

gleich. Man kann sogar sagen, daß die Schwelöle III und IV heller als die übrigen sind. Auffallend ist der relativ große Abstand zum Heideöl, dessen spezifisches Gewicht, Flammpunkt und Viscosität von unseren eigenen Schwelölen nicht erreicht werden. Fast gleich ist bei allen der Asphaltgehalt, die Menge der aliphatisch ungesättigten Körper und die Angreifbarkeit durch Salpetersäure.

Unsere Schwelöle zeigen vereinzelt recht deutlich die wechselnde Schutzwirkung der einzelnen Gasströme in der Qualität und Beschaffenheit der Öle. Alle bewirken ein Steigen der Viscosität und der Ausbeute an schmierfähigen Ölen. Die Menge der aromatisch ungesättigten Verbindungen nimmt stark ab, während eine Differenz der aliphatisch ungesättigten Stoffe nur bei den Schwelölen III und IV zutage tritt.

Besonders bemerkenswert ist die Sonderstellung, die der Wasserstoffschwelung zukommt. Hier finden wir einen auffallend niedrigen Flammpunkt und eine erhöhte Benzinausbeute, wodurch auf der anderen Seite eine geringe Einbuße an schmierfähigen Ölen bedingt wird. Auch erreicht hier der Schwefelgehalt wieder eine erhebliche Höhe (bedingt durch die geringere Abspaltung von Schwefelwasserstoff). Man hat den Eindruck, es könnte durch den Wasserstoff eine partielle Absättigung von ungesättigten Bindungen stattgefunden haben. Diese Annahme erklärt dann auch das starke Fallen der Viscosität und der aliphatisch ungesättigten Anteile.

Zieht man endlich einen Vergleich zwischen Extraktöl und dem Schwelöl, so kommen die mit dem Schwelvorgang verknüpften Veränderungen des Öls sehr gut zum Ausdruck. Es ist auch keine Konstante nur annähernd gleich geblieben. Während man vorher ein hoch viscoses Öl hat, das sich nur unter großen Verlusten destillieren läßt, sind die Schwelöle ohne sonderlich große Einbuße, fraktionierbar. Wichtig ist jedoch, daß der so stark ungesättigte Charakter des Extraktöls durch die Schwelung erheblich gemildert wird, welchen fördernden Einfluß die Gaszufuhr dabei hatte, ist bereits oben erwähnt. Gleichzeitig verschwindet der gesamte Asphaltgehalt, den man wohl mit Recht im Schwelrückstand sucht.

Zusammenfassung.

1. Ein Versuch der Ölgewinnung aus der Heider Ölkreide durch Auflösung der Kreide in Salzsäure hatte keinen Erfolg.
2. Durch Extraktion mit Benzol wurde ein schweres, schwarzes Öl gewonnen, das hoch viscos war und einen stark ungesättigten Charakter zeigte (80 %).
3. Der Vergleich mit einem Sickeröl aus Heide ergab, daß beide sehr ähnlich, aber nicht identisch sind.
4. Durch die verschiedenen Schwelversuche wurden einander ähnliche Schwelöle gewonnen, die grüne Farbe mit rotbrauner Fluoreszenz besaßen. Die Ausbeute beträgt bis 89 % des in der Kreide vorhandenen Öls. Der Rest bleibt als schwarzer Rückstand mit der Kreide im Schwelofen oder wird als Gas abgespalten.
5. Auf Grund der Schwelversuche erscheint es nicht möglich, die Kreide „weiß“ zu schwelen.
6. Die Schwelungen im Gas oder Wasserdampfstrom bewirken ein Zurückgehen der Gasabspaltung. In den Gasen herrschen schwere Kohlenwasserstoffe und Methan vor. Auch die Abspaltung von Schwefelwasserstoff wird durch die Zusätze stark zurückgedrängt.

7. Die Schwelöle enthalten nur etwa 50–60 % ungesättigte Anteile und sind nicht sehr viscos. Ihre fraktionierten Destillationen ergaben:

| | |
|--------------------|----------|
| Benzine | 2–6 % |
| Leucht- und Gasöle | 45–50 % |
| Schmieröle | 45–50 %. |

Ihr Asphaltgehalt sinkt auf unter 0,3 %.
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[A. 21C.]

Über die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids (Saccharin).

Von K. TÄUFEL und J. NATON.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für
Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 27. Okt. 1925.)

Nach Untersuchungen von C. Fahlberg, J. Remsen, A. List, R. Barge¹⁾ u. a. erleidet das o-Benzoesäuresulfinid beim Erhitzen in stark saurer Lösung eine Hydrolyse, die über o-Sulfaminbenzoesäure zur Bildung von saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium führt. Diese Umsetzung wurde seinerzeit von C. Fahlberg und R. Barge²⁾ zur Darstellung des sauren o-sulfobenzoesauren Ammoniums benutzt. Anders verläuft die Verseifung des Saccharins in stark alkalischer Lösung. Es entstehen dabei als Endprodukte die entsprechenden Salze der o-Sulfaminbenzoesäure. Beim Erhitzen wässriger Lösungen des Saccharins mit Ammoniak, kohlensauren Alkalien oder den Oxyden der alkalischen Erden dagegen tritt keine Hydrolyse ein; beim Eindampfen scheiden sich die entsprechenden Salze des Sulfinides ab. Der Reaktionsmechanismus dieser Hydrolysierungsvorgänge ist noch nicht aufgeklärt; diesbezügliche Untersuchungen sind in Angriff genommen.

