

Zeitschrift für angewandte Chemie

38. Jahrgang S. 289—308

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

2. April 1925, Nr. 14

Richard Zsigmondy zum 60. Geburtstage.

Am 1. April d. J. feierte R. Zsigmondy seinen 60. Geburtstag. Auch die Zeitschrift für angewandte Chemie will dem Meister der Kolloidchemie ihre Glückwünsche zu diesem Tage darbringen; steht sie doch auch der Entwicklung dieser jungen Wissenschaft nicht fern und hat häufig kolloidchemische Aufsätze in ihren Spalten, nicht zuletzt auch von Zsigmondy, aufgenommen.

Zsigmondy stammt aus Wien und war nach einem Studium in Wien und München und einer einjährigen Assistententätigkeit bei Prof. Kuntz in Berlin auch in Österreich, und zwar in Graz, zuerst als Privatdozent tätig. Im Jahre 1897 aber verpflichtete er sich als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Schott u. Gen. in Jena und blieb bis 1900 in dieser Stellung. Offenbar befriedigte ihn aber diese technische Tätigkeit nicht auf die Dauer, sein Drang nach wissenschaftlicher Forschung ließ ihn aus dem Verbande der Firma ausscheiden. Der Erfolg dieses Schrittes zeigte sich auch bald; denn die Zeit ruhiger Forschung von 1900—1907 in Jena brachte die Erfindung des Spaltultramikroskops, welche durch die Mitarbeit Siegentopfs von der Firma Zeiß eine auch für die Allgemeinheit bestimmte Ausgestaltung gefunden hat, und sein erstes größeres Werk: „Zur Erkenntnis der Kolloide“, im wesentlichen eine Zusammenfassung seiner mit dem Ultramikroskop durchgeführten Studien. Von weiteren in Jena entstandenen Experimentaluntersuchungen seien die über die Herstellung kolloider Goldlösungen nach verschiedenen Methoden, die Studien über die Gewinnung von Gold- und Silbersolen bestimmter Teilchengröße durch Verwendung von Goldkeimen, wodurch die kristallinische Beschaffenheit der Metallteilchen im Sole wahrscheinlich gemacht wurde, und die Arbeiten über die Zusammensetzung des Cassiuschen Goldpurpurs besonders hervorgehoben. Die Folge dieser mannigfachen und hervorragenden wissenschaftlichen Tätigkeit war die im Jahre 1908 erfolgte Berufung auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie an die Universität Göttingen, den er noch heute bekleidet. Seine wissenschaftliche Tätigkeit konnte er hier noch erweitern, da ihm eine Reihe von heute zum Teil in ausgezeichneten Stellungen in der Technik oder an Hochschulen befindlichen Mitarbeitern erwuchs. Von neuen bedeutenden Leistungen seien hier genannt die Konstruktion des Immersionsultramikroskops, die Untersuchungen über Ultrafiltration, die unter Mitarbeit von Bachmann zur Herstellung von Ultrafiltrern ganz bestimmter Durchlässigkeit führten, welche bald auch ihre technische und analytische Verwendbarkeit erwiesen, endlich in neuester Zeit gemeinsam mit Wintgen und andern Mitarbeitern die physikalisch-chemische Analyse von Oxyd- und andern Solen, die nicht nur wissenschaftliche Förderung der Kenntnis von deren Zusammensetzung brachte, sondern auch Einfluß auf die Kenntnis gewisser technischer Vorgänge zu gewinnen verspricht. Übrigens ist das bereits erwähnte erste Buch nicht das einzige geblieben, das Zsigmondy's Feder entfloß. Schon bald nach seiner Berufung nach Göttingen legte er seine umfassenden Kenntnisse vom kolloiden Zustande der Materie in einem Lehrbuche über Kolloidchemie nieder, welches heute bereits in 3. Auflage vorliegt, ein Beweis dafür, einer wie regen Nachfrage sich dasselbe erfreut. Auch der äußere Erfolg konnte nach diesen reichen wissenschaftlichen Ver-

diensten nicht ausbleiben: Die Technische Hochschule Wien ernannte Zsigmondy zum Dr.-Ing. E. h.

