

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 $>C<\text{NH}_2\text{COOH}$, 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 Glykokolls und Alanins 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 Thomas³⁾ 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 bestimmarter 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].

einander. Bei jeder Reizstufe wurde zweimal gekostet unter Umkehrung der Reihenfolge. Die einzelnen Urteile wurden in Tabellen eingetragen und mit „stärker“, „schwächer“- oder „gleich“-süß bezeichnet. „Unsicher“-Urteile wurden als „gleich“ gewertet. Die Berechnung geschah nach der Methode von Spearman und Wirth. Das Ergebnis trugen wir nach dem Zusammenziehen der einzelnen Urteile zunächst in ein Koordinatensystem ein, und berechneten dann nach den folgenden Formelgleichungen die untere und obere Reizschwelle:

$$1) \quad S_o = \frac{1}{2} (D_o + D_{o+1}) - \frac{E St \cdot i}{n}$$

$$2) \quad S_u = \frac{1}{2} (D_u + D_{u+1}) + \frac{E Schw \cdot i}{n}$$

Die Formelzeichen bedeuten:

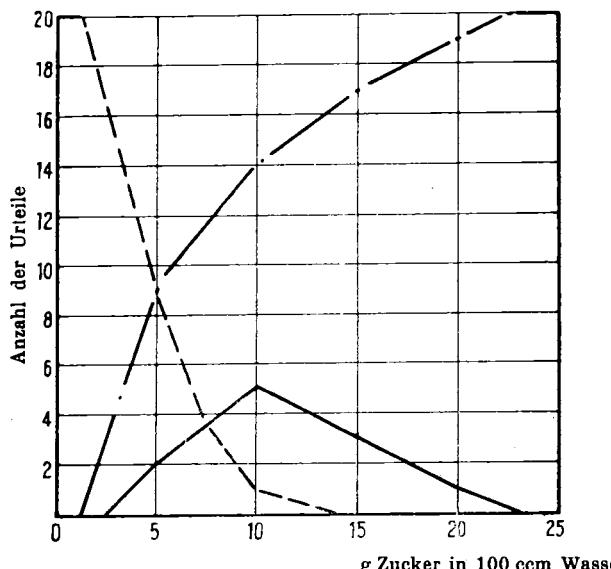
S_o = obere Schwelle,
 S_u = untere Schwelle,
 D_o = Wert der obersten Reizstufe,
 D_u = Wert der untersten Reizstufe,
 $E Schw$ = Summe der Schwächeurteile,

$E St$ = Summe der Stärkerurteile,
 i = Wert einer Reizstufe (Konzentrationsabstand der Skalenlösungen),
 n = Anzahl der Urteile auf jeder Reizstufe.

Die Zone der Gleichheit des süßen Geschmacks der Versuchs- und Skalenlösung liegt zwischen den Werten der oberen und unteren Reizschwelle, was ebenfalls grafisch veranschaulicht wird. Das Mittel zwischen diesen beiden Werten legten wir unseren Berechnungen des Süßungsgrades (SG) und des molekularen Süßungsgrades (MSG) zugrunde.

1. Ermittlung des Süßungsgrades von Glykokoll.

Das Glycin stellten wir uns einmal synthetisch aus Monochloressigsäure in der üblichen Weise dar und gewannen es ferner durch Hydrolyse von Seidenabfällen. 10 g des reinen Produktes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit Zuckerlösungen verglichen.



Verglichen gegen 10 g Glykokoll in 100 ccm Wasser gelöst.
— „Stärker“-Urteile (Zuckerlösung stärker süß als Glykokollösung)
--- „Schwächer“-Urteile (Glykokollösung ist süßer als Zuckerlösung)
- - - „Gleich“-Urteile (Zucker- und Glykokollösung sind gleich süß)
(Die Signaturen sind in allen nachfolgenden graphischen Darstellungen gleichbedeutend beibehalten.)

