

niederschläge von gehärtetem Cottonöl und gehärtetem Leinöl (Nr. 16 und 17 der Tabelle 3) wurden dagegen auf dem Wasserbade schmelzende, gelb gefärbte Massen von erheblich erniedrigtem Drehungsvermögen gewonnen. Bei ersterem betrug  $[\alpha]_D = -16^\circ$ , bei letzterem  $\pm 0^\circ$ . Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß beim Härten der genannten Fette ein Teil des Sterins starke Veränderungen erlitten hat. Weiterhin wurde festgestellt, daß aus den unverseifbaren Anteilen des gehärteten Leinöles durch Umkrystallisieren überhaupt kein Phytosterin abscheidbar war. Durch mehrfaches Umlösen aus 96%igem Alkohol wurde dagegen ein konstant bei  $75^\circ$  schmelzender Alkohol gewonnen, welcher nicht die für Phytosterin charakteristische Cholestolreaktion gab; er bildete ein bei  $62-62,5^\circ$  schmelzendes Acetat. Wahrscheinlich liegt hier ein Hydrophytosterin vor, was sich aber wegen Materialmangels nicht entscheiden ließ. Wurden die aus dem Unverseifbaren des gehärteten Leinöls erhaltenen Digitonide durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zersetzt, so krystallisierte nach dem Erkalten, neben geringfügigen Mengen höher schmelzender Stoffe, ein bei  $102-105^\circ$  schmelzender, schneeweißer Körper aus, der sich nicht als ein Acetat, sondern als ein Kohlenwasserstoff erwies und später auch bei der Hydrierung von reinem Phytosterin erhalten wurde (siehe unten).

Abweichend von dem gehärteten Cottonöl Nr. 16 verhielt sich das gleichartige Produkt Nr. 15. Die aus dem Digitonid desselben mit Xylol abgeschiedenen Sterine zeigten in diesem Falle die Eigenschaften der Sterine natürlicher Fette, sie schmolzen nicht auf dem Wasserbade und hatten das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -22^\circ$ . Der auffällige Unterschied in dem Verhalten der beiden Cottonöle dürfte auf die verschiedenartige Gewinnung zurückzuführen sein. Das Fett Nr. 15 war nach Wilbuschewitsch<sup>13)</sup>, das Fett Nr. 16 nach dem Normannschen Verfahren<sup>14)</sup> gewonnen. Bei ersterem findet die Härtung unter Druck bei etwa  $150-160^\circ$  statt, bei letzterem wird ohne Druck, anscheinend bei höherer Temperatur hydriert. Bei Temperaturen von  $150-160^\circ$  wird nun offenbar das schwierig zu reduzierende Sterin noch nicht angegriffen. Hiermit steht im Einklang, daß nach Untersuchungen von Adamlas<sup>15)</sup> Cholesterin erst bei Temperaturen oberhalb  $170^\circ$  mit Nickelkatalysator hydriert werden kann.

Aus gehärteten tierischen Fetten (Talgol und Talgol extra) konnten bislang Umwandlungsprodukte des Cholesterins nicht erhalten werden, obwohl nach den in Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen nicht daran zu zweifeln ist, daß weitgehende Veränderung des Sterins eintritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde in vergleichenden Hydrierungsversuchen gefunden, bei denen einerseits reines Cholesterin, andererseits Phytosterin verwendet wurde. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

2 g Cholesterin wurden bei  $195^\circ$  nach der Adamlaschen Vorschrift mehrere Stunden bei Gegenwart von frisch reduziertem Nickel mit Wasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt, welches noch deutliche Cholestolreaktion gab, war farblos, schmolz auf dem Wasserbade und zeigte das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +4,7^\circ$ . Durch Behandeln mit leicht siedendem Benzin konnte hochschmelzendes festes Dihydrocholesterin unlöslich abgeschieden werden; die Ausbeute (etwa 25%) entsprach fast genau der von Adamlas angegebenen. Die benzinlöslichen Anteile zeigten harzige Beschaffenheit und waren nicht zum Krystallisieren zu bringen. Wurde die Hydrierung des Cholesterins statt bei  $195^\circ$  bei etwa  $250^\circ$  vorgenommen, so erhielt man eine harzartige, die Cholestolreaktion nur schwach gebende Masse, aus welcher selbst bei  $-20^\circ$  weder mit Benzin, noch mit Alkohol feste Hydrierungsprodukte abscheidbar waren. Mit Digitoninlösung entstand eine nur sehr schwache Fällung.

Ein ganz anderes Bild ergab sich beim Hydrieren des Phytosterins. Bei längerer Einwirkung des Wasserstoffes bei  $200^\circ$  war noch keine nennenswerte Veränderung bemerkbar; bei  $250^\circ$  erhielt man ein gelbbraunes, nach einigem

Stehen krystallinisches, auf dem Wasserbade schmelzendes Produkt vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +24,6^\circ$ . Mit Digitoninlösung waren nur etwa 8% der Reaktionsmasse ausfällbar; das aus dem Digitonid durch Zerlegen mit Xylol wiedergewonnene Sterin schmolz leicht auf dem Wasserbade, verhielt sich also in dieser Beziehung wie die in entsprechender Weise aus dem Digitonid des gehärteten Leinöles (siehe oben) gewonnenen Produkte. Die mit Digitonin nicht fällbaren Anteile des hydrierten Phytosterins ergaben beim Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol unter Abkühlen auf  $-20^\circ$  beträchtliche Mengen schwachgelber, bei  $93$  bis  $94^\circ$  schmelzender, drusenförmiger Krystalle, welche nur noch schwache Cholestolreaktion gaben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der F. auf  $102-103^\circ$ . Der Körper war stark rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +48^\circ$ ), er reagierte nicht mit Essigsäureanhydrid. Durch die Wasserstoffbehandlung war nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die alkoholische Hydroxylgruppe des Phytosterins hydriert. Die Verbindung ist offenbar der dem Phytosterin zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff; sie war in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem gemäß obigem aus gehärtetem Leinöl gewonnenen Kohlenwasserstoff.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, daß sich Phytosterin bei der katalytischen Reduktion weit beständiger erweist als Cholesterin. Während letzteres bereits bei  $200^\circ$  zu etwa 75% verharzt, wird Phytosterin bei dieser Temperatur kaum angegriffen. Nach einer Hydrierung bei  $250^\circ$  waren aus dem Cholesterin überhaupt keine krystallinischen Hydrierungsprodukte mehr abscheidbar, während Phytosterin beträchtliche Mengen von Krystallen lieferte. Hiernach ist es erklärlich, daß aus Talgol und Talgol extra Umwandlungsprodukte der Sterine nicht isoliert werden konnten, offenbar geht das Cholesterin bei der Hydrierungstemperatur in harzige, mit Digitonin nicht fällbare Produkte über.

