in dieser Angelegenheit erreicht, und in diesem Sinne begrüße ich die Ausführungen des Herrn Prof. Fresenius als durchaus zweckmäßig.

Wir kommen nun zum letzten Vortrag des heutigen Vormittags. Dieser Vortrag bedarf aber einer ganz kurzen Vorbereitung von seiten des Herrn Dr. Hirsch, und ich möchte Ihnen vorschlagen, für etwa 10 Minuten den Saal zu räumen, damit die Vorbereitungen getroffen werden können.

(Es tritt nunmehr eine kleine Pause ein.)

Darauf hält Privatdozent Dr. P. Hirsch-Jena seinen Vortrag.

Über Refraktometer und Interferometer.

Von

Dr. Paul Hirsch, Privatdozent an der Universität Jena.

In der Nahrungsmittelchemie haben sich wie auch in den anderen Zweigen der Chemie die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden eingebürgert. Dem Nahrungsmittelchemiker ist das Refraktometer zum unentbehrlichen Handwerkszeug geworden. Es dürfte daher wohl von einigem Interesse sein, etwas über neue Refraktometer, über die Interferometer sowie über deren Anwendung besonders zum Studium biologischer Probleme zu hören. In der letzten Zeit erfreuen sich ja die Untersuchungen mit Hilfe der Refraktometer eines größeren Interesses auch von seiten der Nichtnahrungsmittelchemiker. So war auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Hannover 1920 eine besondere Sitzung der vereinigten Fachgruppen der Refraktometrie und ihren Anwendungen gewidmet. Immerhin ist festzustellen, daß das Ausland, besonders England, der Refraktometrie noch ein viel größeres Interesse widmet, was z. B. schon dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Society of Chemical Industry einen eigenen Ausschuß zur Festsetzung von Normen für die Refraktometrie eingesetzt hat.

Im Gegensatz zu der Polarimetrie, der Colorimetrie, den elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, die zu den auf spezifischen (konstitutiven) Eigenschaften aufgebauten Analysenmethoden zu rechnen sind, gehört die Refraktometrie, die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens, zu den Methoden, die auf generellen (additiven) Eigenschaften beruhen. Sie gehört in die gleiche Abteilung wie das spezifische Gewicht. Es ist diese ja allgemein bekannte Tatsache bei den refraktometrischen Messungen zu beachten: Bestimmt man den Unterschied der Refraktion einer Lösung gegen das reine Lösungsmittel, so bestimmt man damit nur eine Funktion alles Gelösten.

Wenn man eine gemischte Lösung — ein Dreistoffsystem — zu untersuchen hat und diese Gelegenheit ist bei nahrungsmittelchemischen Untersuchungen oft vorhanden, so kann man vielfach physikalische Methoden kombinieren, um die beiden Unbekannten bestimmen zu können. Auf diesem Prinzip beruhende Bestimmungsverfahren sind Ihnen bekannt; ich darf vielleicht trotzdem mit einigen Worten auf diese hier eingehen und Ihnen mit den dazu benutzten Hilfsmitteln vorführen:

Die erste hierauf beruhende Methode rührt von Tornoë her, der durch Kombination von Dichtebestimmungen und mittels des Hallwachs'schen Differentialspektrometers gemessenen Brechungsindices für Natriumlicht den Alkohol- und Extraktgehalt des Bieres feststellte. Wegen ihrer relativ umständlichen Ausführung hat

dieses Verfahren wenig Anhänger gefunden. Ackermann und Renard haben hier eine bequemere Methode geschaffen. Beide Autoren schufen auf Grund ihrer Bestimmungen eine Rechentafel, mit deren Hilfe man die mittels des Eintauchrefraktometers ermittelten Brechungsindices — ausgedrückt in Skalenteilen — und das durch Araometer festgestellte spezifische Gewicht des Bieres ohne jegliche Rechnung in den Alkohol- und den Extraktgehalt umwerten kann.

Zwischen der Stammwürze w , dem Extraktgehalt e und dem Alkoholgehalt a eines Bieres besteht die empirisch festgestellte Gleichung

$$w = \frac{2,0665 \times a + e}{100 + 1,0565 \times a}.$$

Löwe hat auf Grund dieser Gleichung ein Diagramm (Fig. 1) gezeichnet, aus dem man ohne jede Rechnung zu gegebenen Alkohol- und Extraktgehalten die zugehörige

Fig. 1.

Stammwürze ermitteln kann. Als Koordinaten sind in dem Diagramm nach rechts die Extraktprozente von 3—8,5% und von unten nach oben die Alkoholprozente von 2—6% in Intervallen von 0,05% aufgetragen. In dieses Koordinatennetz ist ein System von schrägen Linien eingezeichnet, die die Stammwürzen von 7—18%, von Zehntel zu Zehntel Prozent darstellen. Als Beispiele möchte ich folgende anführen:

1. In dem in dem Diagramm eingezeichneten Punkt I schneiden sich drei Linien: die horizontale Koordinate 3,50% Alkohol, die vertikale Koordinate 7,60% Extrakt und die schräge Gerade 14,3% Stammwürze. Es sagt also der Punkt I aus, daß ein Bier von Alkoholgehalt von 3,50% und einem Extraktgehalt von 7,6% einen Gehalt an Stammwürze von 14,3% hat.

2. Wie groß ist der Stammwürzgehalt eines Bieres von 4,35% Alkohol und 7,60% Extrakt? Die Koordinaten a 4,35 und e 7,60 ergeben den Punkt II. Dieser liegt zwischen den Stammwürzelinien von 15,8 und 15,9, es beträgt also die Stammwürze 15,85%.

3. Punkt III entspricht einem Bier mit 2,5% Alkoholgehalt und 4,55% Extraktgehalt. Man wird hier den Stammwürzegehalt zu 9,5% angeben, da man von einer Angabe auf Hundertstel-Prozente wohl absehen wird.

