

Bestimmung des Aufnahmevermögens.

Die Bestimmung des Aufnahmevermögens erfolgte bei allen hier beschriebenen Austauschern in einem mit einer Glasfritte am unteren Teil ausgerüsteten Durchsatzrohr, in welchem der aktivierte, neutral-gewaschene Austauscher untergebracht war. Bei Kationenaustauschern ließ man durch die Fritte eine normale Natriumchlorid- bzw. -acetat-Lösung eintreten, bis in der oben abfließenden Lösung keine freie Säure mehr nachweisbar war. Die in Freiheit gesetzte Säure wurde durch Titration gegen Methylorange bzw. Phenolphthalein bestimmt. Bei Anionenaustauschern ließ man (ebenfalls im Durchsatzrohr) je nach der Kapazität des Austauschers eine abgemessene Menge an n oder $n/10$ -Säure auf den aktivierten, neutral gewaschenen Austauscher im Überschuß einwirken und behandelte diesen dann so lange mit dest. Wasser, bis keine Säure mehr abgelöst wurde. Durch Abzug der nicht gebundenen, überschüssigen, einschließlich der beim Waschen abgelösten Säuremenge von der vorgelegten ergibt sich der vom Austauscher gebundene Säureanteil. Bei der Bestimmung des Neutralsalz-Spaltungsvermögens ließ man eine normale Kochsalz-Lösung im Durchsatzrohr so lange auf den Anionenaustauscher einwirken, bis die abfließende Lösung keine Natronlauge mehr enthielt. Diese wurde durch Titration in der Hitze gegen Phenolphthalein bestimmt.

Nach Bestimmung des Ionenumsatzes wurden die Austauscher erneut aktiviert, neutral gewaschen und bei 110° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich auf Lignin-Basis Ionenaustauscher mit ausgesprochen selektiven Eigenschaften aufbauen lassen. Als Ausgangsstoff für Kationenaustauscher kommt in erster Linie die Ligninsulfonsäure in Betracht, jedoch lassen sich auch aus isoliertem Lignin Kationenaustauscher, von welchen die mit Carboxyl-Gruppen ausgerüsteten

besonderes Interesse verdienen, herstellen. Es wurde weiter gezeigt, daß man durch Einführung basischer Gruppen ins Lignin zu sehr wirksamen Anionenaustauschern gelangt, welchen ein spezifisches Adsorptionsvermögen für hochpolymere Stoffe, z. B. Ligninsulfonsäure, verliehen werden kann. Die Adsorption der Ligninsulfonsäure ist wegen ihrer Anreicherung und Abtrennung von den Zuckern aus den verd. Sulfitaugen von technischem Interesse. Durch Einführung von Ammonium-Gruppen, vorwiegend mit Hilfe von Addukten aus Epichlorhydrin und cyclischen tertiären Aminen, werden erstmalig Anionenaustauscher mit einem ausgeprägten Vermögen zur Neutralsalzsäure erhalten. Durch eine geeignete Nachbehandlung der hochquellfähigen Anionenaustauscher mit vernetzenden Mitteln kann die maximale Quellbarkeit so beeinflusst werden, daß das Adsorptionsvermögen für hochpolymere Säuren ganz verschwindet, für niedermolekulare anorganische oder organische Säuren jedoch in vollem Umfang erhalten bleibt. Der Wirkungsgrad, worunter der Teil des Stickstoffs verstanden wird, der am Ionenaustausch beteiligt ist, ist bedeutend höher als bei Ionenaustauschern auf Phenylendiamin-Harz-Basis. Die Bestimmung des Adsorptionsvermögens von mono- und polyvalenten anorganischen und organischen Säureanionen hat ergeben, daß diese durchweg als monovalente Ionen gebunden werden. Eine bevorzugte Bindung bzw. größere Haftfestigkeit polyvalenter Ionen, wie der dreiwertigen Phosphat-Ionen, scheint jedoch erkennbar zu sein.

Auf Grund der bisherigen Befunde scheint das Lignin eine geeignete und volkswirtschaftlich bedeutende Quelle zur Herstellung ionenaustauschender Mittel zu sein.

Herrn O. Schilling bin ich für die geschickte Ausführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

Eingeg. 13. März 1944. [A. 29.]

