Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid - Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau
:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16. —

Der Nachweis von Verfälschungen auf kolloidchemischem Wege.

Von Ernst Marriage¹⁾ (Loughton).

(Eingegangen am 20. Mai 1912)

Die Entdeckung von Verfälschungen in Obstgelees und Marmeladen, die in England einen sehr bedeutenden Konsumartikel bilden, durch mikroskopische Untersuchung allein ist durch die Einführung von Filterpressen sehr erschwert worden. Fast alle Details und Strukturen der zur Verfälschung benutzten Obstarten werden bei sorgfältiger Filtration zurückgehalten, und, obgleich dies für eine chemische oder mikroskopische Untersuchung nur vorteilhaft ist, sind die verschiedenen Verfälschungen so wenig differenziert oder, wie Agar, überhaupt nicht nachzuweisen, daß rein chemische Methoden auch nicht zum Ziele führen. Es erschien mir dagegen wahrscheinlich, daß sich Unterschiede in den verschiedenen Präparaten auf kolloidchemischem Wege in der Weise würden nachweisen lassen, daß in diesen gelartigen Substanzen eine bestimmte Reaktion hervorgerufen und das makroskopische und mikroskopische Aussehen des Reaktionsproduktes sorgfältig beobachtet wurde. Eine Untersuchung in diesem Sinne wurde im Laboratorium des Sir John Cass Technical Institute unter der Leitung von E. Hatschek mit der von ihm zuerst benutzten Jodbleireaktion²⁾ ausgeführt; die soweit erzielten Resultate — obgleich noch keineswegs abgeschlossen — sind im folgenden kurz wiedergegeben und dürften Leser, die sich mit diesem Probleme zu beschäftigen haben, vielleicht von Nutzen sein.

Die Experimente wurden zuerst in der bei Gelreaktionen üblichen Arbeitsweise in Reagenzgläsern ausgeführt. Apfel- und Stachelbeeren-

gelees werden vorwiegend zur Verfälschung wertvollerer Obstsorten benutzt, doch wird auch Agar hierzu verwendet, und da dieses Gel mit der Jodbleireaktion besonders auffallende Resultate gibt, so wurden auch Agar und agarhaltige Gemische untersucht. Das zu untersuchende Gelee wurde in der Wärme geschmolzen, erhielt einen Zusatz von 5 Proz. Kaliumjodid und wurde dann in Reagenzgläser gegossen. Nach dem Erkalten wurde eine kaltgesättigte Lösung von Bleinitrat aufgegossen. Eine Anzahl derartiger Präparate ist in Fig. 1 abgebildet, und zwar bestanden dieselben aus:

Fig. 1

- A. Agar (1 Proz.) Gel 46 g, Rohrzucker 10 g,
- B. Agar (1 Proz.) Gel 50 g, Rohrzucker 20 g,
- C. Apfelgelee,
- D. Apfelgelee, 8 Teile, Agargel mit Zucker³⁾ 2 Teile,

³⁾ Dieses Gel bestand aus Agar, 2½ Proz., Zucker, 50 Proz., und Wasser, 47½ Proz.

¹⁾ Deutsch von E. Hatschek, London.

²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 10, 125 (1912).

E. Apfelgelee, 6 Teile, Agargel mit Zucker 4 Teile,

F. Stachelbeergelee,

G. Apfel (53 Teile) und Stachelbeeren (12 Teile).

Zu diesen Präparaten ist folgendes zu bemerken:

A. Die Schichtungen des Jodbleis, welche im reinen Agar so auffallend erscheinen, sind auch hier, trotz des Zusatzes von Zucker, zu bemerken. Bei wachsendem Gehalt an letzterem werden die Schichtungen weniger markiert, da-

Fig. 2

gegen nimmt die Größe der abgeschiedenen Jodbleiaggregate bedeutend zu, wie in B klar ersichtlich. Der Zusatz an Zucker verzögert außerdem das Fortschreiten der Reaktion.

C. Apfelgelee zeigte im Präparate Spuren von Schichtungen, die in der Abbildung kaum sichtbar sind. Wie auch aus anderen, weiter unten zu besprechenden Versuchen hervorging, scheint die Reaktion in diesem Gel nicht zur Schichtenbildung zu führen.

D und E. Apfelgelee mit Agar zeigt die für letztere Substanz charakteristischen Aggregate von Jodblei; trotzdem diese Präparate mehr Zucker enthielten als B sind die Jodbleikörnchen

nicht so groß als in letzterem, was wohl auf eine hemmende Wirkung des Gelees zurückzuführen ist. Mit wachsendem Gehalte an Agar nimmt auch die Korngröße zu.

F. Stachelbeergelee. Dieses Präparat war das einzige, welches im Reagenzglase untersucht wurde, und das Aussehen dürfte Sprüngen im Gele oder Durchbruch der Bleinitratlösung zwischen letzterem und der Wand zuzuschreiben sein. Weiter unten zu besprechende, auf einem anderen Wege angestellte Versuche ergaben

Fig. 3

Schichtungen, die denen im Agar erhaltenen ähnlich, aber nicht so markiert sind.