Im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins bei der Süßung von Lebensmitteln sowie zur Feststellung seiner zweckmäßigsten Anwendungsform schien es wünschenswert, sein Verhalten in rein wässriger oder schwach saurer Lösung beim Erhitzen näher kennen zu lernen. Die Prüfung dieser Frage wurde, wie nachstehend beschrieben, nach drei verschiedenen Verfahren ausgeführt. Dabei ergab sich, daß das o-Benzoesäuresulfinid, eine verhältnismäßig starke Säure ($K = 2,5 \cdot 10^{-2}$)³⁾, beim Erhitzen seiner wässrigen Lösungen eine von der Erhitzungszeit und -Temperatur abhängige Hydrolyse erleidet, die zur Bildung von saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium führt. Das o-Benzoesäuresulfinid-Natrium wird unter den gleichen Versuchsbedingungen erheblich langsamer zu Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat umgesetzt, wobei, wie zu erwarten ist, ein Zusatz von Säure die Hydrolyse entsprechend beschleunigt. Die lebensmittelchemische Bedeutung dieser Vorgänge liegt darin, daß mit der Aufspaltung des für das Saccharin charakteristischen Thiazolringes der süße Geschmack verschwindet; die Hydrolyseprodukte schmecken nicht süß. Wie die folgenden Versuche jedoch zeigen, ist die Hydrolyse beim zweistündigen Erhitzen wässriger Saccharinlösungen auf 100° nicht, bzw. eben merklich, so daß im allgemeinen unter den Bedingungen der kühlen Zubereitung gesüßter Lebensmittel der mögliche Rückgang in der Stärke des süßen Ge-

¹⁾ B. 12, 469 [1879]; 21, 242 [1888]; 22, 754 [1889].

²⁾ loc. cit.

³⁾ I. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren. 2. Auflage, Berlin 1923, Seite 214; siehe auch Recueil 44, 629 [1925].

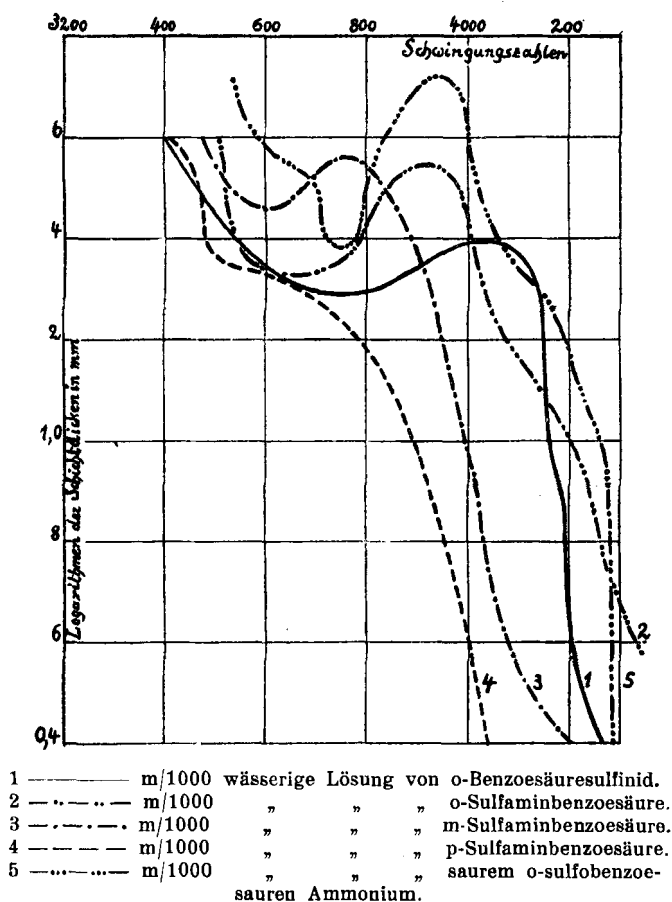
schmackes nur wenig oder nicht merklich in Erscheinung treten dürfte.

Beschreibung der Versuche.

1. Optische Untersuchungen über die Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfonid⁴⁾.

Die Frage nach dem Verhalten des o-Benzoesäuresulfonids im gelösten Zustand beim Erhitzen läuft darauf hinaus, die Konstitution dieser Lösungen vor und nach dem Erhitzen zu ermitteln. Treten dabei chemisch-konstitutive Veränderungen ein, die meist mit optischen Effekten verbunden sind, so ist die Möglichkeit der Aufklärung dieser Vorgänge durch Heranziehung optischer Untersuchungsmethoden gegeben. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde das auf dem Prinzip der spezifischen Lichtabsorption der Stoffe beruhende Verfahren der Spektroskopie benutzt, und zwar beschränken sich die Untersuchungen auf den ultravioletten Teil des Spektrums, da die zu betrachtenden Verbindungen im kurzwelligen Lichte absorbieren.

Fig. 1.



Die Durchführung und Auswertung solcher Versuche setzt die Kenntnis der Absorptionsspektren des o-Benzoesäuresulfonids sowie seiner Hydrolyseprodukte voraus. Diese wurden nach der von Hartly-Baly⁵⁾ angegebenen Methode der Ultraviolettspektrographie aufgenommen. Das Beersche Gesetz erwies sich bei den in Frage kommenden Konzentrationen als gültig. In Fig. 1 sind die Schwingungskurven von o-Benzoesäure-