Der gegenwärtige Stand der Klassifikation und objektiven Bewertung von Geschmacks- und Geruchsempfindungen (Auszug)*

Von Professor Dr. R. PLANK

Mitteilung aus der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

1. Geschmacksempfindung.

Während das Wesen des Schalles und des Lichtes und die Reize, die auf das Ohr und das Auge einwirken, physikalisch weitgehend geklärt sind, ist der Mechanismus der die Geschmacks- und Geruchsempfindungen hervorruhenden Reize noch keineswegs geklärt. Die physiologische und psychologische Forschung auf diesen Gebieten ist den physikalischen Erkenntnissen vorausgeeilt, so daß ein Gebäude errichtet wurde, das auf schwachen Fundamenten steht.

Geschmack und Geruch werden heute ausschließlich subjektiv bewertet; es besteht aber ein Bedürfnis, die subjektiven Eindrücke durch objektive Methoden zu ergänzen und zu kontrollieren. Im folgenden soll ein knapper kritischer Überblick gegeben werden über die bisher vorliegenden Versuche, objektive Methoden zu schaffen.

Der Genußwert oder die Schmackhaftigkeit der Lebensmittel setzt sich aus dem Geschmack und dem Geruch zusammen, stellt also einen komplexen Eindruck dar, dessen Analyse nur möglich ist, wenn man ihn zunächst in seine Bestandteile — Geschmack und Geruch — zerlegt. Es ist dann möglich, beim Geschmack mit 4 einfachen Qualitäten auszukommen: salzig, sauer, bitter und süß.

Es gibt nur wenige Stoffe, die nur eine der vier Grundqualitäten besitzen und die man daher als Normalstoffe einführen kann. Ihre Schwellenwerte x_s (etwa in mMol/l H_2O) bilden dann die Reizeinheiten der Grundqualitäten. Die Schwellenwerte sind, wie bei den anderen Sinnen, für verschiedene Versuchspersonen nicht gleich. Man muß diese daher sorgfältig auswählen und sie nur nach entsprechender Übung urteilen lassen. Normalstoff für den salzigen Geschmack ist NaCl ($x_s = 30$ mMol/l), für den sauren Geschmack werden vorzugsweise Salzsäure ($x_s = 2,5$) und Weinsäure ($x_s = 1,25$) vorgeschlagen; für den süßen Geschmack, der mit dem bitteren chemisch und physiologisch eng verwandt ist, wird Rohrzucker

($x_s = 20$), für den bitteren Geschmack Chininhydrochlorid ($x_s = 0,04$) oder Coffein ($x_s = 0,2$) als Normalstoff gewählt.

Um den zusammengesetzten Geschmack einer Substanz zahlenmäßig auszudrücken, wird ein Gemisch der Normalstoffe hergestellt, dessen Geschmack dem der untersuchten Substanz möglichst nahekommt. Ist die Anzahl der Schwellenwerte für den salzigen Normalstoff X_1 , für den sauren X_2 , den bitteren X_3 , den süßen X_4 , dann kann der prozentuale Reizanteil p_i einer beliebigen Geschmacksqualität definiert werden als

$$p_i = 100 \frac{X_i}{\sum X}$$

Zur geometrischen Interpretation zusammengesetzter Geschmacksempfindungen schlug bereits H. Henning¹⁾ das Geschmackstetraeder vor (die Ausdeutung von Henning müssen wir allerdings ablehnen), an dessen vier Spitzen die reinen Prinzipalqualitäten stehen. Jeder Punkt in dem Volumen des Tetraeders entspricht dann einer bestimmten Zusammensetzung (z. B. 20% salzig, 30% sauer, 10% bitter, 10% süß).

Um den Grad des salzigen (sauen, bitteren, süßen) Charakters festzulegen, stellte E. v. Skramlik²⁾ Mischungsgleichungen auf, in denen in molaren Konzentrationen gerechnet wird. Dabei machen sich individuelle Unterschiede bei den Versuchspersonen stark bemerkbar. Es scheint uns zweckmäßiger, Mischungsgleichungen in Anzahlen von Schwellenwerten der Normalstoffe aufzustellen und bei jeder Versuchsperson vorher die Schwellenwerte des Geschmacks für die Normalstoffe zu bestimmen.

