aus diesem Verhalten der Imide I—III zieht Kaufmann den Schluß, daß die Verwendung kondensierter Ringe-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. Greune¹⁴⁾ seine Arbeiten „Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure“ fortgesetzt.

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



⁹⁾ Deutsch. Anmeld. 54509; Schweiz. P. 94223; Engl. P. 174913 u. Franz. P. 545451.

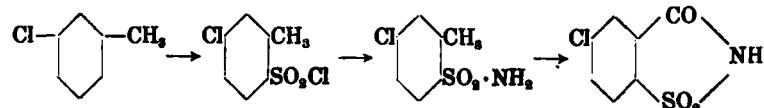
¹⁰⁾ D.R.P. 347140; Engl. P. 165438; Schweiz. P. 96184.

¹¹⁾ Deutsch. Anmeld. 74910. D.R.P. 369372.

¹²⁾ D.R.P. 35211 von Fahlberg.

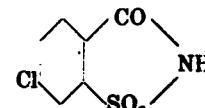
¹³⁾ Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam 30, 236—37 [1921].

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



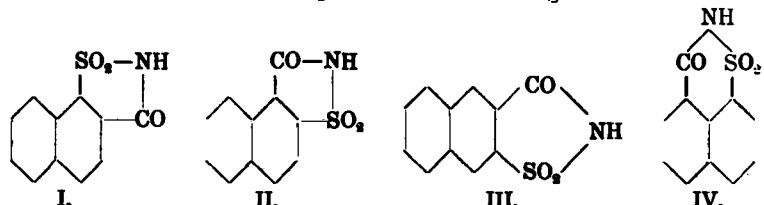
Das 5-Chlorsaccharin soll einen anfangs süßen, später aber bitteren Geschmack aufweisen.

Weiter hat Gerver das bereits von William Davies¹⁵⁾ näher beschriebene 6-Chlorsaccharin:

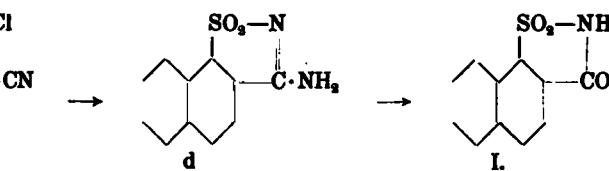


auf demselben Wege wie der genannte englische Forscher neuerdings hergestellt (Chlorierung von o-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid, Amidierung des Sulfochlorids, Oxydation). Während aber Davies den Schmelzpunkt des 6-Chlorsaccharins mit 210—212° angibt, soll er nach Gerver bei 175°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

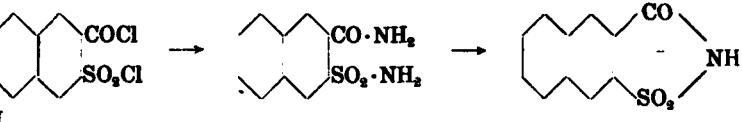
Eine sehr interessante Arbeit: „Über isomere Naphthoësäuresulfimide. Ein Beitrag zur Theorie dulcigener Gruppen“ verdanken wir H. P. Kaufmann in Gemeinschaft mit H. Zobel¹⁶⁾. Die Autoren haben die vier isomeren Naphtho-Saccharine dargestellt:



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



Die Synthese von III ergibt sich aus folgendem Schema:

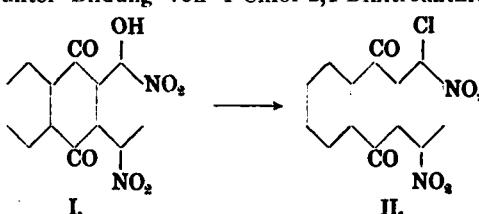


Das Salz geht, mit wenig konzentrierter Schwefelsäure behandelt, in die freie Säure, die bereits bekannte Saccharin-Carbonsäure über. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde der Nachweis erbracht, daß die Sulfimidgruppe wesentlich stärker sauer ist als die Carboxylgruppe.