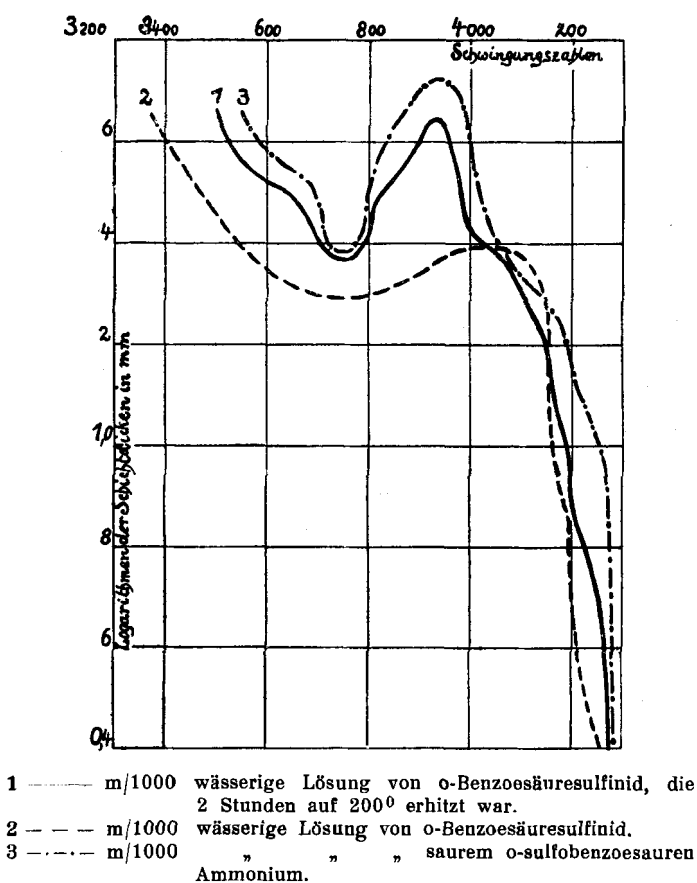
⁴⁾ Über diese Untersuchungen wurde auf der 88. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924, berichtet; vgl. die Referate: K. Täufel, Z. ang. Ch. 37, 807 [1924]; Chem. Ztg. 48, 766 [1924].

⁵⁾ Vgl. H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911. Verlag S. Hirzel.

sulfonid, von o-, m-, p-Sulfaminbenzoesäure⁶⁾ sowie von saurem o-sulfobenzoesäures Ammonium zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß die p-Sulfaminbenzoesäure nahezu lineare, die andern Stoffe aber charakteristische selektive Absorption zeigen. Im weiteren Verlaufe wurde nun eine $\frac{1}{1000}$ molare wässrige Lösung von o-Benzoesäuresulfonid 2 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Die nach dem Erkalten aufgenommene Schwingungskurve ist in Fig. 2 gezeichnet. Sie unterscheidet sich wesentlich von der des nicht erhitzten Süßstoffes. Das Maximum der Absorption liegt zwar wieder bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3750$, die Persistenz des Bandes aber, das im ganzen verengert und nach größeren Schichtdicken verschoben ist, hat sich beträchtlich vergrößert. Die Absorptionskurve ähnelt sehr derjenigen des sauren o-sulfobenzoesäures Ammoniums. Der süße Geschmack der erhitzten Lösung war wesentlich abgeschwächt; aus der Reaktionsflüssigkeit konnte das saure o-sulfobenzoesäure Ammonium rein abgeschieden werden.

Um einen Überblick über die Abhängigkeit dieser Umsetzung von der Temperatur zu gewinnen, wurden

Fig. 2.

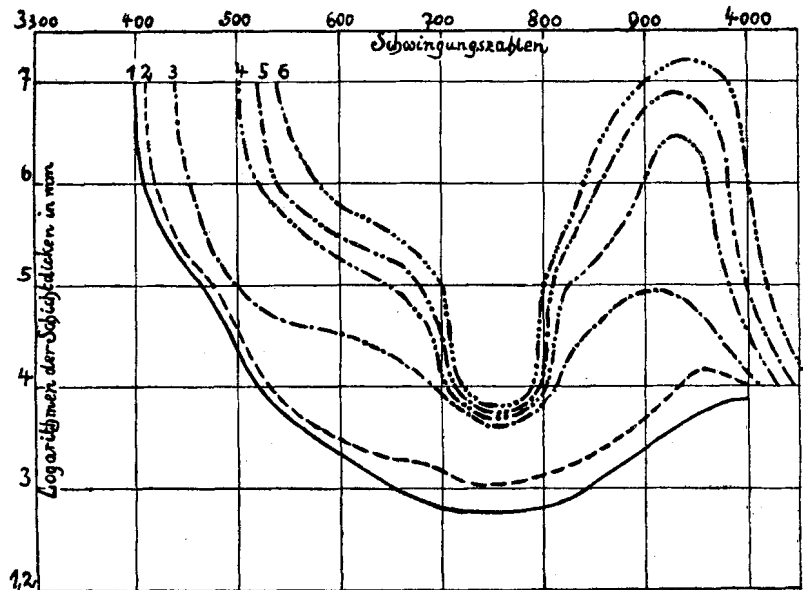


$\frac{1}{1000}$ molare wässrige Lösungen von o-Benzoesäuresulfonid im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 100°, 125°, 150°, 200° und 250° erhitzt und die abgekühlten Lösungen photographiert. Beim zweistündigen Erwärmen auf 100° konnte optisch kein eindeutiger Effekt beobachtet werden. Der allmähliche Fortgang der oben angegebenen Hydrolyse bei Temperaturen über 100° läßt sich an der Hand der in Fig. 3 eingetragenen

⁶⁾ o-Benzoesäuresulfonid, o-Sulfaminbenzoesäure (Schmelzpunkt 154°) und p-Sulfaminbenzoesäure (Schmelzpunkt 283°) wurden uns von der Firma von Heyden A.-G., Dresden-Radebeul, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Die m-Sulfaminbenzoesäure wurde nach dem an späterer Stelle beschriebenen Verfahren dargestellt.