Diese kurze und schlichte Würdigung der Verdienste Zsigmondy's um seine Spezialwissenschaft sei mit dem herzlichen Wunsche beschlossen, daß es ihm vergönnt sein möge, in geistiger und körperlicher Frische noch recht lange forschend und lehrend tätig zu sein zum Wohle und Gedeihen unserer jungen Wissenschaft, der physikalischen Chemie der Kolloide.

Lottermoser.

Zur Analyse von technischen Natriumsulhydratlaugen.

Von Ing. WILHELM BERNARD, Laboratoriumsvorstand.

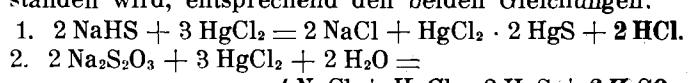
(Eingeg. 26.11. 1924.)

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen und analytischen Zentrallaboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig. (Leitung: Prof. Dr. Werner Mecklenburg.)

Einleitung.

Zur Analyse von Laugen, die Sulfid, Sulhydrat, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander enthalten, wird in der Neuauflage des bekannten Lungeschen Handbuches¹⁾ von Berlin das Wöber'sche Verfahren²⁾ empfohlen. Dieses Verfahren beruht auf folgenden vier Teilmethoden.

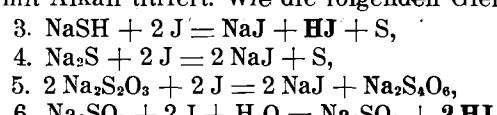
I. Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit Quecksilberchlorid versetzt. Unter diesen Umständen wird, entsprechend den beiden Gleichungen:



aus dem Sulhydrat und dem Thiosulfat freie Säure gebildet, während Sulfid und Sulfit mit dem Quecksilberchlorid freie Säure nicht liefern. Durch Titration der freien Säure erhält man daher die Summe von Sulhydrat und Thiosulfat.

II. Ein weiterer aliquoter Teil der Lösung wird zunächst mit Zinkcarbonat oder Cadmiumcarbonat gefällt, wobei der Sulfid- und Sulhydratschwefel gefällt werden. Dann wird abfiltriert, das Filtrat, das infolge der Umsetzung zwischen den Carbonaten und Sulhydrat Bicarbonat enthält, zur Zerstörung des Bicarbonats mit Methylorange als Indicator mit n-Salzsäure neutralisiert, wie bei 1. mit Quecksilberchlorid gefällt und nun die nach der oben angeführten Gleichung 2. aus dem Thiosulfat entstandene freie Säure titriert. Das Ergebnis ist das Maß für das vorhandene Thiosulfat. Die Differenz der Ergebnisse der Teilmethoden 1. und 2. liefert den Sulhydratgehalt.

III. Ein dritter aliquoter Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit Jod und im unmittelbaren Anschluß daran mit Alkali titriert. Wie die folgenden Gleichungen:



zeigen, liefern nur das Sulhydrat und das Sulfit titrierbares Wasserstoffion. Man kann also, da der Sulhydratgehalt nach Teilmethode I. und II. bekannt ist, den Gehalt an Sulfit berechnen.

IV. Der Sulfidgehalt endlich ergibt sich aus der jodo-

¹⁾ Lung - Berlin, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. 1921; Bd. I, S. 924.

²⁾ Dr. A. Wöber, Ch.-Ztg. 1920, S. 601.

metrischen Bestimmung, wenn man von dem Gesamtjodverbrauch den auf die drei anderen, ihrer Menge nach nunmehr ja bekannten Bestandteile entfallenden Anteil des Jodverbrauchs abzieht.