Die zu unseren Untersuchungen verwandten gehärteten Fette waren von den Ölwerken Germania in Emmerich, den Bremen-Besigheimer Ölfabriken und den Vereinigten Chemischen Werken Charlottenburg in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen mit den Feststellungen Bömers<sup>16)</sup>, wonach beim Hydrieren der Fette die Sterine unangegriffen bleiben, insofern nicht im Widerspruch, als Bömer hauptsächlich nach Wilbuschewitsch in Bremen-Besigheim hergestellte Produkte untersucht hat, bei denen auch wir eine Veränderung nicht haben feststellen können. Dagegen vermochten wir in den nach Normann hergestellten Erzeugnissen Hydrierungsprodukte der Sterine mit Sicherheit nachzuweisen.

Herr Dr. R. Böhme hat uns bei den vorliegenden Untersuchungen aufs eifrigste unterstützt. [A. 34.]

## Über zwei neue Colorimeter.

Von Dr. Ing. PAUL VERBEEK.

(Eingeg. 24./2. 1914.)

### I. Beschreibung eines neuen „Präzisionscolorimeters“ bzw. „SpektralcOLORIMETERS“.

D. R. G. M. Nr. 593 669.

Vergleiche hierzu die Zeichnungen Fig. 1, 2 und 3.

Für die Konstruktion dieses Colorimeters sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

#### 1. Prinzip des Instruments.

Dieses beruht auf dem bekannten „Eintauchrohrsystem“, wobei durch zwei unten geschlossene und meßbar auf- und abwärts bewegliche Rohre, die in zwei feststehende Zylinder tauchen, beliebige Schichthöhen der gefärbten Flüssigkeiten eingestellt und abgelesen werden können, und auf dem Gesetz, daß die Konzentrationen zweier Flüssigkeiten, die ihre Färbung einem und demselben Farbstoff verdanken, den Schichthöhen dieser Flüssigkeiten umgekehrt propor-

<sup>13)</sup> Engl. Pat. 30 014/1910; 15 439/1911; 72/1912. Seifensiederg. 39, 574, 638, 1067 (1912).

<sup>14)</sup> D. R. P. 141 029. Chem. Zentralbl. 1903, I, 1199.

<sup>15)</sup> Dissertat. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Freiburg 1911, 12.

<sup>16)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 108 (1912).

tional sind, wenn zwei Lichtbündel, welche die beiden Flüssigkeitsschichten durchdringen, gleichgefärbt erscheinen.

Nach diesem Prinzip wurden bereits mehrere Colorimeter konstruiert, z. B. die Colorimeter nach Duboscq, Schmidt und Haensch usw.

Beim Gebrauch derselben für quantitative analytische Zwecke hat sich aber herausgestellt, daß die Resultate oft ganz erheblich von der Wirklichkeit abweichen, und hieraus

b) Bei allen Colorimetern wurden bisher die optischen Grundbedingungen nur zum Teil berücksichtigt. Im folgenden sollen die hier leitenden Gesichtspunkte näher besprochen werden.

c) Endlich können Fehler auftreten, die ganz unabhängig von der Konstruktion des Instruments sind und lediglich auf den chemischen oder physikalischen Eigenschaften der färbenden Substanz oder der gefärbten Lösungen selbst beruhen. Auch dieser Punkt gelangt weiter unten ausführlich zur Besprechung.

## 2. Lichtquelle und Beleuchtung des Instruments.

Es wurde bereits oben angedeutet, daß die Färbungen zweier Lichtbündel miteinander zu vergleichen und schließlich auf gleiche Färbung einzustellen sind.

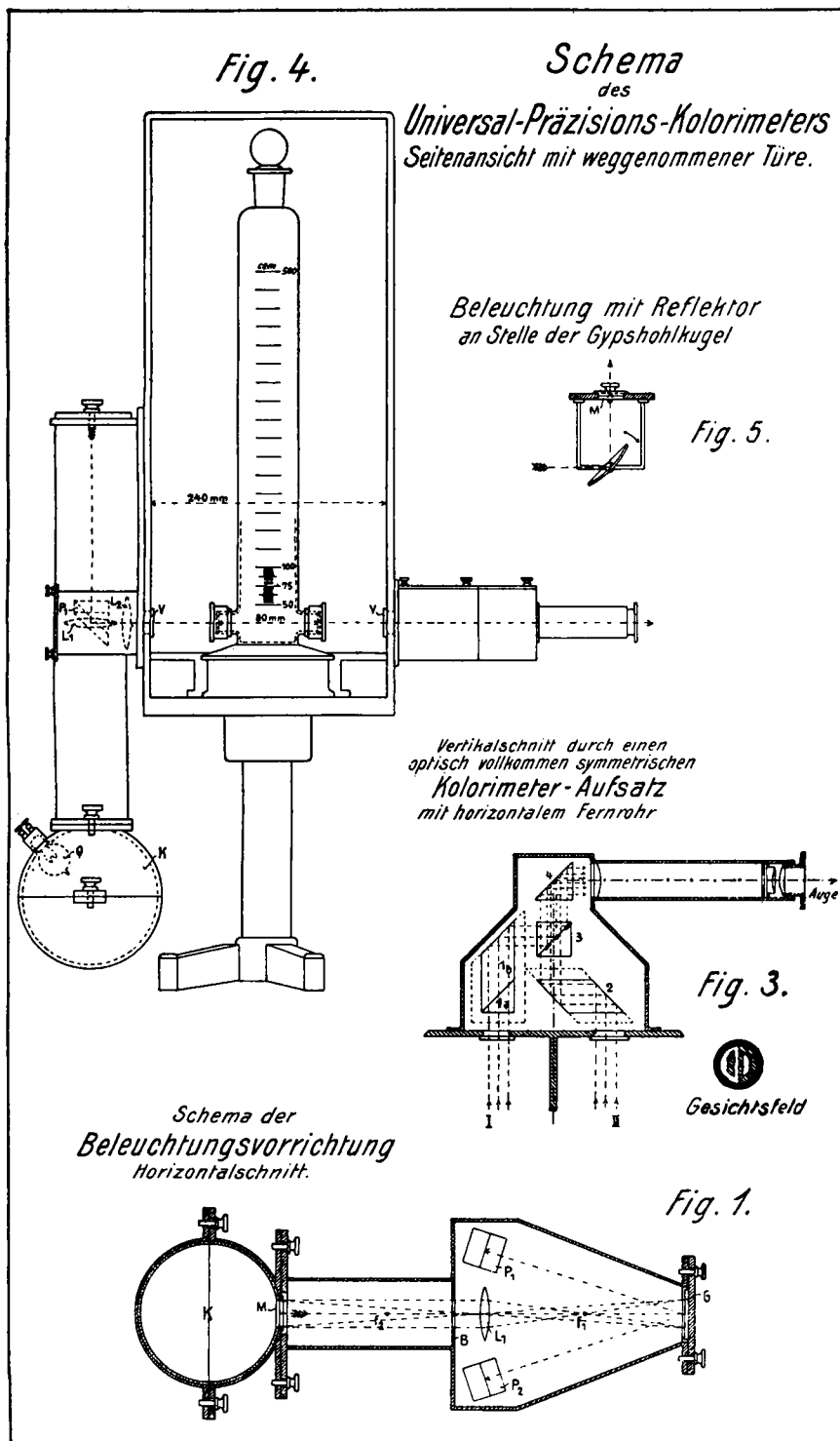
Da die Färbung eines Lichtbündels aus der jeweiligen Farbe und der Lichtintensität (Helligkeit) zusammengesetzt ist, so ist es für die Beleuchtung eines Präzisionscolorimeters unbedingt erforderlich, daß zunächst zwei Lichtbündel erzeugt werden, deren Intensität absolut oder wenigstens nahezu gleich groß ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so ist es unmöglich, auf gleiche Färbung einzustellen, weil die ungleiche Intensität der beiden Lichtbündel zwei verschiedene Farbtiefen hervorruft, wenn auch die durchleuchteten Farbstoffmengen auf beiden Seiten des Instruments gleich groß sind.

