

auffindet, und auch in diesem die Zweierperioden des „periodischen Systems der Atomkerne“ leicht zu erkennen sind.

Der „Chemiker-Block“

Fig. 5 zeigt einen leeren Vordruck des periodischen Systems, in welchem beliebige Eigenschaften der Elemente, deren Verbindungen und Eigenschaften der Ver-

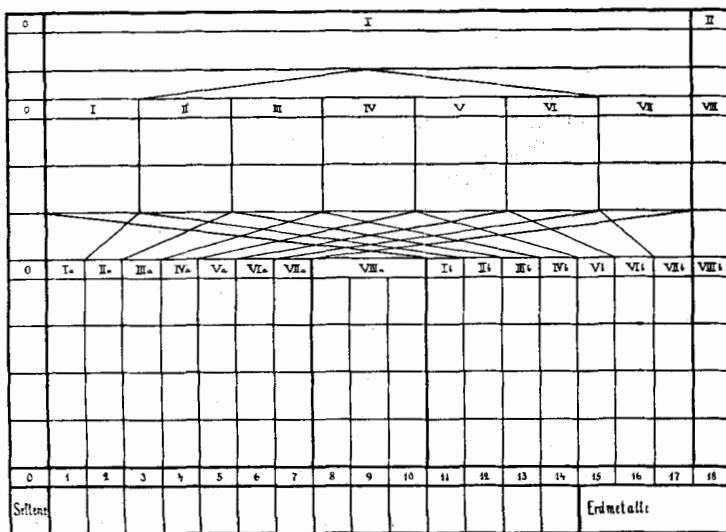


Fig. 5. Vordruck für den „Chemikerblock“.

bindungen eingetragen werden können. Mir scheint, daß es für jeden Lernenden oder forschenden Chemiker zum Nutzen und zur Bequemlichkeit gereichen würde, solche leere Vordrucke in größerer Zahl zur Verfügung zu haben. Der Verlag von Koechler & Volckmar in Leipzig gibt daher auf Veranlassung des Verfassers einen „Chemiker-Block“, der solche Vordrucke enthält, heraus.

Für den „Atlas der anorganischen Chemie“ sind außer den hier wiedergegebenen Tafeln noch folgende in Arbeit oder geplant:

Der Elektronenaufbau der Atome nach N. Bohr-Stoner, die Ionenradien, die Ionisationspotentiale, die elektrolytischen Potentiale, die elektrischen Leitfähigkeiten, die magnetischen Suszeptibilitäten, die Kristallgitter, die Atomfrequenzen, die mechanischen Eigenschaften (Härte, Kompressibilität, thermischer Brechungskoeffizient), das Vorkommen und die Verbrennungswärme der Elemente. Ferner eine Reihe von Tafeln über Flüchtigkeiten und Löslichkeiten von Verbindungen.

Anregungen von Seiten der Fachgenossen würde der Verfasser mit Dank entgegennehmen.

Für die Unterstützung der Arbeit durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, sei dieser schon hier der verbindlichste Dank gesagt.

[A. 47.]

Über einige Beobachtungen auf dem Saccharingebiete.

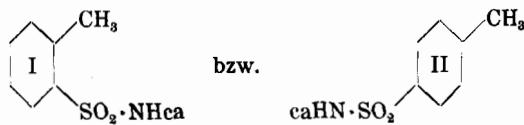
Von WALThER HERZOG, Wien.

(Eingeg. 12. April 1928.)

So intensiv das Verfahren der Saccharindarstellung auch seit Jahrzehnten studiert wird, so kann es doch bei nur geringfügigen und vorerst kaum beachteten Änderungen der Versuchsbedingungen gelegentlich zu unerwarteten und unerwünschten Ergebnissen führen, worüber nachfolgend berichtet werden soll.