Schwingungskurven eindeutig verfolgen. Es treten Kurven auf, die sich ohne weiteres als Mischkurven aus den beiden beteiligten Komponenten, o-Benzoesäuresulfinid und saures o-sulfobenzoesaures Ammonium, erkennen lassen. Dies gibt die Möglichkeit, nach der sogenannten

Fig. 3.

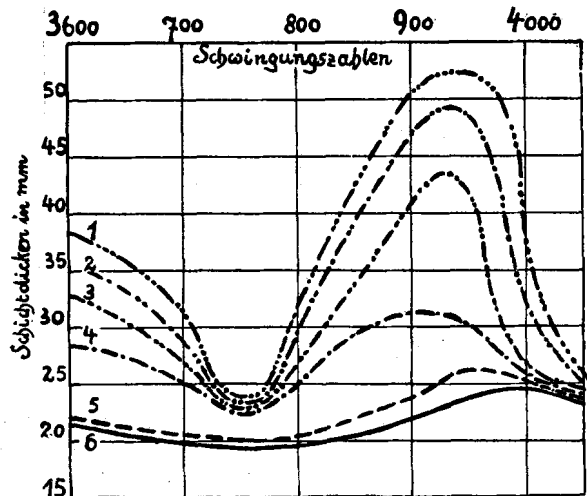


- 1 — m/1000 wässrige Lösung von o-Benzoesäuresulfinid, nicht erhitzt.
 2 — m/1000 " " " " 2 Std. auf 125° erhitzt.
 3 — m/1000 " " " " 2 " " 150°
 4 — m/1000 " " " " 2 " " 200°
 5 — m/1000 " " " " 2 " " 250°
 6 — m/1000 " " " saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium.

Mischungsregel⁷⁾ die Zusammensetzung des entstandenen Gemisches wenigstens angenähert zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke werden die Kurven in Fig. 3 in linearen Maßstab übertragen. Auf diese Weise entstehen die in Fig. 4 eingezeichneten Kurven.

Fig. 4.



- 1 — m/1000 wässr. Lösg. von saur. o-sulfobenzoesauren Ammonium.
 2 — m/1000 " " " o-Benzoesäuresulfinid, 2 Std. auf 250° erhitzt.
 3 — m/1000 " " " " 2 Std. auf 200° erhitzt.
 4 — m/1000 " " " " 2 " " 150°
 5 — m/1000 " " " " 2 " " 125°
 6 — m/1000 " " " " nicht erhitzt.

Wir bezeichnen nun von je 3 Schichtdicken mit gleicher Absorption:

⁷⁾ A. Hantzsch, B. 43, 3049 [1910]; 44, 1771 [1911]; 45, 559 [1912]. Vgl. auch F. Hüttig, Z. phys. Ch. 88, 172 [1914].

d_α als Schichtdicke der $1/1000$ molaren Lösung von saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium;

d_β als Schichtdicke der $1/1000$ molaren Lösung von o-Benzoesäuresulfinid;

d_m als Schichtdicke der $1/1000$ molaren Lösung des Gemisches von $k\% \alpha$ und $(100-k)\% \beta$.

Dann ergibt sich der jeweilige Prozentgehalt des Gemisches an $k\% \alpha$ aus der Beziehung:

$$k_\alpha = \frac{100 \cdot d_\alpha (d_\beta - d_m)}{d_m (d_\beta - d_\alpha)}$$

Die Anwendung dieser Regel auf die Kurven für die Schwingungszahlen 3600, 3700, 3800 und 3900 führt zu den in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerten.

Tabelle 1.

Die Umsetzung des o-Benzoesäuresulfinids in wässriger Lösung zu saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium in Abhängigkeit von der Temperatur.

Erläuterung: Von einer Stammlösung, die in 1000 ccm 0,1831 g o-Benzoesäuresulfinid ($v=1000$) enthält, wird eine Probe jeweils zwei Stunden lang im Einschmelzrohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Zusammensetzung des Gemisches ist nach der Mischungsregel berechnet.

| Er- hitzungs- Tempe- ratur | Gehalt der Lösung an saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium bei der Schwingungszahl | | | | Gehalt an saurem o-sulfo- benzoesauren Ammonium (Mittel) | Gehalt an o-Benzoe- säure-Sulfinid (Mittel) |
|-------------------------------------|---|------|------|------|--|--|
| ° C | 3600 | 3700 | 3800 | 3900 | °/o | °/o |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 125 | 13 | 12 | 11 | 11 | 12 | 88 |
| 150 | 56 | 54 | 59 | 54 | 56 | 44 |
| 200 | 80 | 70 | 71 | 80 | 75 | 25 |
| 250 | 91 | 81 | 84 | 94 | 88 | 12 |

Die Ungenauigkeit der optischen Methode bedingt ziemlich beträchtliche Schwankungen. Die Resultate dürfen deshalb nur als Näherungswerte aufgefaßt werden, die über die Größenordnung des Umsatzes Aufschluß geben. Es zeigt sich, daß bei Steigerung der Temperatur auf 125° die Hydrolyse langsam in Gang kommt, bei Erhöhung der Temperatur auf 150° aber schon über die Hälfte des Süßstoffes umgesetzt ist. Bei weiterer Steigerung der Erhitzung verlangsamt sich die Reaktion wieder; sie umfaßt aber bei 250° mehr als drei Viertel des vorhandenen o-Benzoesäuresulfinids. Das Erhitzen über 250° hinaus konnte nicht durchgeführt werden, da die Einschmelzrohre meistens schon bei dieser Temperatur dem entstehenden Drucke nicht Stand hielten. Die Durchführung der Rechnung bei Lösungen, die zwei Stunden lang auf 100° erhitzt waren, war wegen der nicht sicher feststellbaren Abweichung dieser Kurve von der des nicht erhitzten Süßstoffes nicht möglich.

