Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3.

1. Februar 1904.

7. Band.

Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten sowie des Gehaltes gefärbter Lösungen mittels des Diaphanometers.

Von

J. König in Münster i. W.

Zur Bestimmung der Farbentiefe von Flüssigkeiten sind bereits mehrere Apparate (Kolorimeter) in Gebrauch, die durchweg für bestimmte Flüssigkeiten (Zuckerlösungen, Petroleum etc.) eingerichtet sind und darauf beruhen, daß mittels geeigneter optischer Vorrichtungen die Lichtstrahlen, welche durch zwei miteinander zu vergleichende Lösungen gegangen sind, unmittelbar nebeneinander gelagert werden. Zu diesen Apparaten gehören die Kolorimeter von Duboscq, Stammer, C. H. Wolff, Gallenkamp und das Polarisations-Kolorimeter von H. Krüß, von denen besonders das letztere eine vielseitige Anwendung auch zur quantitativen Bestimmung von Flüssigkeits-Bestandteilen, welche besonders eigenartige Färbungs-Reaktion zeigen, gestatten¹⁾. Die bisherigen kolorimetrischen Apparate vorstehender Art haben aber alle den Übelstand an sich, daß man bei Anwendung derselben entweder jedesmal eine bestimmte Farbflüssigkeit von bekanntem Gehalt (Normal-Flüssigkeit) herstellen muß oder daß die zu untersuchende Flüssigkeit einen anderen und fremden Farbenton besitzt als die Normalflüssigkeit, so daß eine Vergleichung beider Flüssigkeiten mehr oder weniger ungenau wird. Dazu sind vorstehende Kolorimeter nur für klare, nicht aber für trübe Flüssigkeiten eingerichtet und wäre die Möglichkeit, den Trübungsgrad von Flüssigkeiten zu bestimmen, nicht minder wichtig, als die Farbentiefe von gefärbten Flüssigkeiten messen zu können.

Recht häufig kommt z. B. die Bestimmung des Trübungsgrades bei Untersuchung von Wässern in Betracht. Nach dem jetzigen Brauch pflegt man die Trübung eines Wassers nur durch allgemeine Bezeichnungen, wie schwach, ziemlich stark, stark weißlich trübe oder schwach bzw. stark rot- oder schwarzflockig trübe u. dergl. mehr auszudrücken. Diese Bezeichnungen hängen aber völlig von dem persönlichen Empfinden des Beobachters, sowie von seiner Sehkraft ab und lassen weder eine bestimmte Vorstellung noch Nachprüfung zu, wie letztere häufig in Streitfällen notwendig ist. Zwar ließen sich auch hier Normal-Vergleichsflüssigkeiten herstellen, um wenigstens für einige der hauptsächlichsten Trübungsarten annähernde Messungen vornehmen und damit einen gewissen Wert für den Trübungsgrad gewinnen zu können.

¹⁾ Vergl. G. Krüß u. H. Krüß, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, Hamburg 1891.

So haben Hazen und Whipple¹⁾ für den Zweck Kieselsäure (100 Teile SiO_2 auf 1 Million Teile Wasser) in einer derartig feinen Verteilung, daß die Spitze eines blanken Platindrahtes von 1 mm Durchmesser eben noch sichtbar ist, wenn diese 100 mm unterhalb der Oberfläche des so zubereiteten Wassers eingetaucht ist und wenn gleichzeitig das Auge des Beobachters sich 1,20 m über dem Drahte befindet, als Vergleichsflüssigkeit bzw. als Vergleichsmaß vorgeschlagen. Der Grad der so bestimmten Durchsichtigkeit des Wassers wird mit 100 als Einheit der Trübung bezeichnet und soll ein trüberes Wasser zur Bestimmung der Trübung bis zu dieser Einheit verdünnt werden; das Verhältnis der zugesetzten Menge klaren Wassers zu dem ursprünglichen Volumen des untersuchten Wassers gibt direkt den über 100 steigenden Wert der Trübung. Ist ein Wasser dagegen durchsichtiger als ein solches mit der Einheit der Trübung, so soll letzteres so lange mit klarem Wasser verdünnt werden, bis die Trübung beider Flüssigkeiten die gleiche ist. Das Verhältnis der zugesetzten Menge klaren Wassers zu dem ursprünglichen Volumen des die Einheit der Trübung zeigenden Wassers gibt dann den unter 100 liegenden Wert der Trübung.

Burgeß²⁾ schlägt zur Bestimmung der Farbe von Wässern eine Farblösung von 1,0 bzw. 1,5 g krystallisiertem Kobaltsulfat und 0,05 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser vor. Man verwendet zwei nebeneinander liegende Röhren aus starkem Glas von 2 Fuß Länge und 26 mm Durchmesser. Die eine Röhre wird mit dem zu untersuchenden Wasser, die andere mit destilliertem Wasser gefüllt, letzterer wird soviel von der braunen Normallösung zugesetzt, bis der Gehalt beider Röhren gleiche Färbung zeigt. Dieses Verfahren gleicht also dem jetzt allgemein üblichen Verfahren zur Bestimmung der Farbentiefe von Flüssigkeiten mittels Jodlösung von bekanntem Gehalt. Dasselbe wird aber durch die geringste Trübung im Wasser störend beeinflusst und gibt es gefärbte Wässer ohne gleichzeitige Trübung wohl kaum.