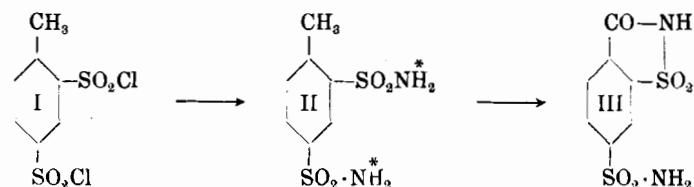
Ein solcher Fall konnte anlässlich der Anwendung der erstmalig von der Firma Heyden, Radebeul, ange-

wandten Kalkaufbereitung der Amidrückstände aufgedeckt werden. Dieses erst später (1920) von der Saccharinfabrik Fahleberg, List & Co., Magdeburg¹⁾ unter Patentschutz gestellte Verfahren bezweckt nämlich, das bei der Saccharinherstellung abfallende Gemisch der beiden Toluolsulfonamide (etwa 30 % o- und 70 % p-Amid), für dessen Verarbeitung praktisch brauchbare Methoden vor dem eigentlich nicht bestanden, in rentabler Weise zu zerlegen. Zu diesem Behufe werden diese Rückstände mit Kalk und Wasser in bestimmtem Verhältnis gekocht, wobei ein großer Teil der schwach sauer reagierenden Amide in Form der Kalksalze, vermutlich:



in Lösung geht (a), ein anderer hingegen, wesentlich aus p-Toluolsulfamidcalcium bestehend, ungelöst bleibt (b). Man filtriert nach Erreichung einer bestimmten Konzentration kalt und fällt die Lösung (a) mittels konzentrierter, technischer Salzsäure fraktioniert. Hierbei resultiert als erste Fällung ein dem technischen Amid entsprechendes Gemisch von ungefähr 70 von Hundert o- und 30 von Hundert p-Amid, aus welchem mittels der bei der Saccharinfabrikation üblichen Umlösung aus etwa 90% igem Alkohol (Alkoholreinigung) das o-Amid zum größeren Teile in technisch reinem Zustande isolierbar ist. Aus dem bei der Kalkkochung verbleibenden Rückstande (b) wird nun mit viel heißem Wasser der größte Teil der Amid-Calciumverbindungen in Lösung gebracht, und diese wieder fraktioniert gefällt. Diesmal ergibt die erste Fraktion fast reines p-Amid, welches den verschiedenen, bekannten Verwertungsmöglichkeiten (Darstellung von Chloramin, von Plastisierungsmitteln für Celluloseäther usw.) zugeführt werden kann, während die zweite Fraktion neuerlich das für die Kalkkochung bestimmte Abfallamid liefert. So gelingt es also, die anders nur schwer und wenig rentabel trennbaren Amide in geeigneter Weise aufzuarbeiten.

Wenn nun die Möglichkeit einer energetischeren Einwirkung auf das Toluol bei dessen Chlorsulfonierung gegeben ist, — und dies scheint der Fall zu sein bei Verwendung einer technischen Chlorsulfinsäure, welche von der Herstellung noch etwas unverändertes Schwefeltrioxyd enthält — so kann es gelegentlich auch bei präzisester Einhaltung der Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur, gute Rührung, Überschuß von Chlorsulfinsäure) zur Bildung von Toluoldisulfochlorid — 1, 2, 4 I kommen, welches naturgemäß bei der Amidierung in das entsprechende Diamid II übergeht:



Dieses Toluoldisulfamid-1, 2, 4 verbleibt nun dank seiner höheren Alkohollöslichkeit in den Amidrückständen, um dann bei der geschilderten Kalkkochung gelegentlich der fraktionierten Fällung der Lösung (a) infolge seines stärker saueren Charakters — besitzt es doch zwei saure Wasserstoffatome * — erst bei starker Säuerung als letzte Fraktion auszufallen. Die bis zur Schmelzpunktskonstanz aus heißem Wasser umkristallisierte Verbindung schmolz