2. Quantitative Untersuchungen über die Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid.

Wie schon erwähnt, führt die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids in alkalischer Lösung zur Bildung von o-Sulfaminbenzoesäure, die dabei ihrerseits, sofern man das Schmelzen mit Alkali ausschließt⁸⁾, die Aminogruppe nicht als Ammoniak abspaltet. Hierauf gründet sich das Verfahren⁹⁾ zur Ermittlung von Ammoniumsalzen in Saccharin-Präparaten durch Destillation mit Magnesiumoxyd. Diese Methode wurde zur quantitativen Ermittlung des Fortganges der Hydrolyse in verschiedenen hoch

⁸⁾ C. Fahlberg u. R. List, B. 21, 242 [1888].

⁹⁾ Z. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 6, 861 [1903].

erhitzten Saccharinlösungen benutzt, indem die Reaktionsflüssigkeit mit überschüssigem Magnesiumoxyd destilliert und das dabei entbundene Ammoniak als saures o-sulfobenzoesaures Ammonium berechnet wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Die Umsetzung des o-Benzoesäuresulfinids in wässriger Lösung zu saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium in Abhängigkeit von der Temperatur.

Erläuterung: Von einer Stammlösung, die in 1000 ccm 2 g o-Benzoesäuresulfinid ($v = 91,6$) enthält, werden je etwa 100 ccm im Einschmelzrohr zwei Stunden lang auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Je 100 ccm der erkalteten Lösung werden mit 5,0 g Magnesiumoxyd destilliert.

100 ccm Lösung = 0,200 g o-Benzoesäuresulfinid = 0,2393 g saures o-sulfobenzoesaures Ammonium.

5,0 g Magnesiumoxyd und 300 ccm Wasser ergeben bei $\frac{3}{4}$ -ständiger Destillation ein Destillat, welches von 0,30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure neutralisiert wird.

| Erhitzungs-Temperatur | Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ n-Säure | In der Reaktionsflüssigkeit wurden gefunden | | Zusammensetzung des Gemisches | |
|-----------------------|---|---|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| | | als o-Benzoesäure-Sulfinid | als saures o-sulfobenzoesaures Ammonium | o-Benzoesäure-Sulfinid | saures o-sulfobenzoesaures Ammonium |
| °C | ccm | g | g | % | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| nicht erhitzt | 0,05 | 0,199 | 0,001 | 99,5 | 0,46 |
| 100 | 0,37 | 0,193 | 0,008 | 96,6 | 3,39 |
| 125 | 1,37 | 1,175 | 0,030 | 87,5 | 12,5 |
| 150 | 6,57 | 0,080 | 0,144 | 39,8 | 60,2 |
| 200 | 9,37 | 0,028 | 0,205 | 14,2 | 85,8 |
| 250 | 10,30 | 0,011 | 0,226 | 5,69 | 94,3 |

Die Tabelle veranschaulicht den raschen Fortgang der Hydrolyse bei Temperaturen zwischen 125° und 150°. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt der Umsetzungsgrad wesentlich ab. Die Übereinstimmung der Versuchswerte der Tabelle 2 mit denjenigen der Tabelle 1 erscheint befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die optische Methode nur Näherungswerte ergibt.

Außer von der Höhe der Temperatur hängt die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids, wie zu erwarten ist, wesentlich von der Wasserstoffionen-Konzentration ab. Beweis dafür ist die Vollständigkeit der Umsetzung beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure¹⁰⁾. Demgemäß muß sich die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums (Saccharin-Natrium, Krystallöse) in wässriger Lösung viel langsamer vollziehen als die des o-Benzoesäuresulfinids, das infolge seiner stark sauren Natur in verdünnter wässriger Lösung praktisch vollkommen in

¹⁰⁾ C. Fahlberg u. R. Barge, B. 22, 755 [1889].

Wasserstoffion und Saccharinanion dissoziiert ist¹¹⁾. Die zahlenmäßigen Belege für dieses Verhalten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Die Umsetzung des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums in wässriger Lösung zu Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Erläuterung: Von einer Stammlösung, die in 1000 ccm 2,2403 g Krystallöse ($v = 91,6$) enthält, werden je etwa 100 ccm im Einschmelzrohr zwei Stunden lang auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Je 100 ccm der erkalteten Lösung werden mit 5,0 g Magnesiumoxyd destilliert.

100 ccm Lösung = 0,2240 g o-Benzoesäuresulfinid-Natrium = 0,2633 g Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat.

5,0 g Magnesiumoxyd und 300 ccm Wasser ergeben bei $\frac{3}{4}$ -ständiger Destillation ein Destillat, welches von 0,30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure neutralisiert wird.

| Erhitzungs-Temperatur | Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ n-Säure | In der Reaktionsflüssigkeit wurden gefunden | | Zusammensetzung des Gemisches | |
|-----------------------|---|---|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | als o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | als Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat | o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat |
| °C | ccm | g | g | % | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| nicht erhitzt | — | 0,224 | — | 100,0 | — |
| 100 | — | 0,224 | — | 100,0 | — |
| 150 | 0,30 | 0,218 | 0,007 | 97,3 | 2,74 |
| 200 | 0,50 | 0,214 | 0,012 | 95,4 | 4,59 |
| 230 | 0,66 | 0,211 | 0,016 | 94,0 | 6,05 |