Fig. 1.

Die Anzahl der Versuchspersonen betrug 10, die Zahl der Urteile 20.

Aus der Tabelle sind die Summen der einzelnen Urteile zu entnehmen:

„Stärker“-Urteile: 79,
„Schwächer“-Urteile: 30,
„Gleich“-Urteile: 11.

Die Zahlen in die Formeln eingesetzt, ergeben die folgenden Werte:

$$\text{Obere Reizschwelle } = S_o = \frac{1}{2} (25 + 30) - \frac{79 \cdot 5}{20} = 7,75$$

$$\text{Untere Reizschwelle } = S_u = \frac{1}{2} (0 - 5) + \frac{30 \cdot 5}{20} = 5,0$$

Die Richtigkeit dieser Werte lässt sich prüfen durch den Ausdruck:

$$\frac{E Gl \cdot i}{n} = \frac{11 \cdot 5}{20} = 2,75$$

Die Differenz der beiden gefundenen Reizschwellen muß gleich dem Werte dieses Quotienten sein:

$$7,75 - 5,00 = 2,75.$$

Die Gleichheitszone gestaltet sich also mithin wie in der folgenden Darstellung angedeutet:

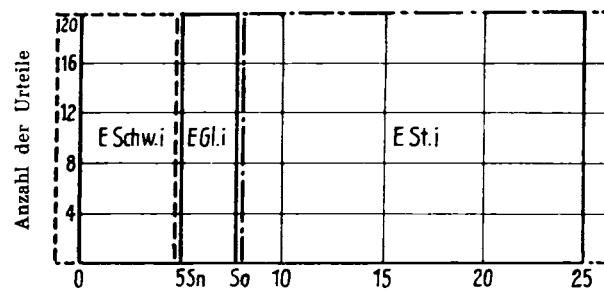
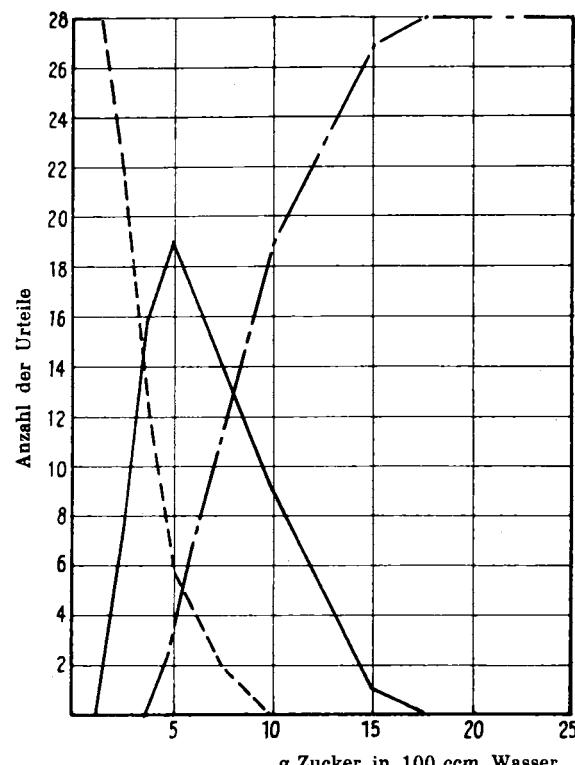


Fig. 2.



Verglichen mit 10 g Sarkosin in 100 ccm Wasser.
Fig. 3.

⁵⁾ Für die unterste Reizstufe benutzten wir bei diesen wie auch bei den folgenden Bestimmungen zur Berechnung den Wert Null. Praktisch verwandten wir als tiefste Konzentration 0,5 %ige Zuckerlösungen. Ein Fehler entsteht ja dabei nicht. Diese Umstellung ist notwendig zur Einhaltung des gleichen Konzentrationsunterschiedes der Skalenlösungen.