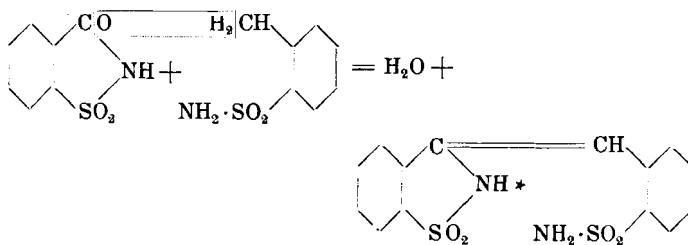
¹⁾ D. R. P. 373 848; Österr. P. 94 306 und Schweiz. P. 98 310.

zwischen 190—191° (korrig.). Da die Literatur einen Schmelzpunkt von 185—186° angibt, scheint dieses Amid in solchem Reinheitsgrad erst auf diesem Wege gewonnen worden zu sein, was ja bei den umständlichen alten Darstellungsmethoden über die schwer trennbaren, isomeren Sulfosäuren, deren Kalk- und Natriumsalze usw. nicht weiter wundernehmen kann. Dieses Disulfamid muß nun bei der Oxydation mit Permanganat das nicht süß schmeckende Sulfaminosaccharin²⁾ III liefern, was eine effektive Schmälerung der Süßstoffausbeute bedeutet. Die Elementaranalyse des auf diese Weise gewonnenen Oxydationsproduktes ergab tatsächlich auf das Sulfaminosaccharin stimmende Werte:

20,834 mg Sbst.: 25,447 mg CO₂, 8,043 mg H₂O.
25,175 mg Sbst.: 46,351 mg BaSO₄.

C₇H₁₀O₄N₂S₂. Ber. C 33,57 H 4,03% S 25,63
Gef. C 33,31 H 4,32% S 25,29.

Eine weitere Beobachtung betrifft eine Substanz, welche, obgleich des Interesses nicht entbehrend, in der Saccharinchemie bisher eine recht stiefmütterliche Behandlung erfahren hat, nämlich den „Oxydationsbitterstoff“. Nach den sehr spärlichen Literaturangaben — in den organischen Sammelwerken (Beilstein, Richter, Stelzner) ist diese Verbindung überhaupt nicht angeführt — von G. Cohen³⁾, O. Beyer⁴⁾ und R. O. Herzog⁵⁾ soll sich bei der alkalischen Oxydation von o-Toluolsulfamid dieser Bitterstoff bilden, der bei der Hydrolyse in o-Sulfaminobenzösäure und o-Toluolsulfamid zerfällt, somit höchstwahrscheinlich durch Kondensation je eines Moles o-Amid und Saccharin entstanden sein dürfte, gemäß der Gleichung:



Nähre Angaben über diese interessante Verbindung fehlten bis jetzt. Um daher diese Lücke in der Saccharinliteratur auszufüllen, wurde versucht, den Oxydationsbitterstoff in chemisch reinem Zustande zu isolieren, was auf Grund folgender Überlegung gelang. Bekanntlich wird das lösliche Saccharinnatrium (Kristalloose) durch Konzentrieren einer aus einem Mol Soda (wasserfrei) und zwei Molen Saccharin hergestellten Lösung erhalten. Die nach Abscheidung des größten Teiles von Kristallsaccharin verbleibenden, konzentrierten Laugen werden nun gewöhnlich wieder in den Saccharinprozeß zurückgeführt. Naturgemäß muß sich daher nach wiederholter Durchführung dieser Operation der unter normalen Verhältnissen in alkalischen Medium leicht lösliche Bitterstoff in den Endlaugen anreichern⁶⁾ und aus diesen isolierbar sein. Tatsächlich konnte durch starkes Ansäuern solcher Endlaugen eine ungewöhnlich käsiges Fällung, etwa von dem

²⁾ Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Bd. I, Seite 747.

³⁾ Die organischen Geschmacksstoffe. Berlin 1914. Verlag F. Siemensroth.

⁴⁾ Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin. Seite 127. Zürich 1918. Verlag Rascher & Co.

⁵⁾ Chemische Technologie organischer Verbindungen. II. Teil, Seite 507. 1912.

⁶⁾ Bei genügend häufiger Rückführung der Kristalloose-Endlaugen in den Saccharinprozeß kann es sogar auch ohne Ansäuern zur kristallinischen Ausscheidung von Bitterstoff aus den Kristallooseslaugen kommen.