Bei den meisten nach dem vorliegenden Prinzip oder ähnlichen Konstruktionen bereits gebauten Instrumenten erfolgt die Erzeugung der beiden parallelen Lichtbündel durch einen planparallelen Reflektor, z. B. bei den Apparaten von Stammer, Krüss, Duboscq, Schmidt und Haensch usw., oder durch zwei Spiegel, die unabhängig voneinander um eine horizontale Achse drehbar sind (Martens). Eine viel bessere Anordnung wurde von Krüss angegeben, wobei ein Lichtbündel durch ein Fresnel'sches Prismenpaar in zwei parallele Lichtbündel zerlegt wird. Doch wird auch hier die für ein Präzisionsinstrument erforderliche gleiche Helligkeit nicht erreicht.

Ganz abgesehen von diesem Umstand, kann die Beleuchtung des Apparates durch künstliches Licht oder gewöhnliches diffuses Tageslicht erfolgen. Die Intensität des letzteren ist zu verschiedener Tages- und Jahreszeit bekanntlich äußerst variabel. Für vergleichende Serienuntersuchungen muß man aber stets über die gleiche Lichtintensität verfügen. Schon aus diesem Grunde verdient die künstliche Beleuchtung den Vorzug. Am besten verwendet man dazu eine geeignete elektrische Glühlampe, die mit einer Akkumulatorenbatterie gespeist wird, wobei ein Strom von konstanter Spannung durch Einschalten eines Widerstandes und eines Präzisionsvoltmeters eingehalten wird (Schmidt und Haensch). Außerdem fallen bei künstlicher Beleuchtung die störenden Fraunhoferschen Linien fort, wenn man

spektoral-colorimetrische Versuche anstellen will. Die Beleuchtung des neuen Colorimeters geschieht nun auf folgende Weise (siehe Fig. 1):

Die Lichtquelle besteht aus der bekannten Kirchhoff-Ullrich'schen Anordnung, nämlich einer kleinen elektrischen Glühlampe, die in einer Gipskugelhöhle *K* brennt. Die Gipschicht kann auch durch eine andere feinkörnige und gleichmäßige, aber matte weiße Schicht ersetzt werden. Das Licht tritt durch die Glas- oder Milchglasscheibe *M* aus. Durch die Blende *B* und die Linse *L*<sub>1</sub> wird auf der



erklärt sich, daß die colorimetrische Analyse nicht diejenige allgemeine Verbreitung gefunden hat, wie aus dem sonst an sich so überaus einfachen Prinzip der Colorimetrie zu erwarten war.

Die Ursachen für diese Abweichungen sind dreierlei Natur:

a) Bei einigen Instrumenten liegt eine rohe, mangelhafte mechanische Konstruktion vor. Dieser Übelstand kann nicht auftreten, wenn man ein Colorimeter von einer renommierten optischen Präzisionswerkstätte bezieht, wofür man dann allerdings einen höheren Preis zu zahlen hat.

leicht auswechselbaren Gipsplatte  $G$  (vorgeschlagen von Prof. Dr. Toepler, Dresden) ein Lichtfleck von passender Größe erzeugt, der im Gegensatz zu  $M$  mattleuchtend und die eigentliche gleichmäßig leuchtende Lichtquelle ist. Sein Mittelpunkt bildet den einen der beiden konjugierten Punkte der Linse  $L_2$  bzw.  $L_3$  (siehe Fig. 2).

Von diesem Lichtfleck aus werden die um einen gleichen Winkel gedrehten Prismen  $P_1$  und  $P_2$  beleuchtet, an deren Hypothenusenflächen die Lichtbündel total reflektiert werden. Es entstehen so zwei parallele Lichtbündel gleicher Intensität, die den Apparat in vertikaler Richtung durchleuchten, und dabei zunächst die Linsen  $L_2$  und  $L_3$ , dann die unteren Verschlußgläser  $VV$ , welche die Beleuchtungskammer staub- und wasserdicht verschließen, durchdringen (siehe Fig. 2).

Will man mit gewöhnlichem Tageslicht oder einer anderen Lichtquelle arbeiten, so wird die Gipskugelhohlkugel  $K$  abgeschraubt und durch eine Metallplatte, in deren Mitte sich eine Glas- oder Milchglasscheibe  $M$  befindet, ersetzt.