Lehmann und Gerum haben in Ihrer Vereinszeitschrift noch einfachere Beziehungen zwischen dem Alkohol- und Extraktgehalt eines Bieres festgestellt. Auf Grund dieser Angaben ließ sich ein Diagramm (Fig. 2) konstruieren, aus dem man ebenfalls aus der Refraktion in Skalenteilen des Eintauchrefraktometers und den Laktodensimetergrade den Alkohol- und den Extraktgehalt ermitteln kann. Bezeichnet man die Refraktion mit R , die Laktodensimetergrade $[1000 \times (\text{spez. Gew.} - 1)]$ mit L , so ist $R + L$ das Maß für den Extraktgehalt. $R - L$ ist das Maß für den Alkoholgehalt. Zu jedem Wert von $R + L$ bzw. $R - L$ kann man aus den entsprechenden Tafeln die dazugehörigen Prozente entnehmen. Besonders wertvoll sind die Lehmann-Gerum'schen Tafeln dadurch geworden, daß sie auch für Dünnbieren gelten.

Fig. 2.

Wenn ich diese Bestimmungsmethoden: Kombination von Dichte und Refraktion, etwas ausführlicher gebracht habe, obwohl sie Ihnen bekannt gewesen sein dürften, so geschah dies nur aus dem Grunde, um die große Einfachheit derselben bei großer Genauigkeit vorzuführen. Solche Methoden müßten in viel größerem Maße angewandt werden.

Ich möchte an zwei weiteren Beispielen zeigen, daß man auch eine andere zweite Methode, nicht bloß die Dichtebestimmung, mit der refraktometrischen Messung paaren kann. Vereinigung von Polarimetrie und Refraktometrie bei der Untersuchung von Zuckerlösungen sind bekannt. Man kann aber auch Viscositätsbestimmung mit der Refraktion vereinigen. Eine auf diesem Prinzip beruhende Bestimmung von Globulin und Albumin im Blutserum verdanken wir Rohrer. Nach den Untersuchungen von Rohrer und Alder besteht im Gegensatz zum refraktometrischen Verhalten von Globulin und Albumin, deren Einfluß auf die Lichtbrechung sich einfach addiert, bezüglich der Viscosität ein anderes Verhältnis von Albumin und

Globulin. Das Globulin beeinflusst bei steigenden Mengen die Viscosität in viel stärkerem Maße als Albumin. Bei gleichem Brechungszuwachs zeigen Globulinlösungen nach Rohrer eine fast doppelt so große Viscositätszunahme. Ordnet man die verschiedenen Refraktions- bzw. Viscositätswerte von Albumin- bzw. Globulinlösungen in einem Koordinatensystem, in dem die Abscisse die Viscositätswerte (η), die Ordinate die Refraktionswerte (R in Skalenteilen des Eintauchrefraktometers) darstellen, so erhält man Kurven. Diese Kurven (Fig. 3) schneiden leicht konvex nach der R-Achse hin sich im $R\eta$ -Punkt des Lösungsmittels, wobei die Globulinkurve gegenüber der Albumin-

Fig. 3.

kurve bedeutend nach rechts gegen die höheren η -Werte hin verschoben ist. Mischt man Albumin und Globulin von wenig verschiedener Refraktion miteinander, so leiten nach Rohrer die R- und η -Eigenschaften der Mischungen kontinuierlich und proportional dem Mischungsverhältnis von dem $R\eta$ -Punkt der Albuminlösung zu dem entsprechenden $R\eta$ -Punkt der Globulinlösung über. Es liegen daher die $R\eta$ -Punkte der Mischungen in einer geraden Linie, die die Punkte der Albumin- und Globulinkurve, die den zur Mischung verwendeten Reinslösungen entsprechen, verbindet.

Durch die Untersuchungen von Rohrer ist man also in die Lage versetzt, nach Feststellung der Refraktions- und Viscositätswerte eines Serums und Aufsuchen

des $R\eta$ -Punktes in dem Diagramm (Fig. 4) das prozentuale Mischungsverhältnis von Albumin- und Globulin abzulesen.

Trim benutzt neben dem Brechungsvermögen den Schmelzpunkt, um bei gewissen Speiseölen die Zusammensetzung festzustellen. Er stellte zunächst die Brechungs-

Fig. 4.

indices und Schmelzpunkte von drei binären bestimmt zusammengesetzten Ölmischungen fest: Palmkernöl mit Arachisöl, Arachisöl mit Cocosfett und Cocosfett mit Palmkernöl. In ein Koordinatensystem trägt Trim nun als Ordinaten die Brechungsindices und als Abscissen die Schmelzpunkte dieser 3 Gemische ein. Es entsteht ein von drei

Graph for use with dual or triple mixtures of refined palm kernel, coconut, and arachis oils.

Fig. 5.

Kurven begrenztes Dreieck, dessen Ecken von den drei reinen Ölen gebildet werden (Fig. 5).

Ein Teil des Dreiecks mit den Ecken Palmkernöl (rechts) und Cocosfett (links bei K) ist in der Detailkurve (Fig. 6) dargestellt. Die von den beiden Ecken nach links oben gehenden Seiten schneiden sich schließlich bei $n_D = 1,462$ und $F = -8^\circ \text{C}$ in

der Ecke Arachis, die in dem kleinen Diagramm nicht mehr darstellbar ist. Hat nun z. B. die Messung eines Öl $n_D 40 = 1,4515$ und $F = 27^\circ \text{C}$ ergeben, so gehört das Öl seiner Zusammensetzung nach an den Punkt A des Diagramms. Dieser gibt sofort die Anwesenheit von 8% Arachisöl zu erkennen. Die übrigen 92% werden dann geteilt proportional ihrem Cocosfett-Palmkernöl-Verhältnis, d. h. man geht vom Punkte A schräg nach rechts unten parallel der benachbarten Linie bis zum Schnitte mit der Basis, der knapp rechts von dem Punkte 20 Cocosfett, 80 Palmkernöl erfolgt, bei einer feineren Unterteilung etwa bei 18 Cocosfett und 82 Palmkernöl. Es sind also 92 Teile im Verhältnis 18:82 zu teilen. Dieses ergibt: Cocosfett 17% und Palmkernöl 75% und Arachisöl 8%.