G. Gemisch von Apfel- und Stachelbeergelees. Dieses Präparat zeigt zwei gut definierte Schichten, die dem Einflusse des Stachelbeergelees zuzuschreiben sein dürften.

Der Vollständigkeit halber wurden auch noch zwei andere, als Verfälschungen brauchbare Kolloide untersucht, nämlich Gelatine und Stärke, letztere rein und mit Zucker versetzt. In Gelatine findet Schichtenbildung statt und das abgeschiedene Jodblei ist sehr fein verteilt. Die Reaktion im Stärkegel ist besonders interessant, da sie schlagend zeigt, in welcher verschiedenen

Formen sich das Jodblei abscheiden läßt, wenn das Gel geändert wird. Gewöhnlich bildet dieses kugelige Körnchen oder runde Scheibchen; in einem 5prozentigen Maisstärkegel dagegen scheidet es sich in blattförmigen, durch ihren Glanz schon makroskopisch sichtbaren Schüppchen ab. Zusatz von Zucker verlangsamt die Reaktion und vergrößert die Aggregate von Jodblei. Die größten wurden in einem dünnen (5 Proz.) Stärkegel mit 25 Proz. Zucker erhalten. (Fig. 3.)

Im Johannisbeerengelee bilden sich ebenfalls hochglänzende Schüppchen, doch ergibt die mikroskopische Untersuchung, daß sie, im Gegensatz zu den oben beschriebenen, im Stärkegel gebildeten, kreisrund sind. Ueberhaupt ist das mikroskopische Bild der Jodbleiaggregate verschiedener Provenienz außerordentlich charakteristisch. Dies ergibt sich z. B. aus einem Vergleich zwischen Fig. 2 (Jodblei aus dem Präparate B. Agar mit Zucker, mit Dunkelfeldbeleuchtung, $\times 100$) und Fig. 3, dem oben erwähnten Niederschlag aus zuckerhaltigem Stärkegel (ebenfalls $\times 100$).

Obzwar daher auf Grund mikroskopischer Untersuchung des Jodbleis eine Differenzierung der verschiedenen Gele durchaus möglich erscheint, so hat doch die Reagenzglas-Methode große Nachteile. Der eine ist das langsame Fortschreiten der Reaktion, die oft mehrere Wochen in Anspruch nimmt, was für technische oder gerichtliche Zwecke viel zu lange ist; der andere die Notwendigkeit, jedem Reagenzglas an verschiedenen Stellen Muster zu entnehmen und dieselben zu untersuchen, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Ich ersann daher eine Methode, die Reaktion direkt auf dem Objektträger in einem begrenzten Felde so auszuführen, daß sie in wenigen Stunden zu Ende geht und sich der ganze Verlauf sehr bequem übersehen läßt. Die hierzu verwendete Anordnung — die sozusagen eine Umkehrung des Liesegang'schen Tropfenversuches darstellt — ist in Fig. 4 abgebildet.

Auf einen Objektträger ist ein Ring von ca. 18 mm

lichtem Durchmesser aufgekittet. Man bringt auf den (zweckmäßig angewärmten) Träger, in die Mitte der Zelle, einen Tropfen des Gels, dem 5 Proz. Jodkalium zugesetzt ist und drückt auf denselben ein Deckglas von 16 mm Durch-

Fig. 4

messer, und zwar soll das Gel gerade über die Kante desselben hinausgepreßt werden. Nach dem Erkalten wird die Zelle mit 20prozentiger Bleinitratlösung gefüllt und mit einem größeren Deckglas versiegelt. Diese Präparate sind zwar nicht für sehr hohe Vergrößerungen geeignet, halten sich dagegen wochenlang und die Reaktion schreitet nicht über eine zweckentsprechende Grenze hinaus. Die Quadranten A und B, Fig. 5, sind Photographien derartiger Präparate.

Fig. 5

In anderen Fällen wurde das Gel, wie beschrieben, zwischen Objektträger und Deckglas gebracht und dann das ganze Präparat in eine Bleinitratlösung gelegt. Die Reaktion ist nach 12—24 Stunden genügend vorgeschritten; bei weiterem Verbleiben in der Nitratlösung wird das Jodblei angegriffen. Derartige Präparate lassen sich nicht permanent aufbewahren, und werden am besten sofort photographiert; die Quadranten C und D, Fig. 5, wurden auf diese Weise erhalten.