### 3. Lichtintensitätsverluste innerhalb des leeren Instruments.

Da die Lichtintensität mit dem Quadrate der Entfernung, sowie beim Durchgang in Glas und bei jeder Reflexion abnimmt, muß bei einem Präzisionsinstrument dafür Sorge getragen werden, daß diese Verluste in beiden Hälften des Instruments gleich groß sind. Dies ist der Fall, wenn der Lichtweg in Luft und in Glas, sowie die Anzahl Reflexionen auf beiden Seiten gleich groß ist, und die korrespondierenden oder symmetrisch angeordneten Glasteile denselben Durchlässigkeitskoeffizient für Licht besitzen. Die Gläser, Linsen und Prismen müssen daher paarweise aus demselben Glasstück geschliffen werden.

Aus Fig. 2 ist leicht ersichtlich, daß hier die Lichtverluste auf beiden Seiten gleich groß sein müssen. Zwar sieht die optische Einrichtung des Colorimeterkopfes auf den ersten Blick nicht symmetrisch aus, sie ist es aber doch, wenn man Fig. 3 näher betrachtet. Hier ist durch die punktierten Linien angegeben, aus welchen Glasteilen die Prismen  $1a$ ,  $1b$  und  $2$  geschnitten sind. Denkt man sich diese Prismen bis zu den punktierten Linien ergänzt, so liegt eine Anordnung vor, die zuerst von Krüss angegeben wurde.

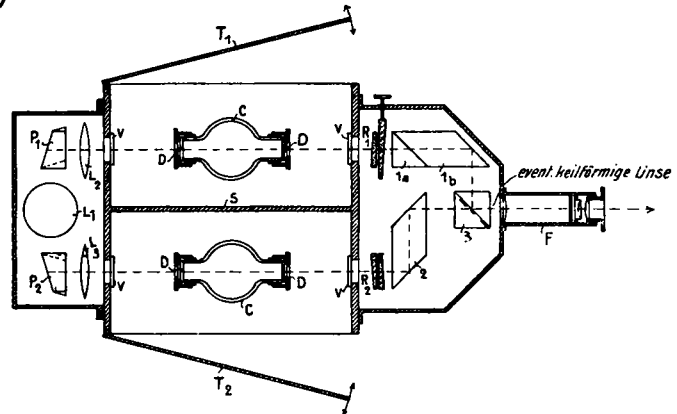
Für den Lummer-Brodhun-Würfel<sup>3</sup> wurde eine Konstruktion gewählt, die in vorzüglicher Ausführung von der Firma Schmidt & Haensch angefertigt wird und im Fernrohrkular das in Fig. 3 als Nebenfigur gezeichnete Gesichtsfeld zeigt. Durch diesen Würfel können äußerst geringe Lichtintensitäts- und Farbtonungsunterschiede erkannt werden. Das Licht durchläuft aber in dem Würfel eine diagonal gepreßte Glasfläche, die auf der anderen Seite des Instruments fehlt, wenn das links gezeichnete rechtwinklig trapezförmige Prisma nicht in die beiden aufeinander gepreßten Teile  $1a$  und  $1b$  zerlegt wird. Doch dürfte diese Teilung praktisch überflüssig sein, weil der Lichtverlust in der gepreßten Glasfläche äußerst gering ist, und man außerdem durch die unter 4 beschriebene Korrektionsvorrichtung imstande ist, kleine Helligkeitsunterschiede, die auch sonst an anderen Stellen des Instruments praktisch unvermeidlich sind, zu beseitigen.

### 4. Verstaubung der optischen Teile und der optische Hauch.

In jedem optischen Instrument überziehen sich die Glasteile schon bald nach der Herstellung oder Reinigung bekanntlich mit einem sogenannten „optischen Hauch“, der störend wirkt, trotzdem er für das bloße Auge nicht sichtbar ist.

Außerdem sind die Glasteile einer ständig zunehmenden

Fig. 6. Universal-Präzisions-Colorimeter  
Horizontalschnitt.



Adjustirtisch  
Ansicht von oben

Fig. 7.

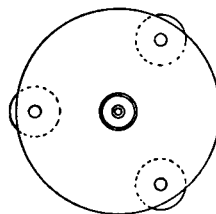
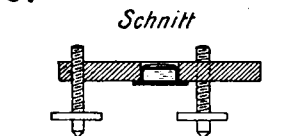


Fig. 8.



Colorimeter Cylinder

Fig. 9. Fig. 10.

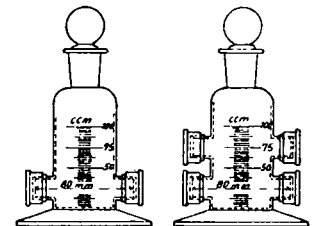
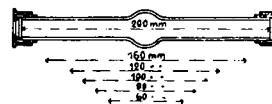


Fig. 11. Colorimeterrohren.



Mulde für die Colorimeterrohren

Seitenansicht

Stirnseite

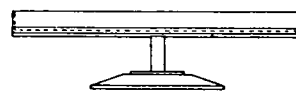


Fig. 12.

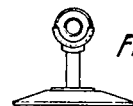


Fig. 13.

Verstaubung ausgesetzt. Es ist ohne Zweifel, daß Hauch und Verstaubung auf beiden Seiten nicht gleichmäßig stark sein werden. Zur Beseitigung dieses sehr unangenehmen Übels wurde die Korrektionsvorrichtung  $R_1-R_2$  vorgesehen (s. Fig. 2). Sie besteht aus zwei Paar Rauchglaskeilen. Das eine Paar  $R_1$  ist unbeweglich, der eine Keil des anderen Paares  $R_2$  dagegen in horizontaler Richtung hin und her beweglich angeordnet. Auf diese Weise wird es möglich sein, kleine Helligkeitsunterschiede auszugleichen.

Tritt aber schließlich eine zu starke Verunreinigung der

Glasteile ein, so müssen dieselben gereinigt werden, wozu an den erforderlichen Stellen des Gehäuses leicht abnehmbare Verschlussplatten angeordnet sind, welche die optischen Teile bequem zugänglich machen und auch zur Demonstration der instrumentellen Optik dienen können.