Utz hegte in einer Mitteilung die Hoffnung, daß man eine Fettbestimmung mit Hilfe des Refraktometers einmal wird quantitativ durchführen können.

Fig. 6.

Die methodisch äußerst wertvolle Arbeit von Trim zeigt uns, daß man durch Benutzung der Refraktometrie bei Fettuntersuchungen sehr weit kommen kann. Die Schmelzpunktbestimmungen des Fettes müssen selbstverständlich äußerst genau vorgenommen werden, Trim bediente sich hierzu eines besonderen Apparates. Er machte seine refraktometrischen Messungen mit einem Pulfrich-Refraktometer. Bei solchen Untersuchungen muß man schon ein genaues Meßinstrument anwenden. Es ist zu erwarten, daß eine Verfeinerung der Meßverfahren bei möglichst großer Einfachheit der Entwicklung derartiger Methoden, die 2 physikalische Konstanten heranziehen, sehr nützen wird.

Es ist daher sehr zu begrüßen, daß Löwe neuerdings das Eintauchrefraktometer durch Konstruktion auswechselbarer Prismen bedeutend verbessert hat. Ich darf vielleicht einmal ganz kurz die Meßbereiche und Ablesegenauigkeiten einiger Refraktometer hier zusammenstellen:

Refraktometertyp	Meßbereich	Genauigkeit
	n_D	
Abbé-Refraktometer	1,30 —1,70	$\pm 0,0002$
Butter-Refraktometer	1,42 —1,49	$\pm 0,0001$
Milchfett-Refraktometer	1,33 —1,42	$\pm 0,0001$
Zucker-Refraktometer	1,33 —1,51	$\pm 0,0002$
Pulfrich-Refraktometer	Prisma I 1,33 —1,61	$\pm 0,0001$
	Prisma II 1,47 —1,74	
	Prisma III 1,64 —1,88	
Eintauchrefraktometer	1,325—1,867	$\pm 0,00003—4$

Man kann aus dieser Übersicht ersehen, daß die Meßbereiche der verschiedenen Refraktometertypen sehr verschieden sind. Im Laufe der Jahre sind verschiedene Spezialkonstruktionen entstanden, die dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt wurden. Es geht aber auch aus der Tabelle hervor, daß die Meßgenauigkeit des Eintauchrefraktometers die größte ist.

Es ist nun Löwe gelungen, das Meßbereich des Eintauchrefraktometers durch Ausrüstung desselben mit auswechselbaren Prismen zu vergrößern, ohne die Meßgenauigkeit und besonders die Einfachheit der Handhabung desselben zu verringern. In seiner neuen Form wird das Eintauchrefraktometer mit sechs verschiedenen Prismen ausgerüstet. Wir erhalten folgende ineinander greifende Meßbereiche:

	Meßbereich		Meßbereich
	n_D		n_D
Prisma I	1,325—1,367	Prisma IV	1,419—1,449
„ II	1,366—1,396	„ V	1,445—1,472
„ III	1,395—1,421	„ VI	1,468—1,492

Die Prismen, die einen Führungsbolzen tragen, werden durch eine Überfangschraube befestigt. Zum Lösen bzw. Festziehen dieser Schraube wird ein Schlüssel beigegeben. Wenn auch die Befestigungsart der auswechselbaren Prismen eine solche ist, daß die größte Gewähr dafür gegeben ist, daß das jeweilig benutzte Prisma zentriert und justiert sitzt, so soll man doch den Nullpunkt jeden Prismas nach dem Umwechseln frisch prüfen. Zu diesem Zwecke werden für die Prismen IV—VI Justierplättchen beigegeben, deren Benutzung jedem Benutzer des Abbé-Refraktometers geläufig ist. Die Justierplättchen werden mittels eines möglichst kleinen Tröpfchens Monobromnaphthalin aufgeklebt und dann wird die Grenzlinie, die von streifend einfallendem Lichte gebildet wird, beobachtet. Man muß mit monochromatischem Licht (Natriumlicht) arbeiten. Auf jedem Justierplättchen ist der Brechungsindex angegeben. Die abgelesenen Skalenteile müssen nach Umrechnung den gleichen Brechungsindex geben, der auf dem Plättchen angegeben ist. Zur Justierung von Prisma I wird wie üblich destilliertes Wasser benutzt, während man zur Justierung von Prisma II und III eine beigegebene Normalflüssigkeit verwendet. Stimmt die Justierung nicht, so muß man — wie beim Eintauchrefraktometer üblich — die Grenzlinie auf den entsprechenden Skalenteil einstellen.

Hilfsprismen, zur Messung kleiner Flüssigkeitsmengen, werden zu jedem der sechs Prismen angefertigt.

Die Anwendung dieses neuen Refraktometers wird eine große werden. Man wird sich wohl immer überlegen müssen, ob man nicht mit den anderen bisher üblichen Refraktometern das gleiche erreichen kann. Es wird aber Fälle geben, wo

man eine größere Genauigkeit der Messungen haben will. Man wird Lösungen mit seiner Hilfe ausmessen, deren Konzentration höher ist als die Grenzwerte, die man nach Wagner mit dem alten Eintauchrefraktometer noch bestimmen kann. Alkoholische Tinkturen, Extrakte und Öle aller Art lassen sich jetzt mittels Eintauchrefraktometer ausmessen. Besonders aber wird sich das verbesserte Eintauchrefraktometer zur Ausarbeitung feinerer refraktometrischer Bestimmungsmethoden anwenden lassen, von denen die oben angeführte Trim'sche als Beispiel dienen kann.