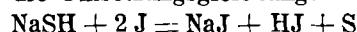
Das skizzierte Verfahren wird von Berlin a. a. O. ohne Einschränkung empfohlen, obwohl Wöber selbst in seiner Veröffentlichung als Beleg nur ein einziges Ergebnis, und zwar nicht das Ergebnis einer Einzelanalyse, sondern das Durchschnittsergebnis von mehreren Analysen, anführt und diese Analysen nur in einem einzigen Mengenverhältnis der vier Komponenten, nämlich zu gleichen Teilen, durchgeführt sind. Gerade dieses Mengenverhältnis kommt aber für die Praxis der Sulfhydratanalyse nicht in Frage, denn in diesem Falle ist die Komponente Sulfhydrat gegenüber den anderen drei Komponenten, die ja nur als Verunreinigung zu werten sind, in weit überwiegender Menge vorhanden.

Es wird demnach nicht überraschen, daß man bei der Untersuchung der Sulfhydratlaugen nach dem Wöberischen Verfahren wenigstens in der üblichen Ausführungsform mit Zinkcarbonat vollständig falsche Werte erhalten kann.

Eigene Versuche.

Versuchsmaterial: Für die von uns durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Lösungen verwendet:

I. 150 g Ätnatron mit 95,60 % Ätnatron und 4,24 % Natriumcarbonat wurden in einem Literkolben aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Dann wurde durch den Kolben, zur Verdrängung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, ein Strom von sauerstofffreiem Stickstoff geleitet, bis zur Marke gefüllt und die Lösung unter Abschluß von Licht und Luft aufbewahrt. Zur Untersuchung der Lösung wurde ein aliquoter Teil mit Jod und unmittelbar daran mit Alkali titriert. Wie die Umsetzungsgleichung:



zeigt, muß, wenn die Lösung reines, von Sulfid, Sulfhydrat und Thiosulfat freies Sulfhydrat enthält, der Alkaliverbrauch halb so groß wie der Verbrauch an Jod sein. Die Untersuchung ergab für 0,5 ccm ursprünglicher Lauge:

Jodverbrauch . . . 35,92 ccm,

Alkaliverbrauch . . . 17,95 ccm.

Die Lösung enthielt also nur Sulfhydrat, und zwar 201,3 g im Liter. Zur Kontrolle wurde ein anderer Teil der Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt und die nach der oben angeführten Gleichung 1. entstandene freie Säure titriert. Das Resultat 200,8 g Sulfhydrat im Liter stimmte mit dem oben angeführten Ergebnis gut überein. Das Mittel betrug 201,1 g Sulfhydrat im Liter.

II. Eine Natriumsulfidlösung, die nach iodometrischer Bestimmung 10,1 g Natriumsulfid im Liter enthielt. Von Sulfhydrat war diese Lösung frei, denn sie enthielt weder nach der Titration mit Jod noch nach der Fällung mit Quecksilberchlorid freie Säure.

III. Eine in üblicher Weise hergestellte und kontrollierte Thiosulfatlösung mit 10,03 g Thiosulfat im Liter.

IV. Eine durch Auflösen von reinstem, zweimal umkristallisierten Natriumsulfit · 7 aq. erhaltene Natriumsulfatlösung, die nach iodometrischer Kontrolle 4,98 g Natriumsulfit im Liter enthielt.

V. Zinkcarbonat und

VI. Cadmiumcarbonat, beides frisch hergestellt durch Fällung von Zinksulfat oder Cadmiumsulfat mit Soda in der Hitze und Auswaschen des Niederschlags bis zur neutralen Reaktion.

Die unter I.—IV. genannten Lösungen wurden in einem, den technischen Sulfhydratlaugen etwa entsprechenden Mengenverhältnis gemischt.