III. Nebenprodukteverwertung.

1. Industrie der Zwischenprodukte und Teerfarbstoffe.

Nach Fritz Ullmann¹⁷⁾ 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.



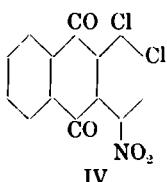
Läßt man dagegen das 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Diäthylanilin als Säurebindungsmitittel reagieren, so entsteht 1,2-Dichlor-4-Nitroanthrachinon (IV).

¹⁰⁾ Journ. Chem. Soc. London 119, 853—75, 876—87.

¹¹⁾ Ber. 55, 1499 [1922].

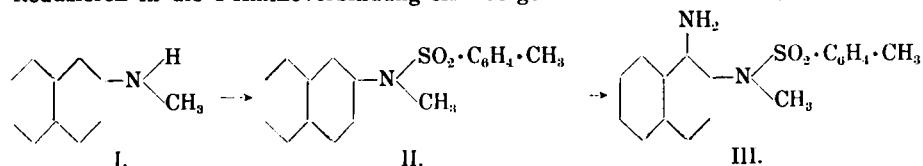
¹²⁾ Ann. 427 [1922], S. 221—55.

¹³⁾ D.R.P. 332853.



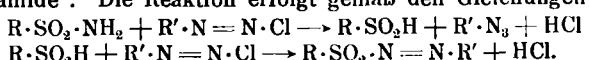
„Neue Anthrachinonküpenfarbstoffe“¹⁴⁾ gewinnt H. Truttwin durch Einwirkung von Toluolsulfochlorid in Nitrobenzollösung auf α - oder β -Aminoanthrachinon und auf Indigo.

„Eine neue Gruppe von Naphthalinzwischenprodukten für die Darstellung von Azo- und Disazofarbstoffen“ beschreibt Gilbert T. Morgan und Hugh Gilmour¹⁵⁾. Aus Methyl- β -Naphthylamin (I) wird durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid das Toluol-p-Sulfonylmethyl- β -Naphthylamin II gewonnen, welches durch Nitrieren und Reduzieren in die 1-Aminoverbindung III übergeht:

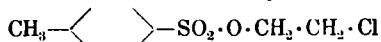


Dieses Amin dient als Komponente zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Neuartige Verbindungen von Typus der Diazosulfone gewinnen Pavitra Kumar Dutt, Hugh Robinson Whitehead und Arthur Wormall¹⁶⁾ durch „Einwirkung von Diazoniumsalzen auf aromatische Sulfonamide“. Die Reaktion erfolgt gemäß den Gleichungen:



Zur „Einführung der Chloräthylgruppe in Phenole, Alkohole und Aminoverbindungen“ bedienen sich George Roger Clemo und William Henry Perkin jun.¹⁷⁾ mit Vorteil des p-Toluolsulfochlorids in dem sie den durch Kochen des letzteren mit Äthylenchlorhydrin erhaltenen p-Toluolsulfosäure- β -Chloräthylester:

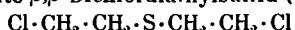


auf Phenol, Kresole, Naphthole, Benzylalkohol, Anilin und Methylanilin einwirken lassen, wobei meist in guter Ausbeute die entsprechenden β -Chloräthylabkömmlinge entstehen, z. B. der Phenyl- β -Chloräthylester:

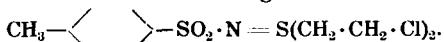


Das p-Toluolsulfochlorid erweist sich auf Grund dieser Reaktionsfähigkeit zur Charakterisierung von primären und sekundären sowie zur Bestimmung von primären, sekundären und tertiären Aminen in Mischungen als besonders geeignet.