Ich darf vielleicht noch auf eine Abänderung des Abbé'schen Refraktometers hinweisen. Wenn man z. B. sehr dunkle Zuckersäfte oder ähnliche Massen refraktometrisch zu untersuchen hat, so erscheint häufig beim Arbeiten mit durchfallendem Lichte die Grenzlinie sehr schlecht erkennbar. Derartige Untersuchungen nimmt man besser im reflektierten Lichte vor. Dieses Verfahren rührt von Abbé her. An den neuen Refraktometern nach Abbé, wie auch an den Zuckerrefraktometern, ist nun eine Vorrichtung angebracht worden, die das Messen im reflektierten Lichte gestattet.

Fig. 7.

Es ist an dem einen Prisma ein abnehmbarer Deckel angebracht. Nach Verstellen des Spiegels in der Weise, daß er sein Licht nicht mehr in das Prisma wirft, nimmt man den Deckel ab, beleuchtet das Prisma durch die so geschaffene Öffnung und stellt nun die Grenzlinie, die bei dieser Beleuchtungsart nicht eine Grenze zwischen Hell und Dunkel, sondern zwischen einem sehr hellen und einem weniger hellen Felde darstellt, wie sonst ein. Die Achromatisierung wird mit dem Kompensator besorgt.

Mit Hilfe des Kompensators des Abbé-Refraktometers kann man bekanntlich Dispersionsmessungen auf eine Genauigkeit von etwa 0,0002—3 ausführen. Derartige Dispersionsmessungen müßten in viel größerem Maße als bisher üblich ausgeführt werden. Dispersionsmessungen haben in der organischen Chemie bei der Charakterisierung von Substanzen doch ausgezeichnete Dienste geleistet. In der Chemie der Öle und Fette dürften sich bei einer ausgedehnteren Anwendung, unter Umständen in Kombination mit anderen Methoden, sicher gute Ergebnisse erzielen lassen.

Ich möchte mich nun zu refraktometrischen Messungen wenden, die nicht mit Refraktometern ausgeführt werden, sondern mit Hilfe der Interferenz des Lichtes.

Die Instrumente, die zu solchen Messungen benutzt werden, sind die sog. Interferometer. Man kennt hier zwei Typen: Die Gasinterferometer und die Flüssigkeitsinterferometer. Von den Gasinterferometern wollen wir hier, obwohl diese den Urtyp darstellen, absehen und uns nur mit den Flüssigkeitsinterferometern (Fig. 7) und ihren Anwendungen beschäftigen.

Die Messungen mit dem Interferometer, das wir Löwe verdanken, beruhen darauf, daß durch den Unterschied der Lichtbrechung bzw. Konzentration einer zu untersuchenden Lösung und einer Vergleichslösung Interferenzstreifen wandern. Die Haupteigentümlichkeit des Interferometers besteht darin, daß durch eine besondere Einrichtung eine unveränderliche, normale Interferenzerscheinung, die als Nullage dient, hervorgerufen wird. Die oben erwähnte Wanderung der Interferenzstreifen läßt sich gegenüber der Nullage leicht feststellen. Sie kann durch eine Kompensatoreinrichtung ausgeglichen und in ihrer Größe festgestellt werden.

An Hand einer schematischen Darstellung (Fig. 8) sei kurz die Einrichtung des Interferometers beschrieben:

Der Faden eines Osramlämpchens, das neben einem Linsensystem in einem kleinen Tubus (B) untergebracht ist, wird quer auf einem Faden abgebildet. Der aus diesem Spalt hervortretende Lichtstrahl fällt auf den am hinteren Ende des Apparates angeordneten Spiegel S. In oder dicht an dieser Spiegelebene liegen zwei Doppelblenden, welche die Beugungserscheinungen hervorrufen. Der nahezu senkrecht auffallende Lichtstrahl wird vom Spiegel zurückgeworfen und durch das Objektiv des Fernrohrs zu einem Interferenzbild vereinigt. Das Interferenzbild liegt dicht neben dem sehr fein einstellbaren Spalt und wird durch das Zylinderokular OK betrachtet. Durch die Benutzung dieser Zylinderlinse wird der durch hohe Vergrößerung verursachte Übelstand der geringen Helligkeit des Bildes überwunden. Eine Zylinderlinse vergrößert sehr in der Richtung senkrecht zu ihrer Achse, wirkt aber in Ebenen, die durch die Achse gehen, wie ein Fenster. Die Lichtstrahlen der parallelen Strahlenbüschel müssen auf ihrem Wege zu und vom Spiegel S. durch die Platten P_I und P_{II} des Kompensators K gehen. Sie müssen ferner durch die planparallelen Platten eines Temperierbades Tr, durch die Temperierflüssigkeit selbst und durch die in das Temperierbad von oben eingehängten mit zwei planparallelen Glasplatten versehenen und mit der zu untersuchenden bzw. zu vergleichenden Flüssigkeit gefüllten Flüssigkeitskammern hindurchtreten. Nur die obere Hälfte der Lichtstrahlen nimmt diesen Weg. Die untere Hälfte der parallelen Strahlenbüschel geht unter der Flüssigkeitskammer her. Sie erzeugt in dem Okular das unveränderliche, als Nullage dienende Interferenzstreifensystem. Dieses, eine Fraunhofer'sche Beugungserscheinung, besteht aus einem weißen Felde, dem sog. Maximum nullter Ordnung und symmetrisch dazu angeordneten Beugungserscheinungen, Beugungsspektren, die durch sehr schmale, schwarze Minimastreifen getrennt sind.