Arbeitsweise: Die erhaltene Mischlösung wurde genau nach der Vorschrift von Wöber, wie sie in der Chemikerzeitung l. c. angegeben ist, unter Anwendung entweder von Zinkcarbonat oder von Cadmiumcarbonat untersucht. Ferner wurde bei der Fällung des Sulfids und des Sulfhydrats in Teilreaktion 2. nach dem Vorschlag von Dr. E. Benesch⁴⁾ an Stelle der Carbonate Zinksulfat angewendet, wobei die Lösungen, um eine Zersetzung des Thiosulfats und des Sulfits durch die aus der Umsetzung des Sulfhydrats mit dem Zinksulfat freiwerdende freie Mineralsäure zu verhindern, vor dem Hinzufügen von Zinksulfat mit Natriumacetat versetzt wurden.

Ergebnisse: Die Ergebnisse der Versuche sind in der beigefügten Tabelle zusammengestellt. Die Durchsicht der Tabelle zeigt folgendes:

I. Bei Anwendung von Zinkcarbonat bekommt man vollständig falsche Werte. Diese Tatsache, die hier nur durch einen Versuch belegt worden ist, ist im hiesigen Laboratorium bereits bei früheren Gelegenheiten, bei denen teils käufliches Zinkcarbonat, teils wie bei Versuch 1. der Tabelle frisch gefälltes Zinkcarbonat verwendet wurde, beobachtet worden. Die Versuche haben immer wieder gezeigt, daß nach der Behandlung der Sulfhydratlösung mit Zinkcarbonat noch eine merkliche Menge Schwefelwasserstoff im Filtrat vorhanden ist. Wenn die Versuche also mit Zinkcarbonat wirklich durchführbar sein sollten, so könnte dies nur möglich sein, wenn man ein besonders wirksames

⁴⁾ Dr. E. Benesch, Ch.-Ztg. 1924, S. 573.

Sulfhydratlaugen.

Vers.-Nr.	Fällungs-mittel	g/L NaSH			g/L Na ₂ S			g/L Na ₂ S ₂ O ₃			g/L Na ₂ SO ₃		
		An-gewendet:	Ge-funden:	△	An-gewendet:	Ge-funden:	△	An-gewendet:	Ge-funden:	△	An-gewendet:	Ge-funden:	△
1.	ZnCO ₃	201,1	195,8	- 5,3	0	2,8	+ 2,8	0	8,5	+ 8,5	0	5,0	+ 5,0
2.	CdCO ₃	201,1	200,4	- 0,7	0	0,3	+ 0,3	0	0	0	0	0,10	+ 0,1
3.	"	201,1	200,2	- 0,9	10,1	9,95	- 0,15	0	0,20	+ 0,2	0	0	± 0
4.	"	201,1	200,4	- 0,7	0	0,2	+ 0,2	0	0,40	+ 0,4	5,0	4,80	- 0,2
5.	"	201,1	200,9	- 0,2	0	0,3	+ 0,3	10,0	10,10	+ 0,1	0	0,2	+ 0,2
6.	"	201,1	200,4	- 0,7	10,1	10,2	+ 0,1	10,0	10,10	+ 0,1	5,0	4,8	- 0,2
7.	ZnSO ₄	201,1	201,0	- 0,1	0	0	± 0	0	0	± 0	0	0	± 0
8.	"	201,1	201,0	- 0,1	10,1	10,1	± 0	0	0	± 0	0	0	± 0
9.	"	201,1	203,6	+ 2,5	0	0	± 0	0	0	± 0	5,0	0,5	- 4,5
10.	"	201,1	201,6	+ 0,5	0	1,0	+ 1,0	10,0	5,5	- 4,5	0	0	± 0
11.	"	201,1	201,3	+ 0,2	10,1	11,2	+ 1,1	10,0	5,0	- 5,0	0	0	± 0
12.	"	201,1	203,0	+ 1,9	10,1	10,0	- 0,1	0	1,0	+ 1,0	5,0	0,5	- 4,5
13.	"	201,1	203,1	+ 2,0	0	1,0	+ 1,0	10,0	5,2	- 4,8	5,0	0,5	- 4,5
14.	"	201,1	203,3	+ 2,2	10,1	11,0	+ 0,9	10,0	6,0	- 4,0	5,0	0,5	- 4,5

Zinkcarbonat verwendet. Eine Vorschrift zur Herstellung eines solchen Zinkcarbonats ist, soweit hier bekannt ist, nicht vorhanden.