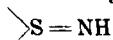
In einer Arbeit, betitelt: „Die Sulfylimine, eine neue Klasse organischer, vierwertiger Schwefelverbindungen“ studieren Frederick George Mann und William Jackson Pope¹⁸⁾ die Einwirkung von Alkylsulfiden auf das aus p-Toluolsulfanid und Natriumhypochlorit erhältliche Chloramin T. So geht beispielsweise das in der Kampfsgasliteratur wohl bekannte β,β -Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuzkämpfstoff):



mit dem Chloramin T eine Verbindung ein:

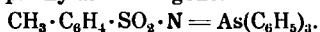


Die Verfasser geben diesen Verbindungen, welche die Gruppe



enthalten, den Namen „Sulfylimine“, weshalb die zuletzt angeführte Verbindung als β,β' -Dichlordiäthylsulfin-p-Toluolsulfonylimin anzusprechen ist.

Von Interesse erscheint schließlich noch die Verbindung, welche Chloramin T mit Triphenylarsin eingeht:



Bei der Hydrolyse werden diese Verbindungen meist unter Bildung von p-Toluolsulfonamid aufgespalten.

Ein Verfahren zur Gewinnung wertvoller Ausgangsprodukte für die Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen wurde der British Dyestuffs Corporation in Gemeinschaft mit Arthur George Green und Douglas Arthur Clibbens¹⁹⁾ geschützt. Dieses „Verfahren zur Darstellung der Chlorsubstitutionsprodukte der Toluol-p-Sulfosäure“ wird beispielweise so geübt, daß man in die wässrige

¹⁴⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 35, 702 [1922].

¹⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 3—7.

¹⁶⁾ Journ. Chem. Soc. London 119, S. 2088—94.

¹⁷⁾ Journ. Chem. Soc. London 121, S. 642—49.

¹⁸⁾ Journ. Chem. Soc. London 121, S. 1052—55.

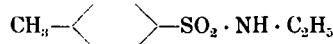
¹⁹⁾ Engl. P. 169 025.

Lösung des Natriumsalzes dieser bei der Hydrolyse des p-Toluolsulfochlorids entstehenden Säure in der Kälte Chlor bis zur vorgeschriebenen Acidität einleitet. Die sich zunächst ergebende kristallinische Ausscheidung besteht aus vorwiegend 2,5,6-Trichlor-1-methylbenzol-4-sulfosäure mit einer kleinen Beimengung von 2,4,5-Trichlor-1-methylbenzol, welche mit Äther oder Wasserdampf leicht entfernt werden kann. Das zum halben Volumen eingegangene Filtrat gibt einen geringfügigen Niederschlag von Di- und Trichlorverbindungen. Beim Eindampfen der von diesem letzteren befreiten Flüssigkeit zur Trockne erhält man das Natriumsalz der 2,5-Dichlor-1-methylbenzol-4-sulfosäure in nahezu reinem Zustand. Chloriert man bei erhöhter Temperatur, so erhält man mehr an 2,4,5-Trichlor-1-methylbenzol. Diese chlorierten Sulfosäure und die aus ihnen durch Hydrolyse gewonnenen Chlortoluole geben durch Oxydation in die wertvollen substituierten Benzaldehyde über.

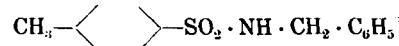
Die Verwendung derselben Toluolsulfosäure zur Kondensation von Phenol mit Phthalsäureanhydrid zu Phenolphthalein wird durch ein Verfahren der Monsanto Chemical Works²⁰⁾ geschützt. Es soll hierdurch im Gegensatz zur Verwendung der üblichen Kondensationsmittel die Bildung harziger Verunreinigungen und von durch Orthokondensation (Fluoran) entstehenden Nebenprodukten stark zurückgedrängt werden.

In ähnlicher Weise bediente sich Hortense van Risseghem^{20a)} der wasserentziehenden Wirkung der p-Toluolsulfosäure zur Darstellung des 3-Methylpentens-3: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CH_3$ aus dem Methyldiäthylcarbinol: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) - CH_2 \cdot CH_3$.