Befinden sich in beiden Hälften der Doppelkammer Flüssigkeiten von genau

Fig. 8.

gleicher Lichtbrechung, mit anderen Worten Flüssigkeiten von gleicher Konzentration, so erzeugt die obere Hälfte des parallelen Strahlungsbüschels genau die gleiche Interferenzerscheinung wie die untere Hälfte des Strahlenbüschels. Sind beide Kammerhälften jedoch mit verschiedenen konzentrierten Lösungen gefüllt, d. h. sind durch die Konzentrationsunterschiede die Lichtbrechungen verschieden, so ist durch die dadurch bedingte verschiedene optische Weglänge die Interferenzerscheinung gegen ihre bisherige Lage verschoben. Durch Drehen der Schraube M kann man die beweglich angeordnete Platte PI des Kompensators K verstellen. Hierdurch wird der optische Gangunterschied der beiden Hälften des Strahlenbüschels ausgeglichen. Man dreht so lange, bis die beiden schwarzen Streifen, die das Maximum nullter Ordnung, das Weiße, begrenzen, in dem oberen und unteren Bilde genau auf Koinzidenz stehen. Die Schraube M trägt eine Meßtrommel, deren Umdrehungen man mit Hilfe ihrer Teilung sowie eines Umdrehungszählers ablesen kann. Durch Ablesen der zur Einstellung auf Koinzidenz notwendig gewesenenen Schrauben- bzw. Trommelumdrehungen kann man die Unterschiede in dem Lichtbrechungsvermögen der beiden verglichenen Flüssigkeiten feststellen.

Wir führen also mit dem Interferometer Differenzmessungen aus. Besonders hervorzuheben ist bei den Messungen mit dem Interferometer die Tatsache, daß das Messen mit dem Kompensator dadurch besonders ausgezeichnet ist, daß es eine sog. Nullmethode darstellt. Eine Nullmethode führt erfahrungsgemäß bei den verschiedensten Beobachtern durch Ausschaltung jeglichen subjektiven Beobachtungsfehlers zu genauen und gleichmäßigen Resultaten.

Es seien mir zunächst einige allgemeine Bemerkungen über das Interferometer gestattet:

Jedes Interferometer stellt an sich ein besonderes Individuum insofern dar, als sich die Meßergebnisse eines Interferometers nicht auf ein anderes übertragen lassen. Die abgelesenen Trommelumdrehungen, die zur Einstellung auf Koinzidenz notwendig waren, die sog. Trommelteildifferenzen (T.T.), stellen gewissermaßen willkürliche Werte dar, die ebenso wie die Skalenteile des Eintauchrefraktometers erst in absolute Werte für das Brechungsvermögen, ausgedrückt als n ; umgewertet werden müssen. Man muß auch jedes Interferometer erst für die zu bestimmenden Substanzen eichen.

Zur Aufnahme der zu messenden Flüssigkeiten dienen Kammern, die entweder aus vergoldetem Metall mit eingekitteten Kammerfenstern oder zur Untersuchung von kittlösenden Flüssigkeiten und Säuren ganz aus verschmolzenem Glas hergestellt sind. Die Kammern werden in verschiedenen Längen (1, 5, 10, 20 und 40 mm) geliefert. Die mit den verschiedenen langen Kammern erhaltenen Werte verhalten sich im allgemeinen der Kammerlänge direkt proportional.

Wenn man nun ein Interferometer für eine bestimmte Substanz, gelöst in einem Lösungsmittel, für eine bestimmte Kammerlänge eicht und die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem einträgt, so erkennt man, daß die Eichkurve bis zu einer gewissen Konzentration bzw. einer entsprechenden Trommelteildifferenz in einer Geraden verläuft. Hat die Trommelteildifferenz, auch Interferometerwert (IW.) genannt, eine fast für jedes Interferometer andere Größe überschritten, so verläuft von diesem Punkte ab die Eichkurve nicht mehr in einer Geraden, sondern sie verläßt diese in Form einer sich leicht nach oben krümmenden Kurve. Es ist diese Abweichung von der Geraden in einer konstruktiven Eigenart des Interferometers bedingt. Es ist uns diese Eigentümlichkeit des Interferometers zuerst bei unseren immunochemischen Studien

aufgefallen, als wir gezwungen waren sowohl mit Lösungen höherer Konzentration als auch mit größeren Kammerlängen zu arbeiten. Durch unsere diesbezüglichen Messungen konnten wir die Abweichungen genau feststellen, und da sie durch die Eigenart der Konstruktion bedingt ist, auch rechnerisch beseitigen. Man muß für jedes Interferometer eine Korrektortabelle herstellen. Es ist dies eine relativ einfache Sache und wird durch die notwendige Korrektur der Wert des Interferometers in keiner Weise beeinträchtigt.

Die Meßgenauigkeit und das Meßbereich des Interferometers wird durch folgende Angaben gekennzeichnet:

Zusammenhang zwischen δ_n und ‰ NaCl.

		1 Teil entspricht	
		$\delta_n \times 10^{-7}$	‰ NaCl
Interferometer mit 20 mm-Kammer		6,3	0,004
" " 10 "		12,5	0,007
" " 5 "		25	0,014
" " 1 "		125	0,072
Eintauchrefraktometer:			
0,1 Skalenteil entspricht		400	0,229

Wir sehen aus diesen Zahlen, daß die Meßgenauigkeit des Interferometers eine bedeutend größere ist als die des Eintauchrefraktometers.

Bei Benutzung der 5 mm-Kammer und von destilliertem Wasser als Vergleichsflüssigkeit ist meßbar das Gebiet zwischen den Brechungsexponenten 1,33320 (Brechungsexponent des reinen Wassers) bis etwa 1,34010, entsprechend den Skalenteilen des Eintauchrefraktometers 15,0—33,0. Durch Benutzung der 1 mm-Kammer kann man das Meßbereich vergrößern, es ist hier unter den sonst gleichen Bedingungen meßbar das Gebiet zwischen 1,33320 bis 1,37070, das Meßbereich ist also etwas größer als das des Eintauchrefraktometers geworden.