Es geht daraus hervor, daß beim zweistündigen Erhitzen auf 200° die Umsetzung erst etwa 4,5% beträgt, während beim o-Benzoesäuresulfinid unter gleichen Umständen rund 86% hydrolysiert sind. In saurer Lösung, so wie es bei der praktischen Verwendung des Saccharin-Natriums meist der Fall ist, verläuft die Umsetzung rascher. Einen quantitativen Überblick gestatten zwei bei 100° und bei 150° mit wechselnden Zusätzen von Salzsäure durchgeführte Versuchreihen, deren Ergebnisse sich in Tabelle 4 finden. Sie zeigt, daß sich bei Zugabe der äquivalenten Menge Salzsäure (vgl. Horizontalreihe 4 der Tabelle 4) die Hydrolyse in der gleichen Größenanordnung vollzieht wie beim o-Benzoesäuresulfinid.

Tabelle 4.

Die Umsetzung des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums in schwach saurer wässriger Lösung zu Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat in Abhängigkeit von Temperatur und Säurekonzentration.

Erläuterung: Von einer Stammlösung, die in

¹¹⁾ K. Täufel u. C. Wagner, B. 58, 909 [1925].

| Gehalt der o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium-Lösung an Salzsäure | | 2 Stunden bei 100° erhitzt | | | | | 2 Stunden bei 150° erhitzt | | | | |
|---|-----------------------|---|---|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|---|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Auf 100 ccm Lösung $\frac{1}{10}$ n-HCl | Litrigkeit der Lösung | Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure | In der Reaktionsflüssigkeit wurden gefunden | | Zusammensetzung des Gemisches | | Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure | In der Reaktionsflüssigkeit wurden gefunden | | Zusammensetzung des Gemisches | |
| | | | als o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | als Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat | o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat | | als o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | als Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat | o-Benzoesäure-Sulfinid-Natrium | Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat |
| ccm | v | ccm | g | g | % | % | ccm | g | g | % | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1,5 | 666,7 | 0,04 | 0,223 | 0,001 | 99,6 | 0,38 | 0,64 | 0,212 | 0,015 | 94,1 | 5,86 |
| 3,0 | 333,3 | 0,10 | 0,222 | 0,002 | 99,1 | 0,92 | 1,46 | 0,194 | 0,035 | 86,6 | 13,4 |
| 6,0 | 166,7 | 0,16 | 0,221 | 0,004 | 98,5 | 1,48 | 4,06 | 0,141 | 0,098 | 62,8 | 37,2 |
| 11,0 | 90,9 | 0,39 | 0,216 | 0,009 | 96,4 | 3,58 | 6,65 | 0,081 | 0,168 | 36,4 | 63,6 |

1000 ccm 2,2403 g Krystallöse ($v = 91,6$) enthält, werden je etwa 100 ccm mit wechselnden Mengen $\frac{1}{10}$ n-Säure angesäuert und im Einschmelzrohr zwei Stunden lang auf 100° und 150° erhitzt. Je 100 ccm der erkalteten Lösung werden mit 5,0 g Magnesiumoxyd destilliert.

100 ccm Lösung = 0,2240 g o-Benzoesäuresulfonid-Natrium = 0,2633 g Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat.

5,0 g Magnesiumoxyd und 300 ccm Wasser ergeben bei $\frac{3}{4}$ -ständiger Destillation ein Destillat, welches von 0,30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure neutralisiert wird.

3. Die Anwendung der Konstanzmethode zur Prüfung des Verhaltens wässriger Lösungen von o-Benzoesäuresulfonid-Natrium beim Erhitzen¹²⁾.

Die zahlenmäßige Ermittlung des Süßungsgrades mit Hilfe der der experimentellen Psychologie entlehnten Konstanzmethode¹³⁾ kann herangezogen werden, um eine weitere Grundlage für die Beurteilung der beim Erhitzen des Süßstoffes vorgegangenen Umsetzung zu gewinnen. Wenn auch die Fehlergrenzen dieses Verfahrens verhältnismäßig weit zu stecken sind, so verlieren dadurch die Ergebnisse einer solchen Untersuchung nicht ihren Wert. Denn sie läuft ja letzten Endes gerade auf die Feststellung hinaus, ob durch das Erhitzen eine geschmacklich wahrnehmbare Veränderung des Süßungsgrades eingetreten ist. Die Durchführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen.

Zu Lösungen des Saccharin-Natriums, teils im erhitzten, teils im nicht erhitzten Zustand, wird die isodulze Zuckerlösung ermittelt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wird zu einer Zuckerlösung bestimmten Gehaltes aus einer Reihe variabler Süßstofflösungen die isodulze Lösung bestimmt. Die Reihe der Süßstofflösungen variabler Konzentration wird durch entsprechendes Verdünnen einer Stammlösung hergestellt, die eine gewisse Zeit am Rückflußkühler erhitzt ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den nachstehenden Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß bei einer Erhitzungszeit bis zu zwei Stunden (auf 100°) die wässrigen Lösungen des Süßstoffes ihren Süßungsgrad innerhalb der Fehlergrenze der Konstanzmethode nicht wesentlich verändern. Dieser Befund steht im Einklang mit den in Tabelle 3 angegebenen Resultaten.

Tabelle 5.

Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen, die mit verschieden lange erhitzten Krystallöselösungen bestimmter Konzentrationen isodulz sind.

| Konzentration der Krystallöse mg in 1 Liter | Erhitzungszeit der Krystallöse-Lösung (Sieden am Rückflußkühler) Minuten | Konzentration der isodulzen Zuckerlösung g in 1 Liter |
|--|--|--|
| 100 | 0 | 40,5 |
| | 30 | 40,5 |
| | 120 | 39,3 |
| 190 | 0 | 58,4 |
| | 30 | — |
| | 120 | 57,8 |

¹²⁾ Unter experimenteller Mitwirkung von Dr. B. Klemm.