Die Frage, ob sich Geruch und Geschmack überhaupt objektivieren lassen, hat zweifellos grundsätzliche Bedeutung. Die individuellen Unterschiede sind so groß, daß man z. B. mitunter von „Geschmacksblindheit“ (analog Farbenblindheit) sprechen kann; so werden z. B. von manchen Personen bitter schmeckende Stoffe (wie Phenylthiocarbamid) nicht als solche empfunden.

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 52“ und hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 16 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Februar 1945 Sonderpreis von RM. 3,15 statt RM. 4,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W35, Kurfürstenstraße 51.

¹⁾ Physiologie u. Psychologie des Geschmacks. Ergebn. Physiol. biol. Chem. exp. Pharmacol. 19. 1 [1921]. Verl. J. F. Bergmann, München. Vgl. auch Die Qualitätenreihe des Geschmacks. Z. Physiol. Abt. 1, 74, 208 [1916].

²⁾ Mischungsgleichungen im Gebiete des Geschmackssinnes. Z. Sinnesphysiol. 58, 36, 219 [1921].

Für den Zusammenhang zwischen dem Reiz (X) (ausgedrückt in Anzahlen von Schwellenwerten) und der Empfindung (Y) dürfte auch beim Geschmack das psycho-physische Gesetz von *Fechner-Weber* gelten:

$$Y = K \log X.$$

Um zahlenmäßig rechnen zu können, muß man zunächst eine Einheit der Geschmacksempfindung wählen. Wir gehen dabei von der Reizschwelle aus und nehmen als Beispiel die Qualität salzig. Unterhalb der Reizschwelle $x_s = 30 \text{ mMol./l}$ wird keinerlei Empfindung wahrgenommen; das bedeutet, daß bei diesem Reiz die Empfindung gerade den Wert Null überschreitet. Dem Wert $X = 1$ entspricht also $Y = 0$. Nimmt man an, daß die Unterschiedsschwelle beim Reiz die gleiche Größe hat wie die Reizschwelle x_s , dann kann man als Einheit der Empfindung diejenige Empfindung festsetzen, die durch die erste Unterschiedsschwelle des Reizes ausgelöst wird. Dem Wert $X = 2$ entspricht dann $Y = 1$, wodurch die Konstante K des *Fechner-Weberschen* Gesetzes den Wert

$$K = \frac{1}{\log 2} = 3.322$$

erhält. Der doppelten Empfindung $Y = 2$ entspricht dann der Reiz $X = 4 = 2^2$ usw.

Wendet man diese Überlegungen auf die Geschmacksgleichungen an, drückt man also darin die Zahlen der Reizschwellen X_i durch die Empfindungseinheiten Y_i aus, dann kann man in gleicher Weise wie oben die prozentualen Empfindungsanteile P_i der verschiedenen Geschmacksqualitäten nach der Gleichung

$$P_i = \frac{Y_i}{\sum Y}$$

berechnen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die individuellen Unterschiede in den Urteilen verschiedener Versuchspersonen bei den Empfindungsanteilen P_i viel geringer sind als bei den Reizanteilen p_i .

Wesentlich verwickelter werden die Verhältnisse, wenn man die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Grundqualitäten berücksichtigt, durch welche eine Verschiebung der Reizschwellenwerte x hervorgerufen wird. Z. B. kann der Schwellenwert von NaCl bei Gegenwart einer bitteren Komponente erheblich unterschritten werden. Bei quaternären Geschmackseindrücken können sehr verwickelte Kompensationen und Verstärkungen eintreten. Nahezu unbeeinflusst bleibt anscheinend nur die Komponente bitter. Will man aus den Geschmacksgleichungen zahlenmäßig richtige Ergebnisse erhalten, dann wird man erst die durch die gegenseitige Beeinflussung verschobenen Schwellenwerte x_s für jede einzelne Geschmacksqualität ermitteln müssen.