Wie gesagt, führen wir mit dem Interferometer Differenzmessungen aus. Durch passende Wahl der Vergleichsflüssigkeiten kann man gewissermaßen das Meßbereich des Interferometers für jede Kammerlänge beliebig gestalten. Man muß sich ganze Reihen von Vergleichsflüssigkeiten herstellen, deren Konzentrationsunterschiede [Trommelteildifferenzen, Interferometerwerte (IW.)] immer um das eigentliche Meßbereich (IW. = 3000 TT, entsprechend etwa 18 Skalenteile des Eintauchrefraktometers) von einander differieren. Wir haben dieses Verfahren bei unseren Versuchen mit Erfolg benutzt.

Man muß bei dieser Art von Messungen folgendes beachten: Je größer die Kammerlänge, desto größer die Meßgenauigkeit, desto größer die Trommelteildifferenzen, aber desto kleiner das Meßbereich. Man kann ferner leider nicht beliebige Flüssigkeitspaare gegeneinander ausmessen, da die Farbe der Lösung und die Dispersion von farblosen Lösungen von Einfluß auf die Interferenzerscheinung ist. Es sind Ihnen die ähnlichen Erscheinungen an der Grenzlinie bei Messungen mittels des Eintauchrefraktometers bekannt. Hier kann man die Grenzlinie durch Benutzung der Archromatisierungsschraube scharf einstellen. Beim Arbeiten mit dem Interferometer muß man passende Vergleichsflüssigkeiten auswählen.

Wir führen — wie schon wiederholt gesagt — Differenzmessungen aus. Messen wir z. B. Konzentrationsunterschiede zwischen zwei Sera, so ist die Beobachtungstemperatur ohne Einfluß. Beim Messen homologer Flüssigkeitspaare wird die zu

untersuchende und die zum Vergleich dienende Flüssigkeit durch die Wärme gleichmäßig beeinflusst. Anders liegen die Verhältnisse bei heterologen Lösungspaaaren. Hier ändert sich die optische Dichte der zu untersuchenden Lösung in einem anderen Maß als die der Vergleichsflüssigkeit. Mißt man solche heterologen Lösungspaaare bei steigender Temperatur, so ergibt die graphische Darstellung der Resultate nicht — wie bei homologen Lösungspaaaren — eine Parallele zur Abszissenachse. Wir bekommen eine Kurve, die gegen die Abszissenachse geneigt ist, und zwar ist sie um so stärker geneigt, je länger die Kammer ist, je weiter sich die Lösungen von der Gleichartigkeit entfernen und in einzelnen Fällen auch, je niedriger die Temperatur ist. Da die Änderung der Messungsergebnisse durch die Wärme nicht abhängt von Eigenschaften des Meßinstrumentes, sondern einzig (außer der Wärme) von den vorgenannten drei Variablen, unter denen die Heterologie der Lösungspaaare weitaus die wichtigste ist, so kann eine allgemeingültige Temperaturkorrektur für das Interferometer nicht gegeben werden. Man muß für jedes Lösungspaar und jede Kammerlänge die Temperaturkorrektur durch einen Versuch feststellen. Durch unsere Erfahrungen kann ich allerdings sagen, daß der Einfluß der Temperaturschwankung innerhalb $\pm 0,5^{\circ}$ in den meisten Fällen unberücksichtigt gelassen werden kann.

Zur Demonstration des Einflusses der Temperatur auf das Messungsergebnis möchte ich zwei Kurven vorführen, die gemeinsam mit meinen Mitarbeitern ausgeführten diesbezüglichen Untersuchungen entnommen sind.

Ich erlaube mir auf diese allgemeineren Fragen etwas genauer einzugehen, da sowohl das Interferometer als auch diese Fragen, auf die beim Arbeiten geachtet werden muß, in Ihrem Kreise doch verhältnismäßig unbekannt sein dürften.

Das Interferometer war ursprünglich zur Untersuchung sehr verdünnter Lösungen, wie Meerwasser, gebaut worden. So wurde es mit Erfolg zu Meerwasseruntersuchungen von Schott, Nansen u. a. angewandt. Dann bediente sich Marc des Interferometers bei seinen Untersuchungen über die Adsorption gelöster kolloider Bestandteile und gründete auf diesen Versuchen eine Methode zur Untersuchung von Abwässern. Ich habe in ausgedehntem Maße das Interferometer zu biologischen Untersuchungen benutzt.

Die Nahrungsmittelchemiker haben ja eine sehr vielseitige Ausbildung. Die Grenzgebiete der Chemie, Physik und Medizin erfreuen sich Ihres Interesses und so darf ich vielleicht kurz über einige unserer Untersuchungen berichten.

Durch die bekannten Arbeiten von Abderhalden wissen wir, daß der tierische Organismus nach parenteraler Zufuhr körper- bzw. blutfremder Substanzen mit der Mobilmachung von Abwehrfermenten antwortet. Die Nutzenanwendung dieser erwiesenen Tatsache gipfelt u. a. in dem von Abderhalden angegebenen biologischen Nachweis der Schwangerschaft, in der Diagnose von bösartigen Geschwülsten und in dem Nachweis von Störungen an Drüsen mit innerer Sekretion. Zum Nachweis solcher Abwehrfermente standen mehrere Methoden zur Verfügung, unter denen das Dialysierverfahren und die optische Methode Ihnen bekannt sind. Eine genaue quantitative Methode zum Nachweis der Abwehrfermente konnte ich durch Benutzung des Interferometers ausarbeiten. Sie beruht auf der folgenden Überlegung: Lasse ich ein Abwehrferment enthaltenendes Serum auf ein besonders dargestelltes Organsubstrat, das von den spezifischen Abwehrfermenten abgebaut wird, einwirken, so bekomme ich durch die infolge des Abbaus gebildeten und in Lösung gehenden Abbauprodukte eine Konzentrationszunahme des Serums. Diese Konzentrationszunahme kann ich durch Messung gegen