¹³⁾ Bezüglich der Durchführung der Konstanzmethode, sowie der Auswertung der Versuchsergebnisse, muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden; vgl. R. Pauli, Biochem. Ztschr. 125, 97 [1921]; Th. Paul, Z. Elektroch. 27, 539 [1921].

Tabelle 6.

Ermittlung der Konzentration von Krystallöse-Lösungen verschieden langer Erhitzungszeit, die mit einer Zuckerlösung bestimmter Konzentration isodulz sind.

| Konzentration der Zuckerlösung g in 1 Liter | Erhitzungszeit der Krystallöse-Lösung (Sieden am Rückflußkühler) Minuten | Konzentration der isodulzen Krystallöse-Lösung mg in 1 Liter |
|--|--|---|
| 30 | 0 | 65 |
| | 10 | 62 |
| | 30 | 65 |
| | 60 | 61 |
| | 120 | — |
| 40 | 0 | 98 |
| | 10 | — |
| | 30 | 99 |
| | 60 | — |
| | 120 | 101 |

4. Darstellung von m-Sulfaminbenzoesäure.

Zur Darstellung der m-Sulfaminbenzoesäure wurde im wesentlichen das von J. Remsen¹⁴⁾ angegebene und von W. A. Noyes und Ch. Walker¹⁵⁾ abgeänderte Verfahren benutzt. o-Bromtoluol wurde über die Bromtoluol-Sulfosäure (1, 2, 3) durch Abspaltung des Broms mittels Wasserstoff in das m-Toluol-Sulfamid überführt. Bei der von J. Remsen vorgeschlagenen Oxydation dieses Amides mit Chromsäuregemisch konnte nur eine sehr geringe Ausbeute erzielt werden. So wurden dabei z. B. aus 2,3 g m-Toluolsulfamid insgesamt nur 0,08 g m-Sulfaminbenzoesäure, entsprechend 3,5% der theoretischen Ausbeute, erhalten. Bei dieser Oxydation trat immer eine starke Kohlendioxydentwicklung ein, die auf eine weitgehende Zersetzung des m-Toluolsulfamids hindeutete. Aus diesem Grunde wurde bei wiederholten Versuchen die Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung durchgeführt, indem unter dauerndem Rühren mit der Turbine die berechnete Menge des Oxydationsmittels in Lösung (10% Überschuß) tropfenweise zugegeben wurde. Dabei gelang es immer rund 55–60% der theoretischen Ausbeute an m-Säure zu erhalten. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 246° (unkorr.).

0,1530 g Subst. (im Exsiccator getrocknet): 0,2336 g CO₂, 0,0479 g H₂O. — 0,1345 g Subst.: 0,2055 g CO₂, 0,0426 g H₂O. — 0,1611 g Subst.: 0,0135 g NH₃ (Kjeldahl). — 0,1351 g Subst.: 0,1569 g BaSO₄.

C₇H₇O₄NS Ber. C 41,77 H 3,51 N 6,97 S 15,94
Gef. C 41,64 H 3,53 N 6,89 S 15,95

5. Darstellung von saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium.

C. Fahlberg und R. Barge¹⁶⁾ erhielten das saure o-sulfobenzoesaure Ammonium, indem sie o-Benzoesäuresulfonid mit einem Überschuß von Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eindampften, bis der Rückstand nicht mehr süß schmeckte. Die früher angegebene Beobachtung, daß das o-Benzoesäuresulfonid in wässriger Lösung beim Erhitzen im Einschmelzrohr die gleiche Umsetzung erleidet, führte zu folgender Darstellungsweise.

¹⁴⁾ Americ. Chem. Journ. 4, 145 [1882].

¹⁵⁾ Americ. Chem. Journ. 8, 185 [1886].

¹⁶⁾ B. 22, 755 [1889].

Es wurden wechselnde Mengen von o-Benzoesäuresulfid (5—10 g) unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser im Einschmelzrohr erhitzt. Im Verlaufe von etwa einer Stunde wurde die Temperatur auf 200° gebracht und zwei Stunden lang darauf erhalten. Nach dem Erhitzen war vollständige Lösung eingetreten. Die klare, süßsauerlich schmeckende Reaktionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Sie erstarrte beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, dessen Mutterlauge nach weiterem Eindampfen eine zweite Fraktion ergab. Die abgesaugten Kristalle wurden zunächst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther getrocknet. Auf diese Weise konnten rund 85% der theoretisch möglichen Ausbeute an saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium erhalten werden.

0,1430 g Subst. (im Exsiccator getrocknet): 0,2002 g CO₂, 0,0523 g H₂O. — 0,1661 g Subst.: 0,0216 g NH₃¹⁷⁾. — 0,1442 g Subst.: 0,1544 g BaSO₄.

C₇H₆O₅NS Ber. C 38,34 H 4,14 N 6,39 S 14,63
Gef. C 38,18 H 4,11 N 6,24 S 14,71.

Farblose, sehr leicht wasserlösliche, in Alkohol schwerer, in Äther sehr schwer lösliche Kristalle, die dem rhombischen System angehören. Geschmack schwach sauer, hinterher fade; Reaktion in Wasser und Alkohol sauer. Reaktion mit Neßlerschem Reagens stark positiv. Schmelzpunkt 265—266° unter leichter Bräunung. Beim trocknen Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus tritt ein weißes Sublimat von o-Benzoesäuresulfid auf.