#### 5. Lichtpendelungen.

Zwischen zwei parallelen und räumlich voneinander getrennten spiegelnden Glasplatten wird ein Teil des Lichtes bekanntlich hin und her reflektiert. Diese als Lichtpendelung bekannte Erscheinung übt keinen störenden Einfluß auf das Gesichtsfeld aus, wenn die beiden Platten vollkommen parallel angeordnet sind. Dies ist aber in der praktischen Ausführung nicht erreichbar, was um so mehr ins Gewicht fällt, weil auf beiden Seiten des Instruments eine ganze Reihe derartiger paralleler Platten vorhanden ist. Hierzu kommt noch, daß die Lichtpendelungen um so störender wirken, je kleiner der Neigungswinkel zwischen den beiden Platten ist, — und das ist gerade bei präzise arbeitenden optischen Werkstätten der Fall, — weil dann immer mehr zickzackförmige Pendelungen in das Fernrohr-Okular gelangen können.

Aus diesem Grunde wurden die obere und untere Seite der beiden Keilpaare  $R_1$  und  $R_2$  schräg zu den übrigen parallelen Flächen der optischen Glasteile angeordnet. Hierdurch werden die Lichtpendelungen so stark abgelenkt, daß ein großer Teil derselben nicht ins Okular gelangen kann. Schmidt und Haensch haben zur weiteren Beseitigung dieses Übelstandes vorgeschlagen, die Flächen des Lummer-Brodhun-Würfels schräg abzuschleifen und zwischen diesem Würfel und dem Fernrohr  $F$  eine nicht dispersierende keilförmige Doppellinse einzufügen.

#### 6. Die Tauchrohranordnung (s. Fig. 2).

Der mittlere Teil des Instruments besteht aus einem mit einer Türe verschließbaren Gehäuse und ist durch eine senkrechte Scheidewand in zwei gleiche Abteilungen geteilt. Oben sind die Verschlussplatten  $VV$  gegen Verstaubung des Colorimeterkopfes angebracht.

In jedem Abteil befinden sich:

- a) ein feststehender gekröpfter Zylinder; die Kannen  $K_1$  und  $K_2$ ;
- b) ein meßbar auf- und abwärts beweglicher gekröpfter Zylinder; die Tauchkannen  $Tk_1$  und  $Tk_2$  und
- c) ein meßbar auf- und abwärts beweglicher gerader Zylinder; die Tauchrohre  $T_1$  und  $T_2$ .

Sämtliche Zylinder sind aus durchsichtigem, besser aber aus schwarzem Glase hergestellt. Sie können leicht aus dem Instrument entfernt und wieder hineingesetzt werden.

Die vier Tauchzylinder sind unten durch Hartgummiverschraubungen und Glasplatten so abgedichtet, daß letztere etwas aus den Verschraubungen hervorragen. Die Höhenlage dieser Zylinder kann an Millimeterskalen mit Nonien bis auf 0,1 mm genau abgelesen und bis auf 0,05 mm abgeschätzt werden.

Die beiden feststehenden Zylinder sind unten durch Glasplatten, Gummiringe und Metallverschraubungen abgedichtet.

Die Zylinder  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $Tk_1$  und  $Tk_2$  können durch zweiteilige Hartgummideckel lose zugedeckt werden.

#### 7. Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtintensität.

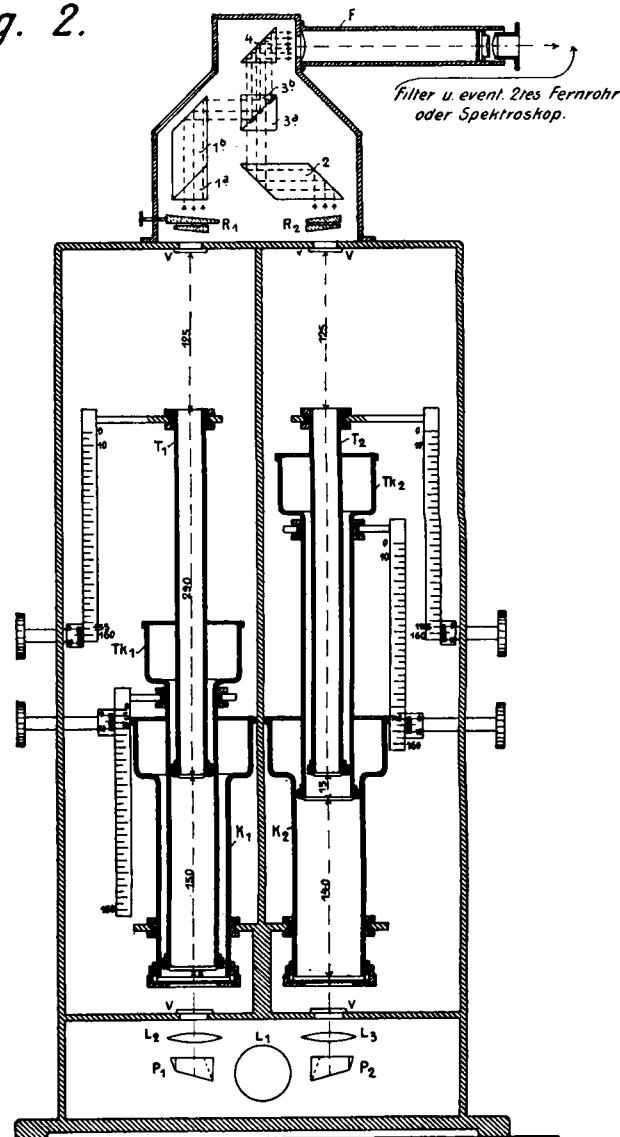
Oben wurde bereits gesagt, daß die Helligkeitsverluste auf beiden Seiten stets gleich groß sein müssen. Da nun auch das Lösungsmittel, sei es destilliertes Wasser oder irgendeine andere Flüssigkeit, einen Teil der Helligkeit verschluckt, so ist es für ein Präzisionsinstrument unbedingt erforderlich, daß auf beiden Seiten nicht nur die gleiche Farbstoffmenge, sondern auch eine gleich hohe Lösungsmittelschicht durchleuchtet wird. Dies ist nun bei den bisher vorhandenen Konstruktionen nirgends der Fall.