⁶⁾ $E Gl = \text{Summe der „Gleich“-Urteile.}$

Von der Berechnung des Häufungswertes nach Pauli nahmen wir Abstand und legten unseren Berechnungen auch bei den folgenden Versuchsreihen das einfache arithmetische Mittel der Gleichheitszone zugrunde. Für dieses errechnet sich auch aus den Schwellenwerten S_o und S_u der Wert: 6,4. Das Süßungsvermögen von 1 g Glykokoll entspricht mithin dem von 0,64 g Zucker, d. h. nach den von Paul vorgeschlagenen Einheiten beträgt der Süßungsgrad des Glykokolls $SG = 0,64$ und der molekulare Süßungsgrad $MSG = \frac{75 \cdot 0,64}{342} = 0,14$.

2. Ermittlung des Süßungsgrades von Sarkosin.

Die N-Methylaminoessigsäure wurde nach Fischer und Bergmann⁷⁾ aus Toluolsulfoglycin durch Methylierung und nachfolgende Spaltung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen.

Eine 10%ige Sarkosinlösung (Lösungsmittel: Wasser) verglichen wir mit einer Skala von Zuckerlösungen. Anzahl der Versuchspersonen: 14, Zahl der Urteile für jede Reizstufe 28.

Die Anzahl der abgegebenen einzelnen Urteile beträgt:

- „Stärker“-Urteile: 105,
- „Schwächer“-Urteile: 34,
- „Gleich“-Urteile: 29.

Aus den Formeln errechnen sich die Werte:

$$\text{Obere Reizschwelle } S_o = \frac{1}{2} (25 + 30) - \frac{105 \cdot 5}{28} = 8,7$$

$$\text{Untere Reizschwelle } S_u = \frac{1}{2} (0 - 5) + \frac{34 \cdot 5}{28} = 3,6.$$

Zur Kontrolle die erhaltenen Zahlen in den Ausdruck $\frac{E_{Gl-i}}{n}$ eingesetzt, ergibt den Wert: $\frac{29 \cdot 5}{28} = 5,1$, welcher mit der Differenz der Schwellenwerte übereinstimmt ($8,7 - 3,6 = 5,1$).

Die Gleichheitszone veranschaulicht die folgende Darstellung:

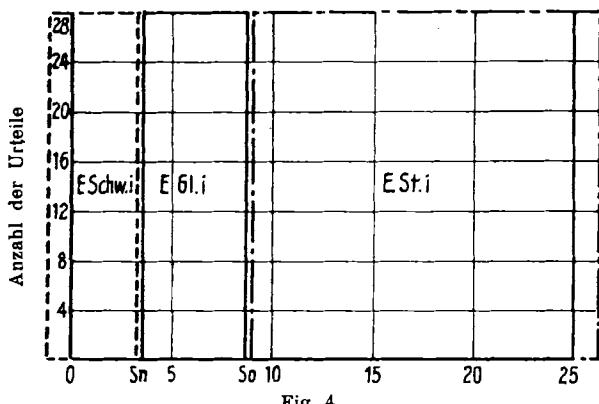


Fig. 4.