II. Die mit Zinksulfat erhaltenen Ergebnisse sind, wie die Versuche 7–14 zeigen, für die Analyse von technischen Sulfhydratlaugen unbrauchbar.

III. Die mit Cadmiumcarbonat erhaltenen Versuche 2–6 können als vollkommen befriedigend angesehen werden.

Schlüsse ergibt.

Zur Analyse von technischen Sulfhydratlaugen, welche neben Sulfhydrat als Hauptbestandteil geringere Mengen Sulfid, Thiosulfat und Sulfit enthalten, ist das Verfahren von Wöber gut geeignet, sofern man die Fällung des Schwefelwasserstoffs durch frisch gefälltes Cadmiumcarbonat vornimmt. [A. 259.]

Beziehungen zwischen Konstitution und Geschmack von α -Aminosäuren.

Von ALFRED HEIDUSCHKA und ERNST KOMM.

Aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungsschemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 13./11. 1924.)

Die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Geschmack chemischer Verbindungen sind noch nicht restlos erforscht worden. Auf Grund der Untersuchungen und der sorgfältigen Klassifizierung der einzelnen Ergebnisse von G. Cohn¹⁾ kann man verschiedene Atomgruppierungen erkennen, die für sich allein oder beim Eintritt in verschiedene Bindungen einen bestimmten Geschmack aufweisen. Gruppen, die nur geschmackverleihend wirken, selber aber nicht Träger eines bestimmten Geschmacks sind, bezeichnet man als „sapophor“. Hierzu gehören vornehmlich die Nitro- und Hydroxylgruppe, ferner Alkylgruppen unter gewissen Bedingungen. Dagegen sind andere Atomgruppierungen wiederum stets Träger eines Geschmacks. So kennen wir acidogene Gruppen, wie z. B. die Carboxylgruppe, ferner amarogene Komplexe, die stets einen bitteren Geschmack führen. Einen charakteristisch-süßen Geschmack besitzt die Atomgruppierung $>C< \begin{matrix} NH \\ COOH \end{matrix}$, welche man als „dulcigen“ bezeichnet. Dieser Atomkomplex gehört als Charakteristikum allen α -Aminosäuren an und bedingt den süßen Geschmack der meisten Vertreter dieser Stoffe.

Es interessierte uns nun, den Zusammenhängen zwischen Konstitution und Geschmack von α -Aminosäuren nachzugehen, da diese Verbindungen auf Grund ihrer Eigenschaften ein geeignetes Material für derartige Untersuchungen sind. Als erste Studie hierüber verfolgten wir quantitativ die Zu- bzw. Abnahme der Stärke des süßen Geschmacks von Aminosäuren. Wir führten diese Messungen mit Hilfe der von Th. Paul²⁾ empfohlenen und bereits mehrfach praktisch angewandten „Konstanzmethode“ aus. Als Maßeinheiten wurden die von Th. Paul vorgeschlagenen Begriffe „Süßungsgrad“ und „molekularer Süßungsgrad“ benutzt.