Zur Beseitigung dieses Fehlers wurde an Stelle des gebräuchlichen Dreizylindersystems das eben unter 6 beschriebene Dreizylindersystem zum ersten Male eingeführt. Bringt man nämlich in die Zylinder  $K_1$  und  $K_2$  das jeweilige Lösungsmittel, in den Zylinder  $Tk_2$

die gefärbte Lösung von bekanntem Gehalt und in den Zylinder  $Tk_1$  die Lösung von unbekanntem Gehalt, so sind zunächst die Zylinder  $T_1$  und  $T_2$  auf eine gleiche Höhe, z. B. 155 mm, einzustellen (s. Fig. 2). Als dann stellt man den Zylinder  $Tk_1$  so ein, daß die Lösungsmittelschicht zwischen  $K_1$  und  $Tk_1$  5 mm, die Schicht der Lösung von

### Präzisions-Colorimeter.

Fig. 2.



unbekanntem Gehalt also 150 mm beträgt. Schließlich verschiebt man den Zylinder  $Tk_2$  so weit, daß das ganze Gesichtsfeld gleichmäßig gefärbt erscheint.

Findet man auf diese Weise, daß die Schichthöhe der Lösung von bekanntem Gehalt 15 mm beträgt, so ist die zu untersuchende Lösung 150 : 15, also 10 mal schwächer als jene. Es ist selbstverständlich, daß man auch  $Tk_2$  zuerst auf eine bestimmte Höhe einstellen kann und dann die Höhenlage von  $Tk_1$  dazu sucht. Auch kann man ganz nach Belieben andere als die hier angeführten Schichthöhen der einen Lösung einstellen und die dazu gehörigen Schichthöhen der anderen Lösung ermitteln. Stets wird aber offenbar auf beiden Seiten des Instruments sowohl die gleiche Farbstoffmenge als die gleiche Lösungsmittelschicht durchleuchtet. Auf diese Weise kann also das Lösungsmittel keine Veranlassung zu Helligkeitsunterschieden mehr geben.

Nur müssen natürlich stets völlig klare Lösungen, sowie einwandfreie Vergleichslösungen und auf beiden Seiten Lösungsmittelschichten von glei-

cher oder wenigstens nahezu gleicher Zusammensetzung vorliegen.

#### 8. Einfluß von physikalisch-chemischen Erscheinungen.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß der konzentrierteren Lösung auf der einen Seite eine verdünntere Lösung des gleichen und unveränderlichen Farbstoffes auf der anderen Seite gegenübersteht. Das ist nun bei vielen Substanzen nicht der Fall. Die eintretende Farbänderung beruht auf physikalisch-chemischen Erscheinungen, z. B. auf elektrolytischen Dissoziationsvorgängen oder auf Bildung komplexer Verbindungen, die bei Konzentrationsänderungen gespalten werden bzw. in solche von einfacherer oder komplizierterer Zusammensetzung übergehen oder auch auf Hydrolyse usw. — So ist eine konz. Kupferchloridlösung durch die Moleküle des undissoziierten Salzes grün, eine verdünnte Kupferchloridlösung dagegen durch die freien Cuprionen blau gefärbt usw.

In solchen Fällen ist es natürlich unmöglich, zwei Lösungen auf gleiche Färbung einzustellen. Doch liegt bei dem neuen Präzisionsinstrument jedenfalls die Möglichkeit vor, geringe Farbtönungsänderungen überhaupt, ganz gleich aus welchem Grunde dieselben auftreten, festzustellen. Auch kann man z. B. untersuchen, ob ein Farbstoff, der nach zwei oder mehreren verschiedenen Verfahren hergestellt wurde, dieselbe Farbtönung und färbende Kraft beibehält oder nicht.

#### 9. Spektralcolorimetrie.

Will man spektralcolorimetrische Untersuchungen anstellen, so kann das neue Colorimeter mit einem Spektroskop verbunden werden. Auch kann man zwischen Fernrohrökular und Auge ein Lichtfilter oder ein System von mehreren Lichtfiltern (W r a t t o n - Filter) und dann verbunden mit einem zweiten Fernrohr anbringen (S c h m i d t und H a e n s c h).

Mit der einen oder anderen Anordnung ist man in der Lage, physikalisch-chemische, photochemische und physiologische Erscheinungen zu studieren, so daß dem neuen Präzisionscolorimeter außer der eigentlichen Colorimetrie noch mehrere andere große Forschungsgebiete offen stehen.

#### 10. Ausnahmen.

Außer den unter 8 genannten Fällen gibt es noch eine Reihe von colorimetrischen Methoden, die weder mit dem neuen, noch mit den bereits vorhandenen Colorimetern ausgeführt werden können. Hierzu gehören diejenigen Methoden, wobei die zu untersuchende Lösung verglichen wird mit einem Lösungsmittel, das erst durch allmählichen Zusatz einer konz. Lösung der färbenden Substanz von bekanntem Gehalt und jeweiliges Umschütteln auf die gleiche Färbung gebracht wird; sodann die sogenannten „Ausschüttelungsmethoden“, z. B. die Eisenbestimmung mit Rhodankalium und Ausschütteln des Eisenrhodanids mit Äther oder Amylalkohol; schließlich auch solche Methoden, wobei die auftretende Färbung nicht proportional der Konzentration zunimmt, z. B. bei der colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens.

In dem nun folgenden II. Teil wird aber gezeigt werden, daß es möglich ist, auch für sämtliche unter 8 und 10 genannten Fälle ein Präzisionscolorimeter zu konstruieren. Allerdings muß dann von dem in mancher Hinsicht so überaus handlichen Tauchrohrsystem Abstand genommen werden.

### II. Beschreibung eines neuen „Universal-Präzisions-colorimeters“.

D. R. G. M. Nr. 593 670.

Vergleiche hierzu die Zeichnungen, Fig. 4—13.

Für die Konstruktion dieses Colorimeters sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

#### 1. Prinzip des Instruments.

In diesem Apparat werden stets zwei horizontale Flüssigkeitsschichten von gleicher Dicke in bezug auf ihre Färbung miteinander verglichen, wobei die jeweilige Konzentration bzw. Färbung der einen Lösung ver-

ändert wird, bis gleiche Färbung beider Lösungen eintritt. Dieses ist aber nur dann möglich, wenn man das Tauchrohrsystem sub. I. durch geeignete Flüssigkeitsbehälter ersetzt und die Beleuchtungskammer vertikal, sowie den übrigen Teil des Apparates horizontal anordnet (s. Fig. 4).