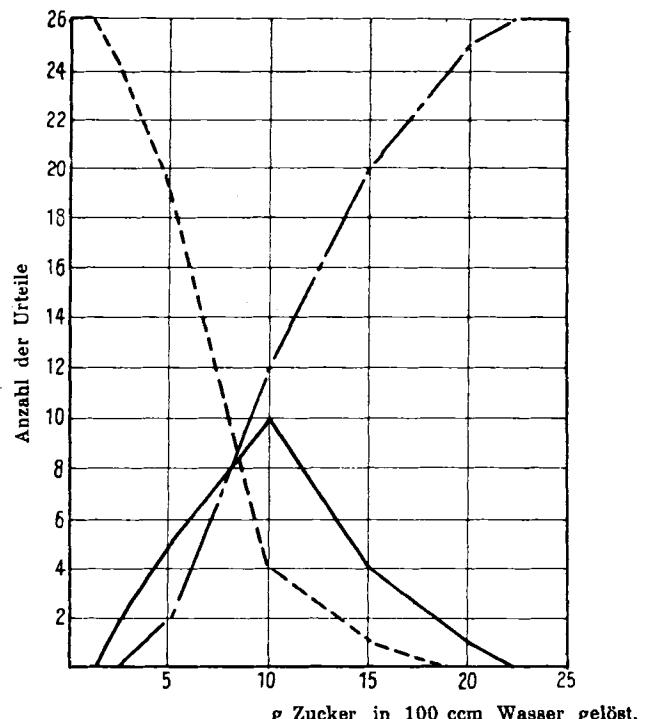
Der Mittelwert aus den beiden Schwellenwerten beträgt: 6,2. 1 g Sarkosin entspricht in seinem Süßungsvermögen 0,62 g Zucker, der Süßungsgrad des Sarkosins beträgt daher $SG = 0,62$ und der molekulare Süßungsgrad $MSG = \frac{89 \cdot 0,62}{342} = 0,16$.

3. Bestimmung des Süßungsgrades von d,l-Alanin.

Inaktives Alanin gewannen wir durch Amidierung von α -Brompropionsäure. Eine 10%ige Lösung der Aminosäure wurde in der gleichen Weise wie bei den vorigen

⁷⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, Ann. 398, 96 [1913].

Versuchen durch Kostproben mit einer Zuckerlösungs-skala verglichen. Die Anzahl der Versuchspersonen betrug 13, die Zahl der Versuche bei jeder einzelnen Reizstufe mithin 26.



g Zucker in 100 ccm Wasser gelöst.
Verglichen mit 10 g d,l Alanin in 100 ccm Wasser gelöst.

Fig. 5.

Die Summen der einzelnen Urteile betragen:

- „Stärker“-Urteile: 85,
- „Schwächer“-Urteile: 50,
- „Gleich“-Urteile: 21.

Die obere und untere Reizschwelle errechneten wir nach den Formeln:

$$S_o = \frac{1}{2} (25 + 30) - \frac{85 \cdot 5}{26} = 11,2$$

$$S_u = \frac{1}{2} (0 - 5) + \frac{50 \cdot 5}{26} = 7,2.$$

Die Differenz dieser Werte ($11,2 - 7,2 = 4,0$) stimmte mit dem zur Kontrolle herangezogenen Wert der Formel $\frac{E_{Gl-i}}{n} = \frac{21 \cdot 5}{26} = 4,0$ überein. In der nachstehenden grafischen Darstellung ist die Gleichheitszone veranschaulicht:

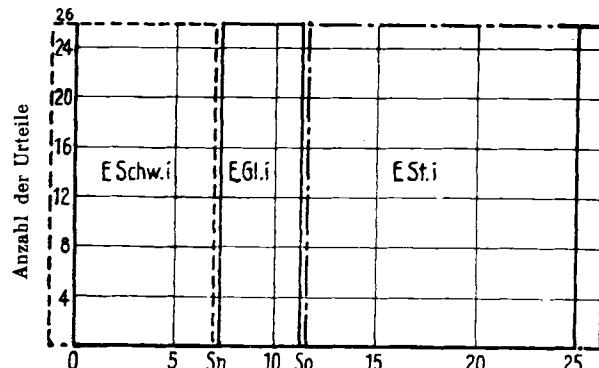
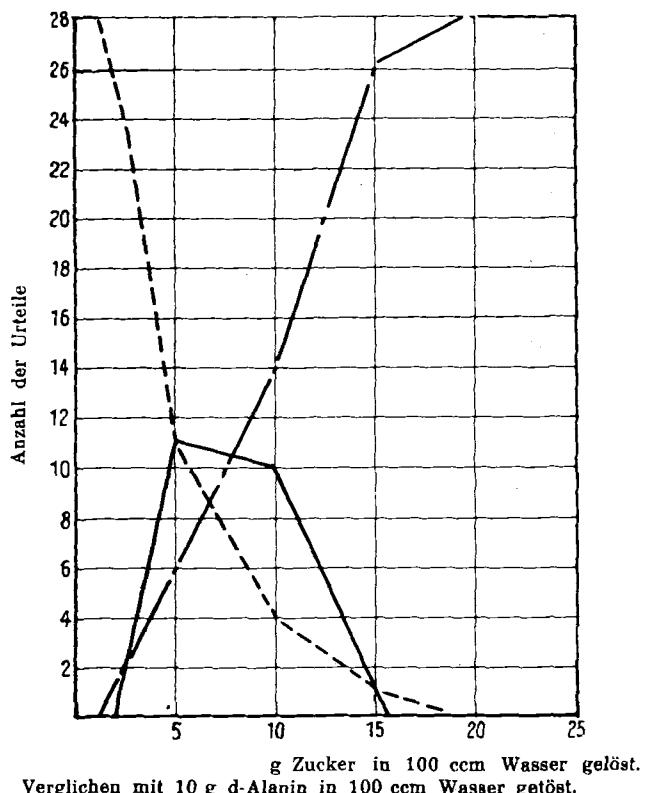


Fig. 6.

Das arithmetische Mittel der Gleichheitszone liegt bei 9,2. 0,92 g Zucker besitzen das gleiche Süßungsvermögen wie 1 g d,l-Alanin; der Süßungsgrad des letzteren beträgt mithin: $SG = 0,92$ und der molekulare Süßungsgrad $MSG = \frac{89 \cdot 0,92}{342} = 0,24$.

4. Ermittlung des Süßungsgrades
von d-Alanin.

d-Alanin stellten wir durch Hydrolyse von Seidenabfällen in der üblichen Weise dar. Eine 10%ige wässrige Lösung der Aminosäure kam mit der Zuckerlösungs-skala zum Vergleich. An den Kostproben nahmen 14 Personen teil. Die auf jede Reizstufe fallende Anzahl von Proben betrug 28.



Verglichen mit 10 g d-Alanin in 100 ccm Wasser gelöst.
Fig. 7.

An einzelnen Urteilen erhielten wir:

- „Stärker“-Urteile: 102,
- „Schwächer“-Urteile: 44,
- „Gleich“-Urteile: 22.

Beim Einsetzen dieser Zahlen in die Formeln berechnen sich für die

$$\text{obere Reizschwelle: } S_o = \frac{1}{2} (25 + 30) - \frac{102 \cdot 5}{28} = 9,3$$

$$\text{untere Reizschwelle: } S_u = \frac{1}{2} (0 - 5) + \frac{44 \cdot 5}{28} = 5,4.$$

Die Kontrollrechnung ergab den Wert: $\frac{22 \cdot 5}{28} = 3,9$, welcher mit der Differenz der Schwellenwerte ($9,3 - 5,4 = 3,9$) übereinstimmt. Die nachstehende Darstellung veranschaulicht die Gleichheitszone:

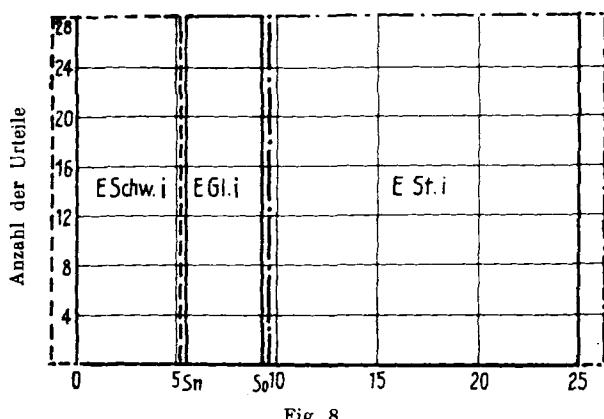


Fig. 8.