Auf diese Weise untersuchten wir zunächst Glykokoll, Sarkosin, d,L-Alanin und d-Alanin. Es wurden die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Werte für den Süßungsgrad (SG) und den molekularen Süßungsgrad (MSG) bezogen auf Zucker = 1 gefunden:

Aminosäure	Molekulargewicht	Süßungsgrad	Molekularer Süßungsgrad
Glykokoll . . .	75	0,64	0,14
Sarkosin . . .	89	0,62	0,16
d,L-Alanin . . .	89	0,92	0,24
d-Alanin . . .	89	0,73	0,19

Aus diesen Werten kann man einige interessante Schlüsse ziehen; zunächst über den Zusammenhang von Molekulargewicht und Stärke des Geschmacks. G. Cohn weist auf Grund mehrerer Beobachtungen, z. B. an zwei- und mehrwertigen Alkoholen, auf die Erscheinung hin, daß mit steigendem Molekulargewicht chemisch einer Klasse angehörende Verbindungen ihren Geschmack von süß nach bitter oder geschmacklos ändern. Dies ist nach Cohn dadurch erklärbar, daß — „abgesehen von der Minderung der Löslichkeit — das Verhältnis der geschmackverleihenden Atomkomplexe zum Gesamtatomkern immer ungünstiger wird“. Bei den niederen Vertretern der Aminosäuren scheint nun diese Regel nicht zuzutreffen; im Gegenteil haben wir mit steigendem Molekulargewicht am Beispiel des Glykokoll und Alanin eine Zunahme des süßen Geschmacks festgestellt. Dieser Befund weist darauf hin, daß wohl nicht allein das Verhältnis von geschmacktragender Gruppe zur Größe des Gesamtatomkerns die Stärke des Geschmacks bedingt, sondern daß noch weitere Faktoren mitwirken. Bei den höheren Gliedern der Aminosäuren aber läßt sich wieder im Vergleich zu den niederen Vertretern bereits qualitativ eine wesentliche Abnahme des Süßungsgrades feststellen. (Leucin schmeckt z. B. nur noch sehr schwach süß.)

Bemerkenswert ist ferner, daß durch den Eintritt einer N-gekuppelten Methylgruppe in das Glycinmolekül keine Veränderung der Stärke des süßen Geschmacks erfolgt. Glykokoll und Sarkosin besitzen annähernd den gleichen Süßungsgrad. Im allgemeinen wird durch Alkylierung einer Amidgruppe ein süßer Geschmack erzeugt. Bei der Methylierung und Phenylierung der Aminogruppe des Dulcins hat Thoms³⁾ allerdings gerade das Gegenteil erfahren. Allem Anschein nach verstärkt aber die N-Alkylierung einer bereits süß schmeckenden Verbindung den Süßungsgrad nicht.

Die Stereoisomerie ist — wie in vielen Beispielen nachgewiesen — der Grund für wesentliche Geschmacksunterschiede. Wir haben im Hinblick hierauf vorläufig d,L-Alanin und d-Alanin geprüft. Die L-Form stand uns leider nicht zur Verfügung. Beide untersuchten stereoisomeren Verbindungen waren qualitativ in bezug auf den süßen Geschmack nicht einwandfrei zu unterscheiden. Unsere quantitativen Untersuchungen ergaben, wie aus der Tabelle ersichtlich, Unterschiede.

Versuchsteil.

Die Ausführung der Meßversuche geschah nach den Vorschriften von R. Paul⁴⁾ mit Hilfe der sogenannten Konstanzmethode. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in bezug auf die Stärke ihres süßen Geschmacks verglichen mit einer Skala von Zuckerlösungen (Rübenzuckerraffinade), deren Konzentrationsunterschiede gleich waren. Die Anzahl der Versuchspersonen betrug 10–14. Das Kosten der zu untersuchenden Lösungen erfolgte gleichzeitig auf Kommando. Zwischen den Kostproben lagen Pausen, in denen störende Einflüsse auf den Geschmack durch Genießen von Brot und Wasser beseitigt wurden. Die verschiedenen Skalenlösungen prüften wir nicht in bestimmter Reihenfolge, sondern beliebig durch-

¹⁾ G. Cohn, Die organischen Geschmacksstoffe, Berlin 1914.

²⁾ Th. Paul, Z. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 43, 137 [1922].

³⁾ 88. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte in Innsbruck 1924.

⁴⁾ R. Paul, Biochem. Z. 125, 97 [1921].