#### 2. Lichtquelle und Beleuchtung des Instruments.

Diese ist dieselbe wie beim vorigen Instrument. Will man aber hier mit gewöhnlichem Tageslicht arbeiten, so ist die Gipshohlkugel durch die Vorrichtung Fig. 5 zu ersetzen, die aus einer Metallplatte mit Glas- oder Milchglasscheibe *M* und einem Spiegel oder planparallelen Reflektor besteht.

#### 3. Lichtintensitätsverluste innerhalb des leeren Instruments.

Hierüber vergleiche man Teil I unter 3, dessen Inhalt auch hier wörtlich gilt.

#### 4. Verstaubung der optischen Teile und der optische Hauch.

Wie im Teil I unter 4.

#### 5. Lichtpendelungen.

Siehe Teil I unter 5.

#### 6. Die Meßzylinderkammer (s. Fig. 4 u. 6).

Diese ist durch eine vertikale Scheidewand in zwei gleiche mit Türen *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> verschließbare Abteilungen geteilt. Auf jeder Seite kann ein unten doppelt tubulierter Meßzylinder *CC* mit eingeschliffenem Glasstopfen eingesetzt werden. Die Tubulierungen werden mit Glasplatten, Gummiringen und Metallverschraubungen *DD* abgedichtet und sind so abgeschliffen, daß die lichte Weite zwischen zwei Glasplatten der Tubulierungen in beiden Zylindern gleich lang ist, z. B. 80 mm.

Bringt man nun in den einen Zylinder die konzentriertere und in den anderen die verdünntere Lösung, und zwar von jeder Flüssigkeit die gleiche Menge, z. B. 50 ccm, so kann man durch allmähliches Verdünnen der konzentrierteren Lösung mit dem jeweiligen Lösungsmittel zunächst dem bloßen Augenmaß nach annähernd auf gleiche Färbung der Flüssigkeitsschichten zwischen den Verschlussplatten der Tubulierungen einstellen. Die feineren Färbungsunterschiede können durch Einsetzen der Zylinder in das Instrument im Fernrohrökular erkannt und dann durch weiteres entsprechendes Verdünnen der dunkler gefärbten Lösung ausgeglichen werden, bis gleiche Färbung eintritt. Die Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten sind dann ohne weiteres den Flüssigkeitsvolumen in den beiden Zylindern umgekehrt proportional. (V e r d ü n n u n g s m e t h o d e.)

Zur genauen Ablesung dieser Volumina dient ein Adjustiertisch mit Stellschrauben und Libelle (s. Fig. 7 u. 8).

#### 7. Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtintensität.

Dieser fällt auch hier von selbst fort, weil man stets zwei gleich dicke Schichten miteinander vergleicht.

#### 8. Einfluß von physikalisch-chemischen Erscheinungen.

Dieser ist hier nicht zu befürchten, weil auf beiden Seiten stets die gleiche Konzentration hergestellt wird, also immer derselbe physikalisch-chemische Zustand vorliegt.

#### 9. Spektralcolorimetrie.

Dieses neue Instrument kann ebenfalls mit einem Spektroskop oder Lichtfilter verbunden werden, doch ist das nicht unbedingt notwendig.

#### 10. Ausnahmen.

Die in Teil I unter 10 genannten Ausnahmen gibt es hier nicht, weil man durch geeignete Anordnung der Flüssigkeitsbehälter und Analysenmethoden sämtliche dort genannten Verfahren ausführen kann:

a) Will man z. B. das Lösungsmittel durch Versetzen mit einer konz. Lösung der färbenden Substanz von bekanntem Gehalt auf die gleiche Färbung der zu unter-

suchenden Lösung bringen, so benutze man zwei Zylinder nach Fig. 9. Die gesuchte Substanzmenge ergibt sich, sobald gleiche Färbung erreicht ist, aus der Quantität der zugesetzten Lösung und aus den Volumina der in den beiden Zylindern vorhandenen Flüssigkeiten. (Färbungsmethode.)

b) Soll die färbende Substanz ausgeschüttelt werden, so benutze man zwei Zylinder nach Fig. 10. — Zunächst werden in jedem Zylinder 50 ccm der Lösungen auf möglichst gleiche Färbung eingestellt. Dann schüttelt man mit gleichen Mengen, z. B. 50 ccm des Ausschüttelungsmittels aus und setzt nun die Zylinder in die tiefere Führungsnut des Instruments ein (s. Fig. 4). Es werden hierdurch die Flüssigkeitsschichten zwischen den oberen Tubulierungen der beiden Zylinder, also das Ausschüttelungsmittel mit den ausgezogenen Farbstoffen durchleuchtet. Erhält man auf diese Weise kein gleichmäßig gefärbtes Gesichtsfeld, so muß der Versuch, je nachdem die betreffende Gesichtsfeldhälfte zu dunkel oder zu hell gefärbt ist, mit schwächeren oder stärkeren Vergleichslösungen wiederholt werden. (Ausschüttelungsmethode.)

c) Wenn die Färbung einer Lösung nicht proportional der Konzentration erfolgt, so benutze man die Röhren nach Fig. 11 und die dazu gehörigen Mulden (s. Fig. 12 u. 13). Für den jeweiligen Zweck nehme man eine Anzahl, z. B. 10 Röhren von passender, aber stets gleicher Länge, welche mit einer Reihe von Lösungen gefüllt werden, die gleichmäßig ansteigende und bekannte Mengen der färbenden Substanz enthalten. Man sucht nun zuerst mit dem bloßen Auge und dann durch Einsetzen der Röhren in das Instrument zwei Röhren der Skala aus, von denen die eine etwas weniger und die andere etwas mehr gefärbt erscheint, wie eine gleich lange Röhre, welche die zu untersuchende Lösung enthält. Auf diese Weise wird die gesuchte Substanzmenge nur annähernd gefunden. Verlangt man genauere Resultate, so müssen weitere Röhrenskalen mit geringeren Intervallen, wie die vorhergehenden angefertigt werden, bis man eine Röhre erhält, welche dieselbe Färbung aufweist wie die zu untersuchende Lösung. (Skalenmethode.)

#### Schlußbemerkungen.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß das unter I beschriebene und teurere Instrument mehr für streng wissenschaftliche Untersuchungen, und das zweite Instrument hauptsächlich für quantitative colorimetrische Analyse konstruiert wurde.