eine Probe des gleichen Serums, die ohne Substratzusatz aufbewahrt wurde, mittels des Interferometers feststellen. Da nach den Gesetzen der Fermentwirkung Beziehungen zwischen der Menge des Fermentes, Menge des Substrates, Dauer der Einwirkung und Fermentwirkung bestehen, kann auf die Quantität des Fermentes bei gleicher Menge des Substrates, gleicher Einwirkungsdauer und gleicher Konzentration des Systems aus der Fermentwirkung, hier aus der Menge der gebildeten Peptone, geschlossen werden. Diese interferometrische Methode zum Studium der Abwehrfermente hat sich im Laufe der Jahre sehr gut bewährt. Bei ihrer Ausarbeitung sind alle Fehlermöglichkeiten, unter denen solche Untersuchungen leiden, berücksichtigt und ausgeschaltet worden. Ein Haupterfordernis sind brauchbare Organsubstrate, deren Herstellung nach bestimmten Vorschriften das Pharmazeutische Institut L. W. Gans in Oberursel a. T. in dankenswerter Weise übernommen hat. Solche quantitative Untersuchungen auf Abwehrfermente sind für den Arzt von größter Bedeutung, wenn es um Feststellung von Erkrankungen an endokrinen Drüsen handelt, da bei solchen Erkrankungen Korrelationen zwischen den einzelnen endokrinen Drüsen bestehen. Sie sind auch hier wichtig zur Feststellung des Erfolges einer eingeschlagenen Therapie. Sie werden auch für den Chemiker von Bedeutung werden, da man unerwünschte Nebenwirkungen von therapeutisch wirksamen Chemikalien mit ihrer Hilfe studieren und analysieren kann.

Volkswirtschaftlich sind frühzeitige Feststellungen von Trächtigkeit bei Pferden sehr wichtig. Neuere Untersuchungen in unserem Institut haben ergeben, daß man bei Pferden eine frühzeitige Feststellung der Trächtigkeit mittels der interferometrischen Methode sehr gut ausführen kann. Wir erhielten etwa 98% richtige Resultate. Diese Versuche werden jetzt von vielen anderen Seiten aufgenommen und auch die Landwirte wollen sich der Methode praktisch bedienen.

Wir haben uns dann immunochemischen Studien, besonders über die Präzipitation zugewandt. Auch hier konnten wir schon wertvolle Einblicke in den chemischen Mechanismus der Präzipitation gewinnen, allerdings sind diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Wir haben zu diesen Untersuchungen erst ganz neue Bestimmungsmethoden zur Bestimmung der Eiweißkörper des Serums ausarbeiten müssen. Wir können heute in 2 ccm einer Serumverdünnung 1:200 die Nichteiweißbestandteile, das sog. unlösliche Globulin, die Gesamt-Globuline, die Albumine und die Nichteiweißbestandteile quantitativ bestimmen.

Diese immunochemischen Studien sowie unsere Untersuchungen an Fermenten mittels des Interferometers und anderer physikalisch-chemischer Methoden stellten uns vor die Aufgabe, genaue experimentelle Forschungen an Modellen auszuführen. Wir wollen auf diesem Wege Kenntnisse über die Einflüsse erhalten, die bestimmte chemische Reaktionen, mit denen besonders bei biologischen Reaktionen zu rechnen ist, auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften ausüben. Die Aufgaben, die wir uns bei den spektrochemischen Untersuchungen gestellt haben, unterscheiden sich sehr von denen der klassischen Spektrochemie. Wir wollen bei biochemischen Reaktionen, die sich in vitro abspielen, den Reaktionsmechanismus aufklären. Wir gehen dabei von der Ansicht aus, daß die rein chemischen Reaktionen zur Aufklärung biologischer Reaktionen viel zu gewalttätig sind, um erfolgreich zu solchen Untersuchungen benutzt zu werden. Wir wollen nicht die Meinung erregen, daß die rein chemischen Reaktionen ohne Wert sind oder daß nur physikalisch-chemische Methoden hier einzig zum Ziele führen. Man wird beide Methoden kombinieren müssen, in einem größeren Maßstabe, als es bisher geschehen ist.

So hatten z. B. bisherige Versuche, die ich bestätigen konnte, ergeben, daß eine tryptische Verdauung in der Art wirkt, daß der Brechungsindex des Verdauungsgemisches erhöht wird. Eine Verdauung durch Pepsin erhöht ihn nicht. Bei der tryptischen Verdauung war es wohl als selbstverständlich anzunehmen, daß die weitergehende hydrolytische Spaltung des verdauten Eiweißkörpers hier die Ursache der Erhöhung des Brechungsindex ist. Ein exakter Beweis für diese Annahme lag nicht vor. Wir haben nun Untersuchungen an Aminosäuren und Polypeptiden angestellt. Die klassische Spektrochemie hat den Beweis erbracht, zu welchen Erfolgen eine systematische Untersuchung organischer Körper führen kann. Durch planmäßige Untersuchungen an Aminosäuren und Polypeptiden mußte sich ein zahlenmäßiger Wert für den Einfluß finden lassen, den die Aufnahme einer Moleküle Wasser bei der hydrolytischen Spaltung eines Dipeptides auf das Brechungsvermögen ausübt. Durch weitere Untersuchungen an Polypeptiden mußte sich der Einfluß der Aufnahme von mehreren Molekülen Wasser durch Spaltung erkennen lassen und dieser Einfluß mußte ein additives Verhalten zeigen. Wir haben diese Untersuchung durchgeführt. Wir haben ein direktes Maß für die Größe einer Spaltung erhalten können. Daß wir hier ein direktes Maß für die Größe einer fermentativen Spaltung, mit anderen Worten für die Wirksamkeit eines Fermentes erhalten haben, ist zu erkennen. Wir werden aber diese Resultate auch auf Konstitutionsfragen auf eiweißchemischem Gebiete übertragen können und unter gewissen Umständen die Anzahl von Aminosäuren feststellen, aus denen ein Eiweißkörper zusammengesetzt ist. Die Ausdehnung dieser Versuche auf das Interferometer hat zu weiteren Untersuchungen auf das Interferometrieproblem geführt, auf die ich hier nicht eingehen will.