6. Darstellung von Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat.

Zur Reindarstellung des Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoats wurde eine bestimmte Menge saures o-sulfobenzoesaures Ammonium (2,8 g) mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd (0,5113 g) in 1/10-n-Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft; die abgesaugten Kristalle wurden mit absolutem Alkohol und Äther getrocknet.

0,1200 g Subst. (im Exsiccator getrocknet): 0,0084 g NH₃. — 0,2660 g Subst.: 0,0789 g Na₂SO₄.

C₇H₆O₅NSNa Ber. N 5,78 Na 9,50
Gef. N 5,72 Na 9,51.

Farblose, sehr leicht wasserlösliche, in Alkohol schwerer, in Äther sehr schwer lösliche Kristalle, die dem rhombischen System angehören. Geschmack sehr schwach salzig-sauerlich, hinterher etwas adstringierend. Reaktion in Wasser und Alkohol neutral. Reaktion mit Neßlerschem Reagens stark positiv. Beim trocknen Erhitzen tritt unter Zersetzung starke Ammoniakentwicklung auf; der Rückstand reagiert alkalisch.

[A. 205.]

Gold in Quecksilber.

Von W. VENATOR, Hüttendirektor a. D., Dresden.

(Eingeg. 16. Dez. 1925.)

In meinem Besitze befindet sich ein altes vergilbtes Buch über die Metallurgie des Goldes, Silbers und Kupfers. Nach einer Bleistiftbemerkung auf dem Umschlage scheint das ungemein interessante Werk von dem Autor Ercker aus dem Jahre 1590 zu stammen. Dem Stile und den Sprachwendungen, auch dem Drucke nach zu urteilen, dürfte diese Zeitangabe zutreffend sein. In einem Anhang „Annotationes über Herrn Erckers zweytes Buch — Vom Ursprung, Wesen und Beschaffenheit des Golds“ führt der Verfasser aus, „daß das Quecksilber ein ganz rohes Gold mag genennet werden und daß das

Gold nichts anderes als ein ganz reiff- und fixes Quecksilber sei“.

Diese Auffassung des alten Metallurgen, mutet heute, wo die Versuche und Arbeiten Prof. Miethes über die Umwandlung des Quecksilbers in Gold die Wissenschaftler der ganzen Welt und auch die Laien interessieren, eigenartig an. Diese Vermutung eines Metallurgen aus alter Zeit würde durch die Aufsehen erregenden Ergebnisse der Untersuchungen des genannten deutschen Forschers Bestätigung finden, wenn die Umwandlung des Quecksilbers in Gold einwandfrei nachgewiesen wäre. Solange es aber nicht gelungen ist, größere Mengen von Quecksilber in das wertvolle, gelbe Metall überzuführen, kann die Frage meiner Ansicht wohl kaum als gelöst betrachtet werden.

Auf Grund meiner langjährigen praktischen Erfahrungen auf dem Gebiete der Edelmetalle und auch des Quecksilbers ist es ungemein schwierig, ganz goldfreies Quecksilber zu erzeugen und geringe Goldgehalte in großen Mengen von Quecksilber einwandfrei festzustellen. Nach meinen zahlreichen Untersuchungen in Siebenbürgen, Kalifornien, Mexiko, Alaska, Transvaal und auch in Deutschland hält Quecksilber der verschiedensten Herkunft hartnäckig Spuren von Gold, selbst nach mehrmaliger Destillation zurück, so daß die meines Wissens von Miethes nachgewiesenen Mengen von 0,1 mg Gold in 1 kg Quecksilber in dem als „goldfrei“ bezeichneten Ausgangsquecksilber vorhanden gewesen sein können. Derartig geringe Goldmengen können als geringe Spuren bezeichnet werden. Es kommt hinzu, daß nach meinen Beobachtungen das im Quecksilber enthaltene Gold nicht gleichmäßig verteilt, sondern wahrscheinlich in Form kleiner Amalgamkügelchen vorhanden ist, die sich in den untersten Schichten des Quecksilbers ausscheiden. So kann es vorkommen, daß die obersten Schichten des Quecksilbers, das in einem Gefäße steht, sich als goldfrei erweisen. Auf Grund meiner vielen analytischen Bestimmungen geben die Untersuchungen von goldamalgamhaltigem Quecksilber infolgedessen ganz verschiedene Werte. Bekanntlich scheidet sich auch bei der Abkühlung amalgamhaltigen Quecksilbers das Goldamalgam am Boden der Gefäße aus, besonders dann, wenn das Quecksilber größere Mengen von Gold enthält.

Dem Verfasser des alten Buches war auch diese Erscheinung nicht unbekannt; er sagt vom Gold und Quecksilber: „daher auch diese beiden einander wunderlich lieben / wie denn alle andere Metallen auf dem Quecksilber schwimmen / das Gold aber gehet darin zu grund, aus Ursachen, daß es noch schwerer ist als dasselbe“.

[A. 248.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Bestimmung der Phenole im Rohammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten.

Von FR. ULRICH und K. KATHER.

Mitteilung aus den Laboratorien der Stinnes-Zechen in Essen.

(Eingeg. 1. Okt. 1925.)

Die Ermittlung des Phenolgehaltes im Ammoniakwasser bereitet insofern Schwierigkeiten, als es sich hier um die Bestimmung eines Gemisches der Carbonsäure mit verschiedenen ihrer Homologen handelt, die sich gegen Brom oder Jod nicht ganz einheitlich verhalten,

¹⁷⁾ Die Ammoniakbestimmung wurde durch unmittelbare Destillation mit Natronlauge ausgeführt.