Habitus der Halogensilberniederschläge erhalten werden, welche neben Saccharin und etwas p-Sulfaminobenzösäure in der Hauptmenge aus dem Bitterstoff bestand. Wurde nun diese Fällung behufs Entfernung der Begleitstoffe wiederholt mit reichlichen Mengen Wasser ausgekocht, so schieden sich endlich aus den von Verunreinigungen nunmehr freien Filtraten zentimeterlange, weiße, seidenglänzende Nadeln ab, die nach weiterem häufigen Umkristallisieren aus Wasser den unveränderlichen Schmelzpunkt 246—247° (korrig.) aufwiesen. Die enorm bitter schmeckende Verbindung gab bei der Elementaranalyse tatsächlich auf die vorstehend angeführte Formel stimmende Werte:

20,070 mg Sbst.: 36,500 mg CO₂ und 6,215 mg H₂O.
25,415 mg Sbst.: 36,005 mg BaSO₄.
C₁₄H₁₂O₄N₂S₂ Ber. C 49,96, H 3,06, S 19,08
Gef. C 49,60, H 3,47, S 19,46.

Das vermittelst verdünnter Natronlauge oder Sodalösung gewonnene Natriumsalz des Bitterstoffes stellt ein lockeres, weißes, leicht wasserlösliches Pulver von außerordentlicher Bitterkeit vor. Zur Gewinnung einer analysenreinen Natriumverbindung wurde die ätzalkalische Lösung des Bitterstoffes bis zur Ausfällung eines flitterartigen Niederschlages mit konzentrierter Natronlauge versetzt, das Natriumsalz gründlich mit Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert: 1,0007 g Sbst. gaben 0,1705 g NaCl. Diese Zahl entspricht also dem Mononatriumsalz (Substitution am Imidwasserstoff *), dessen errechneter Natriumgehalt (6,42%) mit dem gefundenen (6,70%) relativ gut übereinstimmt. Leider schlugen alle Versuche, den Bitterstoff, dem möglicherweise auch pharmakologische Bedeutung zu kommt, aus Saccharinnatrium und o-Amid unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen systematisch auf synthetischem Wege zu gewinnen, fehl. Dies ist wohl auch aus dem Grunde zu bedauern, als in Unkenntnis der genauen Bildungsbedingungen des Bitterstoffes dessen Zurückdrängung oder gar Ausschaltung aus dem Saccharinprozeß in die Ferne gerückt erscheint. [A. 80.]

Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten.

Von GÉZA SCHAY.

Königl. ungar. chemisches Landesinstitut, Budapest.
(Eingeg. 1. April 1926.)

Unter obigem Titel veröffentlichte vor einigen Jahren I. Lund¹⁾ eine breit angelegte Untersuchung, die auf Grund eines großen Beobachtungsmaterials Gleichungen aufstellt zwischen den chemischen und physikalischen Kennzahlen (Verseifungszahl, Jodzahl, spezifisches Gewicht und Lichtbrechungsvermögen) der natürlichen aliphatischen Fette und der aus diesen abgeschiedenen Fettsäuren. Die eine Gruppe dieser Gleichungen, die Differenzengleichungen, gestatten, aus den Kennzahlen der Fette die der entsprechenden Fettsäuren, oder umgekehrt zu berechnen. Die andere Gruppe stellt die beiden physikalischen Kennzahlen zu den beiden chemischen in Beziehung. Fette mit Oxyfettsäuren, cyclischen und polymerisierten Säuren werden auch einer Betrachtung unterzogen, darauf soll aber in diesen Ausführungen nicht näher eingegangen werden. Die Lund'schen Gleichungen sind, zwei der Differenzengleichungen ausgenommen, ohne theoretische Begründung rein empirisch aufgestellt worden. Ihre verblüffende Einfachheit (es sind durchweg lineare Gleichungen) scheint mir eine theoretische Untersuchung herauszufordern. Diese soll im folgenden

¹⁾ Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 44, 113 [1922].