Für den Zusammenhang zwischen Geschmack und chemischer Konstitution gibt es bisher nur „Regeln“ mit zahlreichen Ausnahmen, aber keine Gesetze. Das liegt wohl daran, daß über das Wesen der Geschmacksempfindung noch keine Klarheit herrscht, obwohl eine Reihe von Theorien aufgestellt wurde. Die Geschmacksempfindungen besitzen eine Reaktionsgeschwindigkeit, was darauf hindeutet, daß sie im Munde durch chemische Reaktionen ausgelöst werden. Am schnellsten empfindet man den salzigen Geschmack, es folgen der süße, saure und schließlich der bittere Geschmack.

2. Geruchsempfindung.

Der Geruchssinn ist etwa 10^4 mal empfindlicher als der Geschmackssinn. Daher ist eine objektive Analyse der Geruchsempfindung nur mittels feinsten Meßinstrumente und wirksamer Verstärker durchführbar. Eine allgemein anerkannte Klassifikation der Gerüche durch Festlegung einiger weniger Prinzipalqualitäten, ähnlich wie beim Geschmack, ist bisher noch nicht gelungen. Wenig glücklich waren die Versuche zur geometrischen Darstellung der Geruchsqualitäten im sog. Geruchsprisma (*H. Henning*³⁾).

E. C. Crocker u. *L. Henderson*⁴⁾ führen alle Gerüche auf nur vier Fundamentalqualitäten zurück: 1. blumig, 2. sauer, 3. brenzlich, 4. caprylig, durch deren Zusammensetzung sie alle bekannten Gerüche darstellen wollen; sie behaupten, daß sich bei jedem dieser Fundamentalgerüche 9 Intensitätsstufen (0 bis 8) sicher unterscheiden lassen. Z. B. wird für den Geruch der Rose die Zahl 6423 angegeben, d. h. daß Stufe 6 für blumig, 4 für sauer, 2 für brenzlich und 3 für caprylig gewählt wurde. Andere Beispiele sind 3803 für Essigsäure und 7683 für frisch

gebrannten Kaffee. In dieser Klassifikation würde es also $9^4 = 6561$ verschiedene Gerüche geben, von denen sich aber viele nur quantitativ unterscheiden. Bei diesem System werden unmittelbar Empfindungsstufen (nicht Reizstufen wie bei den Geschmacksgleichungen) angegeben. Damit das System Anspruch auf objektive Geltung erheben kann, müßte noch die Einheit (Intensitätsstufe) der Geruchsempfindung klar definiert werden, weil sie nicht einem meßbaren Geruchsreiz zugeordnet ist.

Da es nicht gelingt, beim Geruch Stoffe anzugeben, die als reine Repräsentanten nur einer Qualität gelten können, durch die diese Qualität dann eindeutig definiert wäre (am einheitlichsten riecht Vanillin, 6021), haben *Crocker* u. *Henderson* statt dessen für rd. 25 Substanzen die Geruchszusammensetzung primär festgelegt und betrachten sie als Normal- oder Standard-Geruchsstoffe. Die getroffene Auswahl und die Festsetzung der Geruchszahlen trägt zweifellos individuelle Merkmale und ist nicht frei von Willkür. Trotzdem bildet das System eine brauchbare Basis und gibt die Möglichkeit einer vorläufigen Verständigung. Die Fähigkeit, einzelne Grundqualitäten und deren Intensitäten bei einem Riechstoff zu unterscheiden, kann auf akustisch-musikalischem Gebiet mit dem Heraushören einzelner Instrumente und ihrer Tonstärken beim Spiel eines Orchesters verglichen werden. Es bedarf in beiden Fällen auch bei vorhandener Eignung einer systematischen Übung.

Crocker u. *Henderson* gaben anschließend als Beispiele die Geruchszahlen zahlreicher organischer Verbindungen, sowie einiger Oel-Essenzen, Harze und tierischer Gerüche an. Dabei sind manche Werte auffallend und bedürfen noch weiterer Überlegung. Manche ähnlich riechenden Stoffe, wie Benzylalkohol (5223), Benzaldehyd (6556) und Nitrobenzol (6476) haben stark abweichende Geruchszahlen, andererseits werden sehr ähnliche Zahlen für durchaus verschieden riechende Stoffe genannt, z. B. für den nach Rosen duftenden Phenyläthylalkohol (6212) und das nach Waldmeister riechende Cumarin (6221), oder für Benzaldehyd (6556) mit Bittermandelgeruch und Carvon (6656) mit Kümmelgeruch. Mit vielen Werten kann man sich aber einverstanden erklären.