Das Verfahren von Hazen und Whipple läßt aber ohne Zweifel der subjektiven Schätzung zu viel Spielraum und kann als ein allgemein anwendbares und einigermaßen genaues nicht angesehen werden. Denn die Färbungen wie Trübungen der Gebrauchswässer sind gar zu verschiedenartig, als daß eine einzige oder auch einige wenige Vergleichsflüssigkeiten bzw. Farbgläser ausreichen würden; dazu lassen sich die Vergleichsflüssigkeiten, die Schwebestoffe enthalten, nicht wie klare Lösungen längere Zeit in einem Gefaße unverändert aufbewahren, weil sich die Schwebestoffe niederschlagen und mehr oder weniger an den Glaswandungen festsetzen. So habe ich versucht durch Aufschlämmen von feinem Kaolin-Ton eine milchig-weiße, durch genaues Ausfällen von Eisenaun in glycerinhaltigem Wasser mit Kaliumhydroxyd eine rotbraune, durch Füllen von Ferroammonsulfat mit Kaliumsulfid eine schwarzflockige Flüssigkeit herzustellen, die sich allein oder im Gemisch mit einander für viele Färbungen und Trübungen von Wässern als Vergleichsflüssigkeiten eignen, aber sie zeigen sämtlich die bezeichnete Unannehmlichkeit — das fein verteilte Ferrosulfid oxydiert sich auch mit der Zeit — und müssen daher zu häufig erneuert werden, als daß sie für den praktischen Laboratoriumsbetrieb empfohlen werden könnten.

Alle diese Übelstände haben mich veranlaßt, dem Gedanken näher zu treten, ob es nicht möglich wäre, die Farbentiefe sowohl wie den Trübungsgrad einer Flüssigkeit durch Messung der Lichtdurchlässigkeit derselben für weißes Licht

¹⁾ Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1902, 45, 710; diese Zeitschrift 1903, 6, 566.

²⁾ Analyst 1902, 27, 244; diese Zeitschrift 1903, 6, 567.

festzustellen und dadurch beide Größen auf ein einheitliches Maß zurückzuführen.

Der Optiker Herr Dr. Hugo Krüß (Inhaber der Firma A. Krüß) in Hamburg, mit dem ich diesen Gedanken besprach, hat sich der Lösung dieser Aufgaben alsbald mit bekanntem Geschick entledigt und mir unter der Bezeichnung „Diaphanometer“ eine Vorrichtung geliefert, welche die gleichzeitige Verwendung für die Bestimmung der Farbentiefe wie des Trübungsgrades von Flüssigkeiten ermöglicht, keine Normalflüssigkeiten erfordert und in der Handhabung sehr einfach ist. Über die Erwägungen, welche Herrn Dr. Hugo Krüß bei der Anfertigung des Diaphanometers geleitet haben, möge hier kurz folgendes bemerkt sein:

Für die Bestimmung der Durchlässigkeit von gefärbten oder trüben Flüssigkeiten ist die Benutzung von Normalfarbgläsern unmöglich, weil die Flüssigkeiten bezüglich der Art sowohl der Färbung als der Trübung außerordentlich verschieden sind. Es mußte daher die Messung der Lichtdurchlässigkeit durch die auch sonst in der Kolorimetrie übliche Verlängerung der Länge der vom Lichte durchstrahlten Flüssigkeitsschicht gesucht werden. Hierbei findet aber gleichzeitig eine Veränderung der Farbe des hindurchgelassenen Lichtes statt; da die in Betracht kommenden Flüssigkeiten keine homogene Absorption ausüben, sondern auf die verschiedenen Teile des Spektrums verschieden absorbierend wirken, so haben sie in verschiedener Dicke auch verschiedene Farben. Es ist theoretisch also nur möglich, die Lichtdurchlässigkeit in einzelnen schmalen Spektralbezirken zu bestimmen. An Stelle der spektralen Zerlegung genügt aber für die Praxis die Einschaltung farbiger Gläser; als solches ist das rote Glas besonders gut geeignet; hiermit gelingen die Versuche sehr bequem und beeinflussen die geringen Abweichungen der im Handel vorkommenden roten Überfanggläser die Ergebnisse nur unwesentlich, abgesehen davon, daß sich auch für die Innehaltung der gleichen Färbung Sorge tragen läßt. Aber die Messung im Rot allein genügt nicht, es muß auch, wie beim Weber'schen Photometer, noch eine Messung durch ein grünes Glas hinzukommen. Die Messung hiermit ist unter Umständen nicht ganz so bequem, als mit dem roten Glase, weil das grüne Glas weniger gut und monochromatisch ist¹⁾. Für die Innehaltung derselben Färbung des grünen Glases kann aber ebenfalls Sorge getragen werden.

Man erhält so zwei Zahlen, einen für die Lichtdurchlässigkeit im Rot, die zweite für die im Grün; um daraus als einheitlichen Wert die Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht zu erhalten, läßt sich die Tabelle anwenden, welche Weber für die photometrischen Messungen verschiedener Lichtquellen empfohlen hat.

Als Maß für die Lichtdurchlässigkeit können am einfachsten Rauchgläser benutzt werden, welche für die vorliegenden praktischen Zwecke eine genügende Gleichmäßigkeit der Absorption der verschiedenen Farben besitzen. Bei der großen Verschiedenheit in der Lichtdurchlässigkeit von Flüssigkeiten muß man mehrere solcher Rauchgläser anwenden, deren Lichtdurchlässigkeit einzeln genau bestimmt wird. Die Höhe der zu messenden Flüssigkeit wird so eingestellt, daß ihre Lichtdurchlässigkeit der von 1, 2, 3 oder 4 Rauchgläsern gleich ist. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wird die Lichtdurchlässigkeit der eingestellten Flüssigkeitshöhe auf diejenige einer bestimmten Länge reduziert und zwar für mittlere Färbungen und Trübungen auf 10 mm, für sehr starke Färbungen und Trübungen auf 5 mm, für sehr klare Flüssigkeiten auf 100 mm. Die Reduktion erfolgt mittels Tabellen, die ein für allemal berechnet sind.

Die Einrichtung des Diaphanometers beruht wie bei dem Duboscq'schen Kolorimeter auf der Anwendung der Tauchröhren und der Vergleichung durch ein Lummer-Brodhun'sches Prisma; sie erhellt aus folgenden Abbildungen Fig. 10 und 11.

¹⁾ Für manche gefärbte Flüssigkeiten ist die Messung mit Grün schärfer als für Rot.