Beide dürften aber Präzisionscolorimeter darstellen, wie sie bisher noch nicht konstruiert wurden. Man wird mit deren Hilfe nicht nur in der Lage sein, sehr genaue Resultate, und zwar viel genauer als bisher zu erzielen, sondern auch solche Substanzen untersuchen können, die infolge ihrer zu geringen färbenden Kraft heute überhaupt noch nicht colorimetrisch analysiert werden konnten. Außerdem können mit den beiden neuen Instrumenten auch trübe Lösungen untersucht werden, wenn die Trübung nur opalisiert bzw. kolloidal oder emulsionsartig ist, also nicht zur Fällung gelangt.

Dresden, den 23./2. 1914.

[A. 28.]

## Vorschläge zur Herstellung neuer und billiger Futter- und Nährstoffe.

VON DR. OSKAR NAGEL.

(Eingeg. 6./3. 1914.)

Die gegenwärtig herrschende Nahrungsmittelteuerung, welche, mit der zunehmenden Bevölkerung der Erde, trotz Intensivkultur nicht wird rückgängig gemacht werden können, eröffnet der Chemie ein neues Arbeitsfeld — die Erzeugung neuer, billiger Futterstoffe und Nahrungsmittel.

Die Bearbeitung dieses neuen Feldes muß systematischerweise derart erfolgen, daß man Stoffe, welche heute als Pflanzennahrung gedüngt werden, so weit als möglich auf Futterstoffe, und bisherige Futterstoffe, so weit als möglich durch Raffination auf Nahrungsmittel verarbeitet.

Unter den Düngestoffen, welche man durch einfache Manipulationen in Futterstoffe umwandeln kann, nehmen die Ölkuchen die erste Stelle ein. Unter den Ölkuchen, welche ausschließlich als Pflanzendünger verwendet werden, ist insbesondere der Ricinusölkuchen hervorzuheben, der wegen seines Gehaltes an Ricin, einem äußerst heftigen, die roten Blutkörperchen zusammenklebenden Giftstoffe heute als Futtermittel nicht in Frage kommt. Um dieses Material als Futterstoff verwenden zu können, muß das Ricin daraus entfernt werden. Versuche, die ich in dieser Richtung vorgenommen habe, haben gezeigt, daß das Ricin in äußerst billiger Weise durch 5–10%ige Kochsalzlösung ausgewaschen und entfernt werden kann. Man behandelt den Ölkuchen in Holzbottichen mit der Kochsalzlösung, läßt die Lösung ab und wäscht so lange mit Kochsalzlösung nach, bis eine Probe der letzteren beim Erhitzen keinen Niederschlag mehr zeigt. Hierauf wird die Masse zentrifugiert und getrocknet. Bei einer nicht zu kleinen Anlage dieser Art sind die Raffinationskosten im Verhältnis zur Werterhöhung des Produktes ganz unbedeutend.

Die übrigen Ölkuchen, welche bisher teils als Dünger, teils als Futtermittel verwendet werden, lassen sich, was ihren Eiweißgehalt anlangt, so weit konzentrieren, daß sie nach solcher konzentrierender Raffination wohl als Nahrungsmittel verwendet werden können. Zunächst sei diesbezüglich der Rübölkuchen erwähnt, dessen Eiweiß aus dem vollkommen oder nahezu fettfreien, frischen Kuchen durch Wasser herausgelöst und hierauf wie gewöhnliches Eiweiß bei niedriger Temperatur eingetrocknet werden kann, so daß es nun als Nährstoff verwendbar ist. Lösungsbottiche, eine Filteranlage und Trockenstation sind die zu diesem Betriebe erforderlichen Apparate. — Ein ähnliches, aber etwas feineres Produkt wird nach demselben Verfahren aus dem Sesamkuchen gewonnen, während Cocoskuchen und Erdnußkuchen ein leichter verdauliches, leicht lösliches Eiweiß ergeben.

Aus Baumwollsamenskuchen wird ein stark gefärbtes Eiweiß erhalten, welches zur Entfernung der Färbung und des diesem Eiweiße anhaftenden unangenehmen Geschmacks vor dem Eintrocknen durch Tierkohle usw. filtriert werden muß.

Neben den pflanzlichen Albuminen kommen auch die pflanzlichen Caseine als Nahrungsmittel in Betracht, vor allem das Casein des caseinreichsten Pflanzensamens, der Sojabohne, welches, als Sojakäse, Sojasauce usw. zubereitet, seit Jahrhunderten ein wichtiges japanisches Volksnahrungsmittel bildet. Nun, da in den letzten Jahren die Sojaölfabrikation in Europa große Dimensionen angenommen hat, und gegenwärtig große Mengen von Sojaölkuchen billig am Markte zu haben sind, ist es wohl an der Zeit, die Verwertung dieses Rohmaterials für Nährzwecke ins Auge zu fassen. Die Gewinnung von Casein aus dem fettfreien Sojakuchen ist äußerst einfach. Man behandelt mit verdünnter alkalischer Lösung (Soda, Ammoniak usw.), wodurch das Casein in Lösung geht; man filtriert, wäscht mit Alkali nach, bis das Casein vollständig aus dem Kuchen entfernt ist, und fällt aus der erhaltenen Lösung das Casein durch Lab oder durch Ansäuern aus. Hierauf wird filtriert und getrocknet.

Durch die oben angedeutete vorteilhafte Verwertung der großen auf dem Markte befindlichen Ölkuchenmengen wird die Knappheit auf dem Gebiete der Nahrungsmittel einigermaßen behoben und eine bessere Verwertung dieser bisher unterschätzten Stoffe erzielt werden. Wenn wir bedenken, daß 100 kg Eiweiß, wie es in den Ölkuchen enthalten ist, weniger als 50 M kosten, und daß das Casein aus der Sojabohne billiger hergestellt werden kann als das Milchcasein, so erscheint es klar, daß wir aus diesen Materialien, bei der großen Einfachheit des Gewinnungsprozesses das Eiweiß viel billiger erhalten können, als aus den heute für diese Zwecke verwendeten Rohstoffen. — Von ebenso großer Bedeutung wie diese Ölkuchen für die menschliche Nahrung ist für die tierische Fütterung der Ricinusölkuchen, der, aus der Klasse der Düngemittel in die Klasse der Futtermittel emporgehoben, eine namhafte Erhöhung des uns zur Verfügung stehenden natürlichen Nährkapitales repräsentiert.

[A. 37.]