Interessant ist der Verlauf der Geruchsstufen bei den homologen Alkoholen. Ganz allgemein ergibt sich, daß Stoffe mit hohem Mol.-Gewicht geruchlos sind. Das Mol.-Gew. aller bekannten Riechstoffe liegt zwischen 17 (NH_3) und 300 (Terpene), wobei Stoffe mit niederem Mol.-Gew. meist auch noch auf die dem peripheren Geruchsfeld benachbarten Sinneswerkzeuge einwirken (NH_3 , H_2S , SO_2).

Um die Klassifikation von Gerüchen nach *Crocker* u. *Henderson* zu prüfen, möchten wir folgendes vorschlagen: Da es sich um Intensitätszahlen handelt, müßten Stoffe mit Geruchszahlen, die Vielfache einer Grundzahl sind (z. B. 1022, 2044, 3066) qualitativ gleich riechen, da sie gleiche prozentuale Empfindungsanteile P_i besitzen, und sich nur in der Intensität unterscheiden. Doch ist es schwer, passende Beispiele aus den mitgeteilten Geruchszahlen zu finden. Da die Intensitätsstufen mit der Geruchsschwelle der einzelnen Qualitäten eng zusammenhängen, müssen von einer bestimmten Verdünnung ab die Geruchsanteile mit niedrigen Stufenzahlen gegenüber denjenigen mit hohen Stufenzahlen verschwinden; es könnte dabei vielleicht gelingen, durch Verdünnen geeignet zusammengesetzter Riechstoffe bis zu den reinen Grundqualitäten des Geruchs vorzudringen, z. B. beim Vanillin (6021) zu blumig, bei Essigsäure (3803) zu sauer. Stoffe mit brenzlichem oder capryligem Geruch enthalten aber, soweit sie bis jetzt untersucht wurden, noch hohe Anteile von blumig oder sauer, so daß es schwer sein wird, den brenzligen oder capryligen Grundgeruch rein darzustellen. Die Herstellung geruchsgleicher Mischungen wird zunächst noch schwierig sein.

Die prozentualen Anteile der einzelnen Qualitäten an der zusammengesetzten Geruchsempfindung lassen sich aus der Geruchszahl $Y_1 Y_2 Y_3 Y_4$ leicht berechnen nach der Gleichung

$$P_i = 100 \frac{Y_i}{\sum Y}$$

Den höchsten prozentualen Anteil an einer bestimmten Geruchsqualität besitzt Vanillin (67% blumig), es folgt Essigsäure (57% sauer).

Crocker u. *Henderson* analysieren auch Gerüche, die früher von anderen Autoren als Fundamentalgerüche vorgeschlagen wurden, z. B. fruchtig, würzig, faulig.

Bei der Geruchssynthese kann ein einfaches additives Verhalten der Geruchsempfindungen für die einzelnen Qualitäten nicht angenommen werden; die so berechneten Gerüche

³⁾ Der Geruch, bei J. A. Barth, Leipzig, 1. Aufl. 1916, 2. Aufl. 1924.

⁴⁾ Analysis and Classification of Odours, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 22, 325 [1927].

treten auch nicht auf. Für die gleichzeitige Wirkung zweier Riechstoffe, bei denen eine bestimmte Qualität (z. B. blumig) die Empfindungsstufen Y_1 bzw. Y_1' besitzt, wobei die Anzahlen der entsprechenden Reizschwellen X_1 und X_1' dem *Fechner-Weberschen* Gesetz folgen, gilt

$$Y_r = K \log (X_1 + X_1')$$

Mit dem oben angegebenen Wert $K = \frac{1}{\log 2}$ wird

$$Y_r = K \log (2^{Y_1} + 2^{Y_1'})$$

Für $Y_1 = Y_1'$ findet man: $Y_r = Y_1 + 1$

Bei jeder Verdoppelung des Reizes steigt also die Empfindung um eine Einheit (Stufe).