Fig. 6

Sämtliche in Fig. 5 (bei fünffacher Vergrößerung) abgebildeten Präparate zeigen Liesegang'sche Ringe, und diese zeigen an sich schon solche Verschiedenheiten, daß eine derartige Voruntersuchung bei geringer Vergrößerung zu empfehlen ist. Die Gele in Fig. 5 waren: a) Orangenmarmelade mit Agar; b) Orangenmarmelade unbekannter Zusammensetzung; c) Gelatine und d) Agar. Jedenfalls ist aber der Unterschied in den Formen der Jodbleiaggregate bei hoher Vergrößerung sehr viel beweiskräftiger, wie dies schlagend aus Fig. 6—8 hervorgeht. Diese zeigen das Jodblei in drei verschiedenen, nach dem zweiten Verfahren hergestellten

Präparaten bei 600facher Vergrößerung. In Fig. 6, in einem reinen Johannisbeergelee, erscheint es fast ausschließlich in einer einzigen Form, das ist in dünnen, kreisrunden Schuppen mit konzentrischen Bändern; die Anzahl nimmt gegen die Mitte, d. i. gegen das Ende der Reaktion ab, während die Größe wächst. Fig. 7 war ein Muster von Johannisbeergelee aus einer der bekanntesten englischen Fabriken, und hier erscheint das Jodblei in zwei deutlich zu unterscheidenden Formen. Die größeren Teilchen

Fig. 7

sind denen im reinen Gelee ähnlich, besitzen aber in vielen Fällen einen scheinbaren Kern; die kleineren dagegen sind mit den im reinen Produkte erhaltenen in keiner Weise zu vergleichen, und bilden gut definierte Liesegang'sche Ringe, ähnlich wie die in Fig. 5, D. (Dies ist bei niedriger Vergrößerung noch deutlicher.) Fig. 8 war ein reines Stachelbeergelee; das Jodblei besitzt die charakteristischen Merkmale des in Fig. 7 illustrierten Präparates: es sind ebenfalls zwei Formen vorhanden, die größeren haben einen ausgesprochenen Kern und die kleineren bilden konzentrische Ringe. Ganz ähnliche Resultate wurden mit denselben drei

Gelen im Reagenzglase erhalten: das reine Johannisbeerengelee gibt glänzende makroskopische Schüppchen; das käufliche Muster dagegen zeigt diesen Niederschlag nicht, sondern

Fig. 8

nur im direkten Sonnenlicht einige wenig glänzende Punkte. Das Stachelbeergelee verhält sich ähnlich: die größeren Teilchen glänzen, doch wird dieser Effekt durch die kleineren, trüben Teilchen verdeckt. Wenn man die Resultate

der beiden Methoden zusammenfaßt, so darf man meines Erachtens daraus schließen, daß das käufliche Muster verfälscht ist und daß die Verfälschung wahrscheinlich Stachelbeergelee ist, möglicherweise auch Agar.

Die Wirkung von Mischungen auf die Form der Jodbleiaggregate bedarf noch eingehenderen Studiums, als ich der Frage bisher widmen konnte. Ich glaube, daß die Gegenwart oder Abwesenheit von Zucker nicht die Form, wohl aber die Größe derselben beeinflusst. Hierzu ist zu bemerken, daß die größten Aggregate nur im Reagenzglase, wo reichlich Raum vorhanden ist, zu erzielen sind; bei den Objektträgerpräparaten ist das Wachstum einseitig gehemmt, und dies begünstigt die Bildung von flachen Scheiben. Die einzige Mischung, die ich näher untersucht habe, ist eine solche von Agar oder Stärke mit Zucker, und die Resultate, soweit sie sich übersehen lassen, deuten auf die Bildung einer Zwischenform hin und nicht auf ein Gemenge der ursprünglichen Typen.

Die Wirkung von Glukose habe ich bisher nicht untersucht, ebenso auch nicht den Einfluß der Konzentration. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß der Reifegrad der Obstsorten die Resultate wesentlich beeinflusst. Auch viele andere Punkte bedürfen noch eingehender Untersuchung, z. B. das Auftreten zweier verschiedener Aggregatformen in Stachelbeergelee⁴⁾, die Form derselben in möglichst vielen anderen Obstsorten usw. Zum Schluß möchte ich nur noch betonen, wie wünschenswert derartige weitere Untersuchungen und besonders zahlreiche photomikrographische Aufnahmen der hierbei erzielten Niederschläge sind.

⁴⁾ Ueber das Auftreten verschiedener Formen im selben Gel vgl. E. Hatschek, Reaktionen in Gelen usw., Koll.-Zeitschr. 8, 4 (1911), Fig. 3, 4, 13 und 14.

Ueber die Kolloid-Natur des Komplements.¹⁾

Von P. Schmidt.

(Aus dem hygienischen Institut der Universität Leipzig. Vorstand Geh. Rat. Prof. Dr. Franz Hofmann.)

In jedem frischen, normalen Menschen- und Tiereserum ist eine fermentartige Substanz enthalten, die eine besondere aktivierende Wirkung auf gewisse Immunkörper desselben oder eines anderen Serums ausübt. Die von den Körperzellen zum Zwecke der Vernichtung von Bakterien, fremdartigen roten Blutkörperchen

¹⁾ Nach einem in der Biologischen Gesellschaft in Leipzig am 10. Juni 1912 gehaltenen Vortrage.

und Eiweißkörpern sezernierten Immunkörper sind für sich allein unwirksam. Sie bedürfen zur „Komplettierung“ ihrer Wirkung der genannten fermentartigen Substanz, die deshalb auch „Komplement“ genannt wurde. Dieses Komplement ist im Gegensatz zu den Immunkörpern wärmeempfindlich, es wird bei Temperaturen von ca. 55° C während einer halben Stunde vollständig vernichtet. Nur im trockenen Zustande,