Man sieht durch das Okular das Gesichtsfeld durchschnitten durch einen senkrechten Streifen. Dieser erhält sein Licht durch die eine Tauchröhre, die Seitenteile des Gesichtsfeldes werden durch die andere Tauchröhre erleuchtet. Sind beide Erleuchtungen gleich, so verschwindet die Begrenzung des Streifens, man hat ein gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld.

In der rechten Tauchröhre wird die Flüssigkeitshöhe variiert, um gleiche Beleuchtung herzustellen. Die linke Tauchröhre dient für gewöhnlich nur dazu, gleiche optische Verhält-

Fig. 10. Schematischer Längsschnitt durch das Diaphanometer.

Fig. 11. Äußere Ansicht des Diaphanometers.

nisse mit der rechten Seite herbeizuführen, nämlich das System Glasplatte — Flüssigkeit — Glasplatte. Der linke Cylinder wird auf Null eingestellt, dann ist in ihm eine Schicht von 10 mm Flüssigkeit wirksam; diese Schicht ist auch im rechten Cylinder unterhalb des Nullstriches vorhanden und es bleibt als Unterschied in der Wirkung der beiden Seiten nur die Länge der im rechten Cylinder über dem Nullstrich vorhandenen Flüssigkeitsschicht übrig.

Oberhalb des linken Cylinders können 5 Gläser (Fig. 11, a) vorgeschaltet werden, nämlich das Glas 0, welches eine Lichtdurchlässigkeit von 90% besitzt und nur bei sehr klaren Flüssigkeiten zur Verwendung kommt oder die Gläser 1, 2, 3, 4. Jedes dieser Gläser

besitzt eine Lichtdurchlässigkeit von 50 %, also ein Glas 50 %, zwei Gläser 25 %, 3 Gläser 12,5 % und 4 Gläser 6,25 %. Mit diesen vier Gläsern läßt sich bis zu einer Lichtdurchlässigkeit einer Schicht von 10 mm Dicke von 93 % messen, durch das Glas 0 wird eine Erweiterung auf 99 % erreicht.

Vor das Okular ist durch einen Schieber ein rotes und ein grünes Glas einzuschalten.

Gebrauchsanweisung. Das Arbeiten mit dem Diaphanometer gestaltet sich trotz der scheinbaren Umständlichkeit der Anordnung sehr einfach.

Das Diaphanometer wird vor einem Fenster so aufgestellt, daß die am Stativ befindliche Milchglasplatte voll durch Tageslicht beleuchtet ist; direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden.

Die Einschaltungsgläser (0, 1, 2, 3, 4) müssen stets sauber geputzt sein, ebenso die Glasgefäße. Von den äußeren Gefäßen können die Füße abgeschraubt und dann die Grundplatten geputzt werden.

Beide Tauchröhren werden auf 100 gestellt und dann so viel Flüssigkeit in die äußeren Cylinder gegossen, daß die Tauchröhren eben eintauchen. Alsdann wird die linke Tauchröhre auf Null gesenkt und dort festgeschraubt.

Blickt man nun durch das auf das Gesichtsfeld eingestellte Okular, so erscheint der mittlere Streifen heller als die Umgebung. Es wird das rote Glas vorgeschoben und darauf werden alle Rauchgläser No. 1, 2, 3, 4 über den linken Cylinder vorgeschlagen. Erscheint alsdann der mittlere Streifen dunkler als die Umgebung, so wird Glas 4, wenn nötig auch Glas 3 und 2 wieder zurückgedreht, bis der mittlere Streifen etwas heller als die Außenteile des Gesichtsfeldes ist. Ist dieses auch bei Glas 1 noch nicht der Fall, so muß Glas 0 benutzt werden. Hierauf senkt man das rechte Tauchrohr bis Helligkeitsgleichheit erzielt ist, liest an der Teilung der Flüssigkeitshöhe ab und dividiert die abgelesene Zahl durch die Anzahl der benutzten Gläser.

Mit dem so erhaltenen Messungsergebnis entnimmt man aus der Tabelle I, bzw. für das Glas 0 aus Tabelle II, die Lichtdurchlässigkeit der untersuchten Flüssigkeit für rotes Licht. Dabei wird man zweckmäßig meistens die für eine Schichtendicke von 10 mm angegebene Zahl benutzen, für sehr dunkle Flüssigkeiten ist auch die Lichtdurchlässigkeit für eine Schicht von 5 mm, für sehr klare diejenige für 100 mm Dicke angegeben.

Die gleiche Beobachtung wird alsdann auch mit dem grünen Glase gemacht und ebenso die Lichtdurchlässigkeit für grünes Licht ermittelt.

Da das Verfahren auf der Voraussetzung beruht, daß die Flüssigkeit in ihrer ganzen Länge gleichmäßig ist, so muß man bei trüben Flüssigkeiten, mit rasch sich niederschlagenden Schwebestoffen, möglichst schnell arbeiten.

Aus den beiden Zahlen, welche aus der Tabelle I, bzw. II, für die beiden Ablesungen in Rot und Grün erhalten werden, wird das Verhältnis Grün/Rot gebildet. Aus der Tabelle III wird der zu diesem Verhältnis gehörige Faktor k entnommen und mit ihm die Durchlässigkeit für Rot multipliziert. (Vergl. die Tabellen S. 134.)

Das so erhaltene Endergebnis stellt die Durchlässigkeit der untersuchten Flüssigkeit für weißes Licht dar.

Beispiel:

Vorgeschlagene Gläser:	Einstellung		Auf 1 reduziert:	
	rot	grün	rot	grün
No. 1, 2, 3	75	59	25,0	19,7
Lichtdurchlässigkeit (nach Tabelle I)			75,8 %	70 %

Tabelle I
für die Gläser No. 1—4.

Bei Anwendung von mehr als einem Glas muß die eingestellte Flüssigkeitshöhe durch die Zahl der Gläser dividiert werden.

Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von	
	10 mm	5 mm		10 mm	5 mm		10 mm	5 mm		10 mm	5 mm
100	93,3	96,6	37	82,9	91,0	22	73,0	85,4	8,5	44,2	66,5
95	92,9	96,4	36	82,5	90,8	21	71,9	84,8	8	42,0	64,8
90	92,6	96,2	35	82,0	90,6	20	70,7	84,1	7,5	39,7	63,0
85	92,2	96,0	34	81,6	90,4	19	68,4	83,3	7	37,2	61,0
80	91,7	95,8	33	81,1	90,1	18	68,0	82,5	6,5	34,4	58,7
75	91,2	95,5	32	80,5	89,7	17	66,5	81,6	6	31,5	56,1
70	90,6	95,2	31	80,0	89,4	16	64,8	80,5	5,5	28,4	53,3
65	89,9	94,8	30	79,4	89,1	15	63,0	79,4	5	25,0	50,0
60	89,1	94,4	29	78,8	88,8	14	60,9	78,0	4,5	21,4	46,3
55	88,1	93,9	28	78,1	88,4	13	58,7	76,6	4	17,7	42,1
50	87,1	93,3	27	77,4	88,0	12	56,1	74,9	3,5	13,8	37,5
45	85,7	92,6	26	76,6	87,5	11	53,2	72,9	3	9,9	31,5
40	84,1	91,7	25	75,8	86,9	10	50,0	70,7	2,5	6,2	24,9
39	83,7	91,5	24	74,9	86,5	9,5	48,2	69,4	2	3,1	17,6
38	83,3	91,3	23	74,0	86,0	9	46,3	68,0	1,5	1,0	10,0
									1,0	0,0	3,1

Tabelle II
für Glas No. 0.

Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeits- höhe bei Hellig- keits- gleich- heit	Lichtdurchlässig- keit in Prozenten für eine Schicht von	
	10 mm	100 mm		10 mm	100 mm
100	99,0	90,0	30	96,5	70,4
95	98,9	89,5	25	95,9	65,6
90	98,8	89,0	20	94,9	59,1
85	98,8	88,4	15	93,2	49,5
80	98,7	87,7	10	90,0	34,9
75	98,6	86,9	9	89,0	31,0
70	98,5	86,1	8	87,7	26,0
65	98,4	85,0	7	86,0	22,0
60	98,3	83,9	6	83,9	17,3
55	98,1	82,6	5	81,0	12,2
50	97,9	81,0	4	76,8	7,2
45	97,7	79,1	3	70,4	3,0
40	97,4	76,8	2	59,1	0,5
35	97,0	74,0	1	34,9	—

Tabelle III.

Grün Rot	k	Grün Rot	k
0,05	0,11	1,05	1,04
0,10	0,23	1,10	1,08
0,15	0,32	1,15	1,12
0,20	0,38	1,20	1,15
0,25	0,42	1,25	1,19
0,30	0,47	1,30	1,22
0,35	0,51	1,35	1,25
0,40	0,56	1,40	1,28
0,45	0,60	1,45	1,31
0,50	0,64	1,50	1,34
0,55	0,68	1,55	1,37
0,60	0,72	1,60	1,40
0,65	0,76	1,65	1,43
0,70	0,80	1,70	1,46
0,75	0,84	1,75	1,48
0,80	0,87	1,80	1,50
0,85	0,90	1,85	1,53
0,90	0,94	1,90	1,55
0,95	0,97	1,95	1,58
1,00	1,00	2,00	1,60

Grün/Rot	0,92
k (nach Tabelle III)	0,95
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht	$75,8 \times 0,95 = 72,0 \%$

Für die mannigfache Verwendbarkeit des Diaphanometers mögen folgende Belege dienen:

1. Versuche mit trüben Flüssigkeiten.

Der Bestimmung des Trübungsgrades, besonders bei Wasseruntersuchungen, sollte das Diaphanometer in erster Linie dienen. Als Trübungsstoffe verwendete ich weißen aufgeschlämmten Ton, Ferrihydroxyd und Schwefeleisen; hierdurch lassen sich weißlich, gelbrote bis rotbraune und grauschwarze bis schwarzbraune Trübungen erzielen, wie sie häufig in der verschiedensten Abwechselung und Abstufung bei Wässern aufzutreten pflegen.

a) Weißliche Trübung durch Ton. Kaolin wurde mehrmals in Wasser aufgeschlämmt, der in der Schwebe bleibende Ton von den sich schnell zu Boden setzenden Anteilen abgegossen und dieses Abschlänmen mehrmals wiederholt; man erhält so schließlich einen äußerst feinen Ton, der nach dem Eintrocknen im Wasserbade und Wiederverteilen in Wasser sich verhältnismäßig lange in der Schwebe hält, ohne sich abzusetzen.

Von dem getrockneten Ton wurden wechselnde Mengen im Wasser aufgeschlämmt und hiervon wie oben die Lichtdurchlässigkeit mit folgendem Ergebnis bestimmt:

Gehalt an Ton in 1 l	20 mg	50 mg	100 mg	200 mg	500 mg	1000 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	85,8 %	74,3 %	71,1 %	56,2 %	46,5 %	44,5 %

Bei 2000 mg Ton in 1 l ließ sich die Lichtdurchlässigkeit gegenüber dem Gehalt von 1000 mg für 1 l nicht mehr genau unterscheiden.

b) Gelblichrote bis rotbraune Trübung durch Ferrihydroxyd. Wenn man 0,898 g bzw. 1,796 g Ferrialaun mit 100 bzw. 200 mg Fe oder 143 bzw. 286 mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in etwa 800 ccm Wasser löst, fast genau d. h. bis auf eine äußerst schwache alkalische Reaktion mit Kaliumhydroxyd ausfällt, darauf 100 ccm Glycerin zusetzt und auf 1 l auffüllt, so erhält man eine von feinen Ferrihydroxydflocken rotbraun getrübe Flüssigkeit, worin sich das Ferrihydroxyd für die Beobachtungen genügend lange in der Schwebe hält; für diese Flüssigkeiten mit 143 bzw. 286 mg Ferrihydroxyd in der Schwebe sowie mit Anteilen hiervon nach stärkerer Verdünnung mit Wasser wurde die Lichtdurchlässigkeit wie folgt gefunden:

Gehalt an Ferrihydroxyd in 1 l	14,3 mg	28,6 mg	71,5 mg	143,0 mg	286,0 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	94,8 %	87,6 %	81,2 %	70,5 %	54,8 %

c) Grauschwarze bis schwarze Trübung durch Ferrosulfid. 0,7 g Ferroammoniumsulfat mit 100 mg Fe (= 157 mg FeS) werden in 900 ccm Wasser gelöst, mit Kalium- bzw. Ammoniumsulfid gefällt und auf 1 l aufgefüllt; auf diese Weise erhält man eine von fein verteilten Ferrosulfidflocken schwarz gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich das Ferrosulfid genügend lange für die Beobachtungen in der Schwebe erhält.

Durch Verdünnen aliquoter Teile dieser Flüssigkeit mit Wasser lassen sich grauschwarz bis schwärzliche Trübungen herstellen, welche denen von fauligem Abwasser

in den verschiedensten Abstufungen ähnlich sind. Die Lichtdurchlässigkeit solcher Flüssigkeiten mit verschiedenem Gehalt von Ferrosulfid stellte sich wie folgt:

Gehalt an Ferrosulfid in 1 l	1,57 mg	3,14 mg	4,71 mg	6,28 mg	7,85 mg	15,7 mg	31,4 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	97,4 %	94,7 %	89,5 %	87,0 %	84,3 %	70,9 %	50,1 %

d) Milchweiße, albuminhaltige Flüssigkeit. Herr Dr. Prym, Assistenzarzt in Bonn, verfolgt den Gedanken, aus dem Lichtdurchlässigkeitsvermögen von gefällten Albuminlösungen den Gehalt an Albumin z. B. im Harn ermitteln zu können. Er übersandte mir, um das Diaphanometer auf seine Brauchbarkeit für diesen Zweck prüfen zu lassen, 6 Eiweißlösungen — erhalten durch Vermischen genau abgemessener Mengen Hühnereiweiß mit Kochsalzlösung und Ausfällen des Eiweißes durch das Jolles'sche Reagens — und zwar ohne mir vorher den Gehalt der Lösungen an Albumin anzugeben. Die Lösungen ergaben nach 5-facher Verdünnung mit Wasser — die eingesandte Menge Flüssigkeiten von durchschnittlich 50 ccm war für die Beobachtung nicht ausreichend — folgende Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht und 10 mm Schicht:

Lösung No.	1	2	3	4	5	6
Lichtdurchlässigkeit	81,2 %	64,5 %	66,7 %	94,7 %	73,4 %	74,7 %

Nach Mitteilung dieser Ergebnisse gab mir dann Herr Dr. Prym den ursprünglich von ihm angewendeten Albumingehalt der 6 Eiweißlösungen an und indem ich diese nach aufsteigendem Gehalt anordnete, ergab sich folgende Beziehung:

Lösung No.	4	1	6	5	3	2
Gehalt an Eiweiß, Teile	1	3	5	6	10	20
Lichtdurchlässigkeit nach 5-facher Verdünnung	94,7 %	81,2 %	74,7 %	73,4 %	66,7 %	64,7 %

Naturgemäß sind die Verhältnisse durch die 5-fache und nicht überall völlig gleichmäßige Verdünnung der ursprünglichen Eiweiß-Flüssigkeiten mit Wasser in etwas verschoben, indes nimmt auch hier die Lichtdurchlässigkeit proportional dem steigenden Gehalt an Eiweiß ab.

2. Versuche mit gefärbten klaren Flüssigkeiten.

a) Jodlösung. Als Normal-Farblösung zur Bestimmung der Farbentiefe von Bier, Zuckerlösungen etc. ist vielfach Jodlösung (Auflösung von Jod in Jodkalium) in Gebrauch; es wurden daher mit dieser in der Weise Versuche angestellt, daß von $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung (12,7 g Jod in 1 l) aliquote Teile mit Wasser verdünnt wurden; die Ergebnisse waren folgende:

Gehalt an Jod in 1 l	127 mg	254 mg	319 mg	637 mg	1275 mg	2590 mg	3175 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	92,2 %	81,1 %	76,2 %	59,4 %	43,7 %	33,5 %	27,9 %

Für einen höheren Gehalt z. B. 6,35 g Jod in 1 l ließ sich die Lichtdurchlässigkeit nur mehr für Rot, nicht aber für Grün mit Sicherheit feststellen.

b) Pikrinsäure-Lösung. Diese wurde deshalb gewählt, um auch eine gelbe Flüssigkeit zu prüfen; eine glanzhelle Lösung von 1 g Pikrinsäure in 1 l zeigte eine Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht von 97,8 %, die von 2 g Pikrinsäure eine solche von 97,4 %; für eine gelbe Farblösung ist daher das Diaphanometer am wenigsten empfindlich.

c) Versuche mit Bier und Rotwein. Drei verschieden stark gefärbte Bier-sorten und ein Rotwein ergaben folgende Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht:

	Helles Bier (Pilsener)	Dunkles Bier (Bayerisches)	Tiefdunkles Weizen- malzbier	Rotwein (Medoc)	
Schichthöhe	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm	5 mm
Lichtdurchlässigkeit .	85,6 %	50,3 %	14,0 %	3,7 %	8,6 %

Hierbei ist zu bemerken, daß sich die Lichtdurchlässigkeit des Rotweines in 10 mm wie 5 mm Schichthöhe für Grün nicht mehr genau feststellen, sondern nur annähernd schätzen ließ; bei dem tiefdunklen Weizenmalzbier wie bei dem Rotwein handelte es sich indes um Farbentiefen, die nur selten vorkommen. Hierbei wird man unter Umständen um das Doppelte mit Wasser verdünnen und dann die Lichtdurchlässigkeit messen müssen.