Wird für einen bestimmten Riechstoff, z. B. α -Terpineol (6323 mit Fliedergeruch), durch Temperaturerhöhung der Dampfdruck und damit der Reiz für alle Qualitäten verdoppelt, so muß die Empfindungsstufe jeder Grundqualität um eine Einheit wachsen, und die resultierende Geruchszahl wird 7434. Verdoppelt man den Dampfdruck abermals, so wird $Y_r = 8545$, d. h. ähnlich der Geruchszahl 8445 von Benzylacetat, das Jasmingeruch hat.

Nach dieser Berechnung besitzt also der gleiche Riechstoff in starker Verdünnung einen anderen Geruchscharakter als bei höherer Konzentration, was mit manchen Erfahrungen in Einklang steht. Hiernach erscheint es auch möglich, bis zu den reinen Grundgerüchen vorzudringen. So liefert z. B. Vanillin, 6021, bei Verdünnung auf die halbe Konzentration die Geruchszahl 5010 und bei nochmaliger entsprechender Verdünnung die 4. Stufe des rein blumigen Geruchs, 4000.

Man kann diese Art der Berechnung auch auf Geruchssynthesen anwenden. So findet man z. B. mit obiger Formel für Y_r

$$\begin{array}{rcl} \text{Toluol} + \text{Vanillin} & = & \text{Diphenylmethan} \\ 2424 & 6021 & = 6,09/4/3/4,16 \end{array}$$

Verzichtet man auf die Dezimalstellen und läßt nur ganzzahlige Geruchsstufen als voneinander unterscheidbar gelten, dann erhält man für die resultierende Empfindung die Geruchszahl 6434, die *Crocker* u. *Henderson* für Diphenylmethan angeben. Auch dieses Ergebnis kann man gelten lassen.

Es wäre noch eingehender zu prüfen, wie weit die Versuchsergebnisse mit der Rechnung übereinstimmen, denn der praktische Wert dieser Klassifikation hängt weitgehend davon ab, ob Geruchssynthesen rechnerisch zu vernünftigen Ergebnissen führen.

Das System von *Crocker* u. *Henderson* besitzt beachtliche Vorzüge. *Boring*, der es an der Harvard-Universität nachprüfte, hebt die gute Reproduzierbarkeit durch einzelne Beobachter hervor.

Man hat auch wiederholt nach Beziehungen gesucht zwischen dem Absorptionsspektrum, insbes. dem *Raman*-Spektrum der Riechstoffe, und ihrem Geruch. Man nahm an, daß die Geruchsempfindung durch intramolekulare Schwingungen bestimmter Atome (oder -Gruppen) ausgelöst wird.

*G. M. Dyson*⁵⁾ ordnet jedem Geruchstyp eine charakteristische Wellenzahl im *Raman*-Spektrum zu, doch ist der Zusammenhang wahrscheinlich noch viel verwickelter, als er annimmt. Der Hauptmangel seiner Klassifikation besteht darin, daß den einzelnen *Raman*-Frequenzen keine einfachen Geruchsqualitäten, sondern ganze Klassen komplizierter Riechstoffe zugeordnet werden. Die Spektren enthalten außerdem so viele Linien, daß eine eindeutige Zuordnung von Geruchsqualität und Wellenzahl vorerst nicht möglich ist. Man kann hier also ebensowenig zu den reinen Prinzipalqualitäten des Geruchs vordringen wie bei dem Schema von *Crocker* u. *Henderson*. Eine Sonderstellung nimmt H_2S ein, das nur eine *Raman*-Linie (im gasförmigen Zustand bei 2615 cm^{-1} , im flüssigen Zustand bei 2576 cm^{-1}) besitzt. Unseres Erachtens müßte man dem Geruch von H_2S im Rahmen dieser Theorie den Charakter eines Prinzipalgeruchs erteilen. Dagegen sind nach *Crocker* u. *Henderson* in H_2S (Geruchszahl 5346) alle vier von ihnen gewählten Fundamentalgerüche vertreten; da demnach einer einzigen Atomschwingungsfrequenz ein komplizierter Geruchskomplex zugeordnet wäre, scheint die Klassifikation von *Crocker* u. *Henderson* schwer verträglich mit einer Korrelation zwischen Geruch und *Raman*-Spektrum. Dieser Widerspruch ließe sich vielleicht vermeiden, wenn man die Geruchsqualität „caprylig“ durch „faulig“ ersetzen würde. *Crocker* u. *Henderson* hatten in der Tat ursprünglich die Qualität „faulig“ vorgesehen, später aber wieder fallen gelassen.