Ein „Verfahren zur Darstellung von monosubstituierten Sulfosäureamiden“ beschreiben die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.²¹⁾. So wird beispielsweise die Darstellung des p-Toluolsulfosäure-N-äthylamids:



angegeben, durch Erhitzen des p-Toluolsulfonamids mit Natriumäthylsulfat und Natriumcarbonat auf 170—200°, sowie die Gewinnung des p-Toluolsulfosäure-N-benzylamids:



durch gelindes Sieden von Benzylchlorid mit p-Toluolsulfamid in Gegenwart von Natrium- oder Calciumcarbonat. Diese Verbindungen eignen sich, wie aus nachfolgendem Kapitel hervorgeht, zur Darstellung von synthetischen Harzen.

2. Harzindustrie.

Ein „Verfahren zur Darstellung von Harzprodukten“, darin bestehend, daß man Arylsulfamide oder deren N-Monoalkyl-Substitutionsprodukte mit Formaldehyd, ohne oder mit Zusatz von Kondensationsmitteln, bei höherer Temperatur behandelt, haben sich die höchsten Farbwerke²²⁾ schützen lassen. So erhält man aus p-Toluolsulfamid oder dem oben beschriebenen p-Toluolsulfäthylamid durch Kondensation mit Formaldehyd weiche, bis springharte, farblose, in Alkohol und vielen anderen Lösungsmitteln leicht lösliche Harze von neutraler Beschaffenheit. Bei Verwendung von Gemischen von o- und p-Toluolsulfamid ergeben sich naturgemäß Harze von niedrigerem Erstarrungspunkt.

Eine weitere Verwendung des rohen p-Toluolsulfochlorids ist in dem „Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Körpers“ von M. Melamid²³⁾ vorgesehen. Durch Umsetzung des Natriumsalzes der Harzsäure mit p-Toluolsulfochlorid wird ein in seinem Verhalten dem Kolophonium durchaus ähnliches, nur höher schmelzendes, licht- und luftbeständiges, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösliches Harz gewonnen, das auch seiner Löslichkeit in Leinöl wegen, zur Herstellung von Öllacken sich eignet. In dem entsprechenden Deutschen Reichspatent wird der Anspruch auch auf die Salze der Humus- und Lignocerinsäure ausgedehnt.

Weiter beschreibt Melamid²⁴⁾ eine Verbesserung des von ihm seinerzeit durch Veresterung des Kondensationsproduktes von technischem Kresol und Formaldehyd mit p-Toluolsulfochlorid erhaltenen Harzes²⁵⁾, wonach man dieses im Vakuum auf etwas über 100° erhitzt. Das so behandelte Produkt verhält sich wie ein Naturharz, besitzt einen höheren Schmelzpunkt und ist härter und durchsichtiger als das ursprüngliche Harz.

²⁰⁾ Engl. P. 157 030.

^{20a)} Bull. Soc. Chim. Belgique 31, 213—22.

²¹⁾ D.R.P. 346 810.

²²⁾ D.R.P. 359 676.

²³⁾ Schweiz. P. 91 567. D.R.P. 346 699, Norweg. P. 32 166.

²⁴⁾ Schweiz. P. 91 871. Siehe auch Schweiz. P. 93 282 u. 93 283.

²⁵⁾ Engl. P. 137 291.