Das arithmetische Mittel der Gleichheitszone errechnet sich zu 7,3. Daraus folgt, daß 1 g d-Alanin das Süßungsvermögen von 0,73 g Zucker besitzt. d-Alanin besitzt mithin den Süßungsgrad SG = 0,73 und den molekularen Süßungsgrad MSG = $\frac{89 \cdot 0,73}{342} = 0,19$.

[A. 251.]

Aus der Geschichte der chemischen Industrie.

Friedrich Wilhelm Curtius (1782–1862), ein Begründer der anorganisch-chemischen Großindustrie am Niederrhein vor hundert Jahren.

Von Prof. Dr. THEODOR CURTIUS, Heidelberg.

(Eing. 17.1. 1925.)

Am 24. 6. 1824 richtete der Kaufmann F. W. Curtius zu Duisburg a. Rh., Inhaber eines Geschäfts in Drogen und Medizinalwaren und gleichzeitig Teilhaber der Firma Curtius, Carstanjen und de Haen, Handel in Farbwaren en gros, durch den Bürgermeister Davidis an die Regierung in Düsseldorf das Gesuch¹⁾), im „Cassler Feld“ bei Duisburg eine Fabrik errichten zu dürfen, um darin „Schwefelsäure und andere damit in Verbindung stehende Chemikalien“ anzufertigen. Die nötigen Gebäude sollten aus einem Hauptgebäude von 200 Fuß Länge und 113 Fuß Breite, die Front nach der Ruhrseite gekehrt, und einigen kleinen Nebenlokalen bestehen.

F. W. Curtius bemerkte, daß diese Anlage auch für die Stadt im allgemeinen nicht unwichtig sein und ein lebhafter Handelsverkehr dadurch erzeugt werde.

Am 2. 8. 1824 genehmigte die Kgl. Regierung in Düsseldorf dieses Gesuch²⁾.

F. W. Curtius³⁾ stammte aus einer alten Lehrtenfamilie, die ihren Ausgang von Bremen genommen hat. Sein Vater, sein Großvater und Urgroßvater waren gefeierte Ärzte in Goch, Lippstadt und Detmold. Er selbst mußte nach dem frühen Tode des Vaters und dem noch früheren der Mutter, 14jährig in die Welt hinaus. Er sollte Mediziner werden, aber das in der Napoleonischen Zeit am Niederrhein fast völlig verlorene Vermögen des Vaters reichte dazu nicht mehr aus.

Er erlernte die Pharmazie in Bielefeld und konditionierte in Mörs, bis er, einem unüberwindlichen Triebe folgend, 1801 auf einem kleinen Segelschiff und mit wenig Mitteln eine Reise nach Amerika antrat⁴⁾. Da er sich tüchtige naturwissenschaftliche, namentlich botanische, auch medizinische Kenntnisse angeeignet, hatte er die abenteuerliche Absicht, im Besitz eines Empfehlungsschreibens einer vornehmen Patientin seines Vaters, A. von Humboldt seine Dienste als Gehilfe anzubieten⁵⁾. Es kam nicht zur Ausführung dieses Plans, da ihm die Mittel fehlten.

F. W. Curtius praktizierte aber als Arzt mit anerkanntem Geschick eine Zeitlang in Baltimore und Lancaster in Pennsylvania; sein Gewissen sträubte

¹⁾ Beiträge zur Geschichte der Familie Curtius (Korte) aus Bremen, zusammengestellt und bearbeitet von C. vom Berg, S. 161. Buchdruckerei Ed. Lintz, A.-G., Düsseldorf, 1923.

²⁾ Ebenda, S. 162.

³⁾ Th. Curtius: F. W. Curtius (1782–1862), ein Lebensbild, ebenda, S. 190.

⁴⁾ Ebenda, S. 156.

⁵⁾ Ebenda, S. 192.