Über die Zusammenhänge zwischen Geruch und chemischer Struktur wurden ebenfalls viele Gesetzmäßigkeiten entdeckt, die aber ähnlich wie beim Geschmack nur Regeln mit zahlreichen Ausnahmen bilden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine allen Ansprüchen genügende Klassifikation, Bewertung und Bezeichnung von Geschmacks- und Geruchsempfindungen bisher nicht gefunden wurde. Immerhin wurden gewisse Ansätze gemacht, um wenigstens eine provisorische Ordnung für den praktischen Gebrauch zu schaffen.

Eingeg. 25. Mai 1944. [A. 25.]

⁵⁾ Raman-Effect and the Concept of Odour, *Perfum. essent. Oil Rec.* 38, 13 [1937].

Analytisch-technische Untersuchungen

Präzisionsverfahren zur einfachsten Herstellung maßanalytischer oder sonstiger Lösungen von genau bestimmtem Gehalt

Von Dr. PAUL FUCHS, Böhlitz-Ehrenberg/Leipzig.

Man sollte meinen, daß eine so häufig und vielseitig ausgeführte grundlegende chemische Operation wie die Herstellung von Titrierlösungen genau bestimmter Normalität oder andersartig festgelegten Titors (bzw. sonstiger Lösungen von gegebenem Gehalt) keiner Vervollkommenung mehr fähig wäre; und doch ist dies, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, sogar in sehr wesentlichem Maße noch der Fall.

Die ideale Herstellungsweise wäre die, daß man mittels Reagentien beliebigen Reinheitsgrades (soweit sie natürlich für den vorliegenden Zweck überhaupt verwendbar sind) in Gefäßen beliebiger Art und Größe beliebige Mengen Lösung von ungefähr der verlangten Konzentration herstellt, nach einmaliger Prüfung mittels einer Urtitersubstanz („Urtitration“) die nötigen Korrekturen mit Hilfe bequemer Formeln berechnet und durch Hinzufügen der betr. Lösungsmittel- oder Reagensmengen sofort die gewünschte genaue Lösung erhält. Ein solches Verfahren würde lediglich mit der Bürette als geeichtem Volummeßgerät arbeiten und eine beträchtlich erhöhte analytische Sicherheit zur Folge haben. Dieses Ideal wird in der Praxis bisher bei weitem nicht erreicht. Entweder ist man an die Verwendung geeichter Behälter gebunden, wie Meßkolben u. dgl. (z. T. von besonderer Form, mit kugelförmiger Erweiterung des Halses und zwei Marken) und dadurch

überdies in der Menge der herzustellenden Lösung stark beengt, oder man ist, gerade im technisch besonders wichtigen Falle größerer Lösungsmengen, für welche keine geeichten Behälter zur Verfügung stehen, völlig auf ein Herantasten an den gewünschten Gehalt durch wiederholte Kontroll-Titrationen und Korrekturen, also auf Probieren angewiesen, ein Verfahren, das sehr unbefriedigend und kaum noch wissenschaftlich zu nennen ist.

Alle diese Unvollkommenheiten der bisherigen Arbeitsweise beruhen auf dem grundsätzlichen Mangel: daß (neben der Urtitration) das Volumen der einzustellenden Lösung als Grundlage für die Berechnung der Korrekturen dient, also genau bekannt sein muß, eine Bedingung, die aus den erwähnten Gründen in der Praxis oft nicht genügend erfüllt werden kann. Im folgenden wird nun ein Verfahren¹⁾ mitgeteilt, bei dem nicht das Flüssigkeitsvolumen sondern die darin gelöste Menge Titersubstanz zur Grundlage der Berechnung dient. Da sich eine Wägung auch größerer Substanzmengen genauer und einfacher ausführen läßt als eine Volummessung, so werden durch dieses Verfahren überdies

¹⁾ DRP-Anmeldung.