Der Nahrungsmittelchemiker hat sicherlich manchmal auch Fermentpräparate auf ihre Wirksamkeit zu untersuchen. Nach unseren heutigen Kenntnissen entfaltet jedes Ferment seine Optimalwirkung bei einer ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentration. Es muß also die Versuchsanordnung so getroffen werden, daß diese Wasserstoffzahl während des ganzen Versuches konstant gehalten wird. Wir können dies mit Hilfe der Puffergemische erreichen. Häufig führen wir nun derartige Versuche so aus, daß aus der Menge der gebildeten Abbauprodukte auf die Fermentwirkung geschlossen wird. Z. B. nimmt man eine bestimmte Menge Casein — als Caseinnatrium in Lösung — und flockt nach einer bestimmten Zeit das unverdaute Casein durch Säurezusatz aus. Zur vollständigen Ausflockung des Caseins ist nun wiederum eine bestimmte Wasserstoffzahl erforderlich. Wir müssen also bei unseren diesbezüglichen Versuchen zwei Bedingungen gerecht werden: Einmal muß die Wirkung des Fermentes bei einer bestimmten und konstanten Wasserstoffzahl vor sich gehen, und dann muß die Ausflockung des unverdauten Eiweißes wiederum bei der Wasserstoffzahl vorgenommen werden, bei der der als Substrat benutzte Eiweißkörper sein Flockungsoptimum hat. Diese Bedingungen haben wir bei einer Methode zur Bestimmung der Pepsinwirkung erfüllt, und wir bedienten uns als Meßinstrument des Interferometers. Ich glaube, daß solche Methoden auch für den Nahrungsmittelchemiker von Interesse sind, wenn es sich darum handelt, die Beeinflussung von Fermentwirkungen z. B. durch Würzstoffe festzustellen.

Hiermit möchte ich meine Ausführungen beenden. Ich bin dem Vorsitzenden Ihres Vereins, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Beckurts, sowie auch Herrn Prof. Dr. Keller zu sehr großem Danke verpflichtet für die ehrenvolle Aufforderung, hier über Refraktometer und Interferometer etwas vortragen zu sollen.

(Schluß der Sitzung 2 Uhr nachmittags.)

II. Sitzung, Dienstag, den 20. September 1921.

Vorsitzender: Ich habe der Versammlung zunächst noch mitzuteilen, daß wir heute morgen ein stellvertretendes Ausschußmitglied für den verstorbenen Kollegen Grünhut zu wählen haben. Dann möchte ich fragen, ob vielleicht die Herren Vertreter der Kunsthonigindustrie anwesend sind? (Es meldet sich niemand.) Das scheint nicht der Fall zu sein. Dann würde es vielleicht zweckmäßig sein, wenn wir mit der Beratung über Kunsthonig noch etwas warten. Ich habe noch die Ehre, heute in unserer Mitte Herrn Geheimrat Prof. Dr. Gärtner zu begrüßen. Es gereicht uns zur besonderen Freude, Sie, hochgeehrter Herr Kollege, in unserer Mitte, wenn auch nur für kurze Zeit, begrüßen zu können. Die Verbindungen, die von Ihrer Wissenschaft zu uns herüberführen, sind so innig, daß wir uns freuen, Sie in unserer Mitte zu sehen.

Geheimrat Prof. Dr. Gärtner-Jena dankt für die freundlichen Worte der Begrüßung und unterstreicht auch seinerseits die Beziehungen seiner Wissenschaft zur Nahrungsmittelchemie.

Vorsitzender: Ich bitte nun Herrn Prof. Buttenberg das Wort zu seinem Vortrag zu nehmen.

Über Kaviar und kaviarartige Zubereitungen.

Von

P. Buttenberg.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut Hamburg.

In den letzten Jahren sind wieder Fischrogenfabrikate vertrieben worden, die es als erwünscht erscheinen lassen, die Herstellung, die Untersuchung und insbesondere die Beurteilung von Kaviar und kaviarartigen Zubereitungen an dieser Stelle zu erörtern.

Bereits 1903 habe ich hierüber einige Untersuchungen mitgeteilt¹⁾.

Kaviar wird aus dem Rogen der Störarten gewonnen. Als wichtigste Störarten sind nach Ehrenbaum²⁾ *Acipenser huso*, *Hausen*, *Ac. ruthenus*, *Sterlet*, *Ac. güldenstädti*, *Waxdik* und *Ac. sturio*, der gemeine Stör zu nennen. Diese Fische bewohnen die Küsten und größeren Ströme der nordischen gemäßigten Zone in der alten und neuen Welt. Die meisten steigen zum Laichen in die Flüsse auf. Es gibt auch Formen (*Sterlet* und der amerikanische *Ac. rubicundus*), welche das Süßwassergebiet nicht verlassen; andere, wie der *Hausen*, laichen auch im Meere. Das Hauptverbreitungsgebiet ist Südeuropa, besonders das Kaspische Meer mit seinen Zuflüssen. Auch in deutschen Küstengewässern und deren Zuflüssen werden Störe angetroffen, deren Fang allerdings im Laufe der Jahre eine starke Abnahme erfahren hat.

Die Gewinnung des Kaviars vollzieht sich an der Elbe in der Weise, daß man nach dem Aufschneiden der Störe die nicht völlig reifen Eierstöcke auf grobmaschige Siebe bringt und leicht bewegt. Haut und Sehnen werden dabei zurückgehalten, die durchfallenden schwarzgrauen Fischeier werden in untergestellten Behältern (engmaschige Haarsiebe) gesammelt und sofort mit Kochsalz bestreut.

In ähnlicher Weise wird die Kaviargewinnung in Rußland ausgeführt.

¹⁾ IV. Bericht der Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1900—1902, S. 13—15. — Vergl. Diese Zeitschrift 1904, 7, 233—235.

²⁾ Der Fischerbote 1921, 13, 446—450.