3. Kolorimetrische Versuche.

Das Diaphanometer kann natürlich auch benutzt werden zu der gewöhnlichen kolorimetrischen Vergleichung der Konzentrationen zweier verschiedenen Lösungen eines und desselben Körpers. Hierbei werden weder die Vorschaltgläser 0—4, noch die beiden farbigen Gläser im Okular benutzt. Die Glasgefäße werden mit den beiden Lösungen gefüllt und die Flüssigkeitshöhen durch Einstellung der Tauchröhren, indem man die mittlere freie Öffnung des Schiebers im Okular vorschaltet, so geregelt, daß Helligkeitsgleichheit im Gesichtsfelde entsteht. Die beiden Konzentrationen verhalten sich dann umgekehrt wie die abgelesenen Schichtendicken, nur sind für die abgelesene Zahl beiderseits 10 mm hinzuzufügen wegen der vorhandenen Überteilung unter dem Nullpunkt.

a) Kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks. Zunächst habe ich versucht, festzustellen, ob das Diaphanometer empfindlich genug ist, um z. B. aus der Lichtdurchlässigkeit der Färbungen bzw. Fällungen von ammoniakhaltigem Wasser mit Nessler's Reagens auf den wirklichen Gehalt an Ammoniak schließen zu können. Hierbei wurde genau wie bei meinen früheren Untersuchungen über die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks¹⁾ verfahren. 3,147 g reines, feingepulvertes und bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden in 1 l Wasser gelöst und von der durchgemischten Lösung, wovon 1 ccm 1 mg Ammoniak (NH₃) enthält, 50 ccm zu 1 l verdünnt. Von dieser Lösung wurden 1 ccm (0,05 mg Ammoniak entsprechend) bis zu 20 ccm (1,0 mg Ammoniak entsprechend) auf je 100 ccm Wasser in der üblichen und früher angegebenen Weise mit Natronlauge und Nessler's Reagens versetzt und für die verschiedenen Färbungen und Fällungen folgende Lichtdurchlässigkeit gefunden:

Gehalt der Lösung an Ammoniak in 100 ccm .	0,05 mg	0,10 mg	0,25 mg	0,50 mg	0,75 mg	1,00 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in } 10 mm Schicht	84,3 %	72,2 %	58,2 %	49,2 %	39,7 %	35,1 %

Hier nimmt die Lichtdurchlässigkeit proportional dem Gehalt an Ammoniak bzw. der Farbentiefe und dem Trübungsgrade ab, was mit Rücksicht auf den gleichzeitig in der Flüssigkeit entsprechenden Niederschlag kaum anders als zu erwarten ist.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, 21, 599.

b) Kolorimetrische Bestimmung des Eisenoxyds. Bei sehr geringen Gehalten eines Wassers an Eisenoxydulverbindungen kann die Menge hieran nach Überführung des Oxyduls in Oxyd, sowie nach Zusatz von etwas Salzsäure und Rhodan ammonium, wie ich früher (l. c.) gezeigt habe, mittels des erwähnten Kolorimeters durch die verschiedene Farbentiefe annähernd quantitativ bestimmt werden; 0,898 g Eisenalaun wurden wie oben in 1 l Wasser (1 ccm = 0,1 mg Fe) gelöst, hiervon aliquote Teile mit Salzsäure und Rhodan ammonium (auf je 100 ccm verdünnte Lösung 1—2 ccm Salzsäure und 2—3 ccm Rhodan ammonium) versetzt und diese Lösungen auf Lichtdurchlässigkeit geprüft; es wurde gefunden:

Gehalt an Eisen (Fe) in je 100 ccm	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,5 mg
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	88,8%	81,1%	67,5%	54,1%	45,1%	34,3%

In diesem Falle weicht wie bei anderen rotgefärbten Lösungen die Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit für rotes Licht bedeutend von der für grünes Licht ab und läßt sich für ersteres weniger scharf als für grünes Licht einstellen; erst durch Zurückführung der Lichtdurchlässigkeit auf weißes Licht treten die Unterschiede in den verschiedenen Konzentrationen deutlich hervor, wie folgende beobachteten und berechneten Zahlen zeigen:

Vorgelegtes Glas	0	0	1	1	1	1
Flüssigkeitshöhe bei { Rot	44,0	15,0	89,0	50,0	43,0	28,0
Farbgleichheit für { Grün	7,0	3,0	13,0	8,0	6,0	4,5
Lichtdurchlässigkeit in Pro- { Rot	97,6	93,2	92,5	87,1	85,1	78,1
zenten für 10 mm Schicht { Grün	84,0	75,0	56,1	42,0	31,5	21,4
Grün/Rot	0,86	0,80	0,60	0,48	0,37	0,27
Faktor	0,91	0,87	0,73	0,62	0,53	0,44

Also auch für die kolorimetrische Bestimmung des Eisens bietet das Diaphanometer genügende Unterschiede, um damit quantitative Annäherungswerte für den Eisengehalt eines Wassers zu erhalten.

c) Vergleichung von Farblösungen verschiedenen Gehaltes unter sich. Bei diesen Prüfungen wurden weder die Vorschaltgläser 0—4, noch die beiden farbigen Gläser (rot und grün) benutzt, sondern die Einstellung der verschiedenen Lösungen in beiden Glasgefäßen durch die mittlere Öffnung des Okulars so bewirkt, daß Helligkeitsgleichheit im Gesichtsfelde vorhanden war. So verhielten sich die Schichtendicken von verschiedenen Jodlösungen:

Normal-Jodlösungen	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$
Jod in 1 l	12,70 g	6,35 g	3,175 g
Schichtendicke in mm	10	22,5	46,0