3. Gerbstoffe.

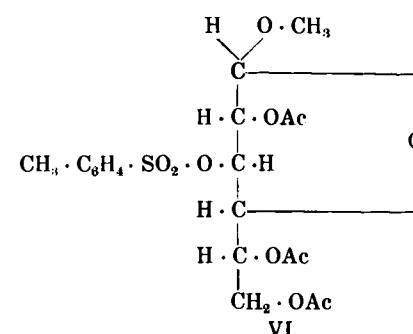
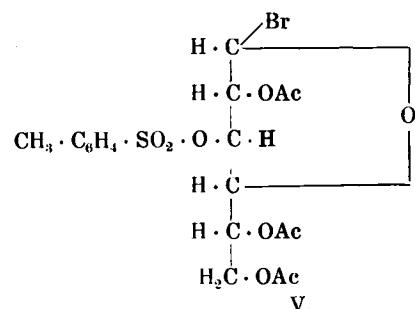
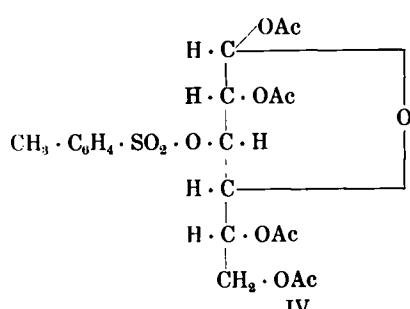
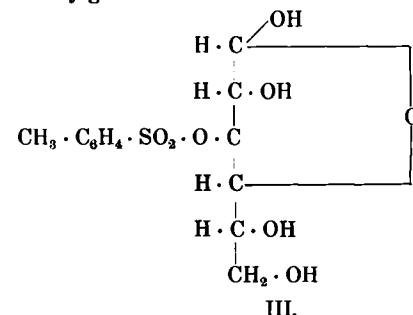
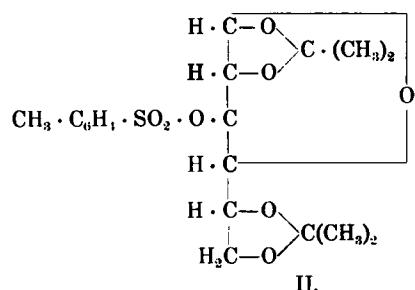
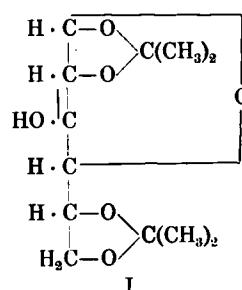
In Anlehnung an die Arbeitsweise von Melamid beschreibt O. Beyer²⁶⁾ die Gewinnung von sogenannten „Estergerbstoffen“ aus der Sulfitablaue, indem er auf deren alkalische Lösung p-Toluolsulfochlorid einwirken läßt; dadurch gelangt er zu esterartigen Kondensationsprodukten mit der an sich schon schwach 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.²⁷⁾ 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 Alkalosalze) sehr leicht wasserlöslich geworden sind. Von Interesse erscheint auch die Beobachtung, daß Farbstoffe wie Alizarin, Alizarin-

blau und Martiusgelb beim Vermischen mit diesen Alkalosalzen wasserlöslich werden.

4. Zucker- und Glucosidchemie.

In einer Arbeit über die „Synthesen gemischt acylierter Halogenzucker“²⁸⁾ 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 acyierte 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 Diacetotoluolsulfoglucose II. Von dieser spaltet verdünnte wässrige Schwefelsäure vorerst die Acetonreste ab, unter Bildung der gleichfalls bitter schmeckenden 3-Toluolsulfoglucose III. Bei längrem Stehen derselben mit Essigsäureanhydrid und Pyridin resultiert die kristallinische Tetraacetyltoluolsulfoglucose IV, welche mit Bromwasserstoff-Eisessig die Triacetyltoluolsulfobromoglucose V liefert. Aus diesem Bromid gewinnt man durch Schütteln mit Silbercarbonat in Methylalkohol das Triacetyltoluolsulfomethylglucosid VI:



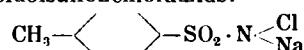
IV. Medizinisches.

Einen wertvollen „Beitrag zum Studium der Wirkung des zur Stützung von Speisen verwendeten Saccharins“ liefert Ed. Bonjeau²⁹⁾. 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 Ergebnisse, 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 könnten.

Über einen „Fall von Saccharinvergiftung“ infolge übermäßigen Genusses von Saccharin berichtet Pankraz Heilmann³⁰⁾. Ein neunjähriger 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. Taschenberg³¹⁾ 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 ausübe.