Andererseits wurde obiges dunkle bayerische Bier und der Rotwein (Medoc) mit den Jodlösungen von bekanntem Gehalt verglichen und dabei folgendes Verhältnis in den Schichtendicken beobachtet:

Bayerisches Bier:				Rotwein:		
Angewendete { N-Jodlösung	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$
Jod in 1 l	3,175 g	1,275 g	0,637 g	12,70 g	6,35 g	3,175 g
Bier bzw. Rotwein: Jodl. wie 10 mm:	2,5	7,5	13,0 mm	8,5	18,0	34,5 mm

Also auch die Farbentiefe von Bier, Rotwein, von Zucker-, Dextrin-Lösungen etc. werden sich recht einfach durch das Diaphanometer mit Jodlösungen von bekanntem Gehalt vergleichen und so auf ein bestimmtes Maß zurückführen lassen.

Für das Arbeiten mit dem Diaphanometer mögen nach den bisherigen Erfahrungen noch einige allgemeine Bemerkungen angeschlossen werden:

1. Daß die Einschaltgläser, die Glasgefäße und Eintauchröhren, sowie die Okulargläser vor der Benutzung stets sorgfältig gereinigt werden müssen, ist schon oben gesagt worden, wie ebenso, daß zur Beleuchtung der Milchglasplatte kein direktes Sonnenlicht, sondern nur volles diffuses Tageslicht angewendet werden soll. Daß die größere oder geringere Helligkeit des Tageslichtes die Schärfe der Einstellung in etwa beeinflußt, ist naturgemäß. Auch die Augen der Beobachter verhalten sich in etwa verschieden; eine bessere Sehkraft des Auges bedingt auch eine genauere Erkennung der Farbenunterschiede und umgekehrt. Indes bewirken diese Verschiedenheiten in den Beobachtungsbedingungen keine wesentlichen Unterschiede in den Endergebnissen.

2. Wenn mehrere Absorptionsgläser vorgeschlagen werden können, so empfiehlt es sich, mit der Anzahl anzufangen, bei deren Einschaltung sowohl für Rot wie für Grün der mittlere Streifen noch eben heller erscheint, und dann die Einstellung weiter der Reihe nach bis zu Glas No. 1 bzw. 0 vorzunehmen, um auf diese Weise sicherere Werte zu erhalten. Es kommt aber vor, daß bei Einschaltung von z. B. 3 Rauchgläsern bei Betrachtung durch Rot noch ein heller Streifen, bei der durch Grün aber ein dunkeler oder verwischter Streifen beobachtet wird; dann schaltet man Glas 3 aus und beobachtet nur mit 2 und 1. Die Lichtdurchlässigkeitswerte für Glas 1 und 0 stimmen aber selten so gut überein, als die für die Gläser von No. 4—1. Aber auch zwischen letzterem ergeben sich bei Reduktion auf 1 Glas kleine Unterschiede, wie folgende Beispiele zeigen mögen:

Weißliche Trübung (Ton, 200 mg in 1 l)			Rotbraune Trübung (Ferrihydroyd, 286 mg in 1 l)			Rote Lösung (Jodlösung, 2,55 g Jod in 1 l)			Bier, bayerisches		
Vorgelegte Gläser	Flüssigkeitshöhe bei Helligkeits- gleichheit		Vorgelegte Gläser	Flüssigkeitshöhe bei Helligkeits- gleichheit		Vorgelegte Gläser	Flüssigkeitshöhe bei Helligkeits- gleichheit		Vorgelegte Gläser	Flüssigkeitshöhe bei Helligkeits- gleichheit	
	für gesamte Gläser	auf 1 Glas reduziert		für gesamte Gläser	auf 1 Glas reduziert		für gesamte Gläser	auf 1 Glas reduziert		für gesamte Gläser	auf 1 Glas reduziert
Rot			Rot			Rot			Rot		
(3)	51,0	17,0	(4)	76	19	(3)	61,5	20,5	(3)	66,0	22,0
(2)	31,0	15,5	(3)	58	19,3	(2)	35,5	17,8	(2)	42,0	21,0
(1)	14,0	14,0	(2)	40	20	(1)	16,0	16,0	(1)	20,0	20,0
Mittel 15,5			Mittel 19,4			Mittel 18,1			Mittel 21,0		
Grün			Grün			Grün			Grün		
(3)	40,5	13,5	(4)	36	9	(3)	16,0	5,3	(3)	24,0	8,0
(2)	25,0	12,5	(3)	26	8,7	(2)	9,0	4,5	(2)	16,5	8,3
(1)	11,5	11,5	(2)	20	10	(1)	4,0	4,0	(1)	8,0	8,0
Mittel 12,5			Mittel 9,2			Mittel 4,6			Mittel 8,1		

Die hier hervortretenden Unterschiede in den Flüssigkeitshöhen bei Helligkeitsgleichheit je nach Anzahl der vorgeschobenen Absorptionsgläser bedingen aber für die Größe der Lichtdurchlässigkeit nach den Tabellen nur sehr geringe Abweichungen, die mit Rücksicht auf die Zwecke, welche mit dem Diaphanometer verfolgt werden sollen, nicht ins Gewicht fallen.

3. Mit Flüssigkeiten, die schnell sich absetzende Schwebestoffe enthalten, muß, wie gesagt, auch schnell gearbeitet werden, weil sonst der Bodensatz in den Eintauchgläsern das Ergebnis sehr beeinträchtigen kann. Bei solchen Flüssigkeiten kann man dann aber auch meistens die Schwebestoffe (verbrennliche und unverbrennliche) leicht quantitativ mittels Filtration durch mit Asbest beschickte Gooch'sche Tiegel bestimmen, oder man läßt diese Flüssigkeiten eine oder mehrere Stunden stehen, bestimmt den Bodensatz quantitativ für sich und prüft die überstehende Flüssigkeit nach Stehenlassen während einer bestimmten Zeit in vorstehender Weise auf die Lichtdurchlässigkeit.