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



das sich als Antiseptikum bereits einzubürgern beginnt, wird nun unter dem Namen „Mianin“ auch von der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co.³²⁾, 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 nassen 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.³³⁾ 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 „ausgezeichnetner Gemische“ oder „Süßstoffpaarlinge“, auf die bereits im letzten Fortschrittsbericht³⁴⁾ hingewiesen wurde. So erreicht man durch Lösen von 150 mg Saccharin oder 480 mg Dulcin im Liter die Süßigkeit einer 5%igen Zuckerlösung. Dasselbe Ziel soll man mit

²⁶⁾ Schweiz. Chem. Ztg. 1922, 572.

²⁷⁾ D.R.P. 349727. Siehe auch Schweiz. P. 87895 u. 87896.

²⁸⁾ Ber. 55, 929 [1922].

²⁹⁾ Revue d'Hygiène 44, 50.

³⁰⁾ Münch. med. Wochenschr. 69, 968.

³¹⁾ Deutsche med. Wochenschr. 48, 695 [1922].

³²⁾ Siehe E. O. Rasser, Chem. Ztg. 1103—1104 [1922].

³³⁾ Deutsche Anmeldung R 51,761.

³⁴⁾ 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 Pauli³⁵⁾ 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.

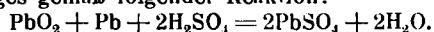
Auch in den Veröffentlichungen des vergangenen Jahres finden sich, wie vornehmlich aus der schönen Arbeit von Kaufmann hervorgeht, bemerkenswerte Ansätze zur Entschleierung des Zusammenhangs zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution. Freilich ist unsere Erkenntnis auch diesmal dem ersehnten Ziele kaum merklich näher gekommen. Die Auffindung und Charakterisierung „dulciger Gruppen“ bleibt daher weiterhin Neuland für künftige Forschertätigkeit. [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 Tribe¹⁾ 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 Dolezalek²⁾ 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.

Hierach 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 Tribe¹⁾, Aron³⁾, W. Kohlrausch und Heim⁴⁾ und von Liebenow⁵⁾ bestätigt. Alle diese Ergebnisse beruhten auf mehr oder weniger genauer Messung der Dichteänderung der Schwefelsäure. Dagegen fanden Schenek und Farbacky⁶⁾ durch Titration 1,36–1,5 Mole, Pfaff⁷⁾ auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen 1,4–1,8 Mole und neuerdings Smith⁸⁾ 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^{9–12)} zu weiteren Untersuchungen über die chemischen Vorgänge im Bleiakkumulator. Er gelangte zu der Überzeugung, daß die bisher durchweg anerkannte Meinung unhaltbar sei, und ent-

³⁵⁾ Biochem. Ztschr. 125, 97.

¹⁾ Die chemische Theorie der sekundären Batterie nach Planté und Faure.

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

³⁾ Elektrot.-chn. Ztschr. 1883, S. 58 u. 100,

⁴⁾ Elektrotechn. Ztschr. 1889, S. 327

⁵⁾ Inaugural-Dissertation, S. 25. Göttingen 1905.

⁶⁾ Dinglers Polytechn. Journal 3, 47 [1903].

⁷⁾ Centr. f. Akk., II, 73f. [1901].

⁸⁾ Massachusetts Institute of Technology.

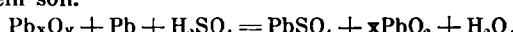
⁹⁾ Lumière Electr. 34, 305 [1916].

¹⁰⁾ Journal de Physique 1916, 621.

¹¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 39, 2110 [1917].

¹²⁾ Bull. Soc. Chim. de France 25, 223 [1919].

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 Joubert¹³⁾ 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 Klärstellung dieser Widersprüche wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Um die Änderung des Prozentgehaltes der Akkumulatorsäure mit möglichster 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 Prozentgehalts der Lösung Δp 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^{8–12)} angenommenen Reaktionen. Wird dem Bleiakkumulator eine Strommenge entnommen, welche im Kupfercouloimeter mg 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:

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

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Parialfehler 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 könnten, 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 × 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 $1/10000$ Volt gemessen. Das Ergebnis war folgendes: Beobachtet man den sich von einer Ladung oder Entladung erholenden Akkumulator, so bemerkt man

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