Im übrigen hat das Diaphanometer für die Laboratorien für angewandte Chemie eine nicht geringe Bedeutung und manche Vorzüge vor ähnlichen Apparaten, nämlich:

1. Es können mit dem Diaphanometer der Trübungsgrad wie die Farbentiefe von Flüssigkeiten auf ein einheitliches Maß, d. h. das der Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht, zurückgeführt werden.
2. Die verschiedenen Normalgläser bzw. Normalflüssigkeiten zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe fallen weg; man kann mit demselben Apparat beiderlei Bestimmungen gleichzeitig ausführen, indem die Untersuchungsflüssigkeit selbst als Vergleichsmaß dient.
3. Die subjektiven Schätzungen des Trübungsgrades, wie beispielsweise „schwach bzw. stark weißlich oder gelblich oder schwarzbraun getrübt oder schwach oder dunkelrot bzw. braun gefärbt“, welche in Streitfällen häufig angefochten werden, werden beseitigt und erhalten durch die einheitliche Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht eine feste, bestimmte Größe, die von jedermann nachgeprüft werden kann. Wenn es beispielsweise in Begutachtungen von Flüssigkeiten heißt:

	Wasser	Bier oder Wein
Aussehen	schwach trübe	klar
Färbung	weißlich	braun oder rötlich
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht in 10 mm Schicht	74,3%	50,3%
Oder Trübungsgrad bzw. Farbentiefe (Differenz von 100)	25,7 „	49,7 „

so kann jeder Untersucher mit solchen Angaben eine bestimmte Vorstellung verbinden oder sie nachprüfen.

4. Es lassen sich auch mit dem Diaphanometer, wenn man für bestimmte Trübungen oder Färbungen nach Vereinbarungen das Lichtdurchlässigkeitsvermögen für weißes Licht ein für allemal festgestellt hat, Trübungen wie Färbungen annähernd quantitativ bestimmen und dadurch eine Einheitlichkeit in den Untersuchungsergebnissen erzielen, die jetzt noch viel zu wünschen übrig läßt.
5. Das Arbeiten mit dem Diaphanometer ist so einfach, daß es selbst von eingeweihten Laien ausgeführt werden kann.

Es soll nicht geleugnet werden, daß das Diaphanometer wie die zugehörigen Tabellen noch verbesserungsfähig sind und daß mit demselben überhaupt nur An-

näherungswerte erhalten werden; aber auch letztere sind in diesem Falle schon willkommen; denn für die Bestimmung des Trübungsgrades von Flüssigkeiten besitzen wir, wenn die Schwebestoffe, wie sehr häufig, sich nicht klar abfiltrieren lassen, kein oder ein nur einigermaßen befriedigendes Verfahren und für die kolorimetrischen Messungen sind sehr verschiedene Verfahren wie Apparate in Gebrauch. Es darf daher wohl als ein Gewinn bzw. Fortschritt in der analytischen Chemie bezeichnet werden, wenn man zu einem einheitlichen Verfahren gelangen könnte, welches für beide Zwecke, sowohl für die Bestimmung des Trübungsgrades wie der Farbentiefe von Flüssigkeiten geeignet wäre. Möge diese Mitteilung wenigstens bei den Fachgenossen, welche sich mit derartigen Bestimmungen befassen, zur Nachprüfung anregen.

Zur Beurteilung von Eierteigwaren.

Von

Dr. H. Lührig.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

Bei den verhältnismäßig spärlichen Erfahrungen, welche über diesen Gegenstand, dessen erfolgreiche Bearbeitung erst durch die grundlegenden Arbeiten A. Juckenack's¹⁾ möglich geworden ist, bislang vorliegen, glaube ich die Ergebnisse der im hiesigen städtischen Untersuchungsamte von mir vorgenommenen Untersuchungen schon im Hinblick darauf, daß sie manchem Fachgenossen, der sich mit der Beurteilung von Eierteigwaren des Handels eingehender zu beschäftigen hat, willkommen sein werden, sowie zur Bereicherung der Literatur mitteilen zu sollen.

Bekanntlich gründet sich der quantitative Nachweis des Eierzusatzes zu Teigwaren nach A. Juckenack in erster Linie auf die Zunahme der alkohollöslichen Phosphorsäure. Aus der von genanntem Autor berechneten Tabelle, deren Übereinstimmung mit den in der Praxis bestehenden Verhältnissen für genügend angesehen und nachgewiesen wurde, soll mit annähernder Sicherheit die Zahl der auf je ein Pfund Mehl zur Verwendung gelangten Eier ohne weiteres abgelesen werden können. Im Interesse einer gerechten Beurteilung soll bei den ermittelten Werten, welche zwischen zwei Zahlen der Tabelle liegen, tunlichst die Anzahl der Eier nach oben abgerundet werden. Die Richtigkeit der Tabelle setzt eine mittlere Zusammensetzung sowohl der Hühnereier als auch des zur Teigwarenfabrikation benutzten Rohmaterials hinsichtlich ihrer Gehalte an alkohollöslicher Phosphorsäure voraus. In den Auslassungen von Beythien und Wrampelmeyer²⁾ wird u. a. betont, daß es gewagt erscheine, von Mittelwerten auszugehen, da die einzelnen analytisch fixierten und bei der Beurteilung zu berücksichtigenden Gruppen überaus großen Schwankungen unterworfen seien, die geeignet erschienen, die Grundlagen der Juckenack'schen Ableitungen, wenn nicht gerade zu erschüttern, so doch in gewissem Grade zu beeinträchtigen. Insbesondere stellten letztere Forscher bei den von ihnen untersuchten Rohstoffen einen nicht unerheblich geringeren Gehalt an alkohollöslicher Phosphorsäure fest als ihn Juckenack als Mittelwert angenommen hat.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 1 und 1902, 5, 997.

²⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 145.