

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 42 (1951)
Heft: 2

Artikel: Fehlerquellen bei polarimetrischen Messungen
Autor: Streuli, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982448>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 23.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 15.— per Jahrgang (Ausland Fr. 20.—) Preis einzelner Hefte Fr. 2.75 (Ausland Fr. 3.60)
Suisse fr. 15.— par année (étranger fr. 20.—) Prix des fascicules fr. 2.75 (étranger fr. 3.60)

BAND 42

1951

HEFT 2

Fehlerquellen bei polarimetrischen Messungen

Von *H. Streuli*

(Laboratorium Lindt & Sprüngli AG.)

Zur Bestimmung von Zucker in Lösung sind die polarimetrischen Methoden hinsichtlich Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit der Ausführung den üblichen chemischen Methoden überlegen, wenn auch ihr Anwendungsbereich enger, auf einfachere Fälle beschränkt ist. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, muss einer Reihe von Fehlerquellen Rechnung getragen werden; diese seien nachstehend kurz zusammengefasst.

Die Angaben stellen im wesentlichen eine Zusammenfassung der Literatur (1, ff.) dar, gelegentlich mit der Verfasser eigenen Worten; für Details muss auf die Quellen verwiesen werden. Solch eine Zusammenfassung mag sich rechtfertigen, wenn, wie hier, die Originalarbeiten zahlreich und nicht immer leicht zugänglich sind.

Das beste und auch für analytische Untersuchungen zweckmässigste Polarisometer ist das Modell nach *Lippich* (*F. Lippich*, 1880). Die folgenden Ausführungen beziehen sich vorwiegend auf solche Apparate.

Es werden nur Fehlermöglichkeiten besprochen, welche den Drehwinkel um mindestens $0,003^\circ$ verfälschen könnten.

A. Das Gerät ¹⁾

Optik: «Vor allem ist darauf zu achten, dass die gegenseitige Orientierung von Polarisator und Analysator ganz unveränderlich sei, da andernfalls beständig Nullpunktsschwankungen auftreten.

Ein Kriterium dafür, ob bei den Polarisationsapparaten die Prismen fehlerfrei und richtig justiert sind, bietet die Untersuchung, ob die beiden Nullpunkte des Apparates um genau 180° voneinander entfernt sind. Abweichung höchstens $0,03^{\circ}$. Eine geringe Abweichung von 180° bleibt ohne Einfluss auf den gefundenen Drehungswinkel, wenn man diesen zweimal bestimmt, indem man von den beiden Nullpunkten des Apparates ausgeht und daraus das Mittel nimmt.» ²⁾

Gesichtsfeld: Je schwächer die Trennungslinie, desto schärfer und leichter kann die Einstellung vorgenommen werden. Die Deutlichkeit der Trennungslinie hängt vor allem von der Konstruktion des Halbprimas der Halbschatten-vorrichtung ab, ferner von der Brennweite der Beleuchtungslinse und der Form der Lichtquelle ³⁾. Bei guten Apparaten ist bei gleicher Helligkeit der Gesichtsfelder die Trennungslinie nicht mehr mit Sicherheit wahrnehmbar. Dem von *Naumann* ⁴⁾ empfohlenen Kunstgriff, zur Verwischung der Trennungslinien Mattgläser zwischen Lichtquelle und Apparat zu schalten, kann ich keinen grossen Wert beimessen; dadurch wird nur das Gesichtsfeld dunkler. Eher «verwische» man die Trennungslinie durch nicht ganz scharfes Einstellen des Fernrohrs (vgl. aber Abschnitt D).

Ein dreiteiliges Gesichtsfeld gestattet theoretisch, die Einstellung mit höherer Empfindlichkeit vorzunehmen. Praktische Bedeutung besitzt diese Möglichkeit aber höchstens bei Präzisionsinstrumenten für rein wissenschaftliche Zwecke (direkte Ablesung von $0,001^{\circ}$), bei den gewöhnlichen Apparaten können ohnehin die Möglichkeiten zur Erhöhung der Empfindlichkeit gar nicht ausgeschöpft werden (vgl. D). Die von *Browne* und *Zerban* gegen das dreiteilige Gesichtsfeld erhobenen Bedenken können allerdings nicht geteilt werden: bei unserm eigenen Apparat, einem ältern Modell mit dreiteiligem Gesichtsfeld, können wir nicht die geringste Lageänderung der Halbprismen feststellen, obschon das Gerät seit etwa zwei Jahren dauernd merklichen Vibrationen ausgesetzt ist. (Anderseits scheint dadurch die Verkittung der Prismen leicht gelitten zu haben.)

Beim Halbschattenwinkel 0° muss der Beobachter völlige Dunkelheit erhalten. Im andern Falle ist der Fehler in den Polarisationsprismen zu suchen ⁵⁾.

Über den Einfluss des Halbschattenwinkels auf die Einstellempfindlichkeit siehe D.

Wird der Halbschatten nicht durch Lippich'sche Halbprismen, sondern durch eine Laurent'sche Platte erzeugt, können Fehler bis $0,02^{\circ}$ und mehr auftreten; der Fehler wird um so grösser, je dicker die Platte ist ²⁾, ⁶⁾.

Mechanischer Teil: Der Teilkreis besitze eine feine, scharfe Teilung. Es muss möglich sein, die Hälfte des kleinsten direkt ablesbaren Intervalls noch

sicher zu schätzen; besonders wichtig wäre dies bei kleinen Apparaten, wo mittels Nonius 0,05 oder gar nur 0,1⁰ direkt abgelesen werden können; gerade hier lässt aber die Qualität der Teilung manchmal zu wünschen übrig.

Fehler in der Teilung des Kreises werden bei Ablesung beider Nonien wohl immer in genügender Weise verkleinert. Man kann sich rasch darüber orientieren, ob beim eigenen Apparat solche Fehler überhaupt ins Gewicht fallen, indem man den Teilkreis an verschiedenen Stellen mit Hilfe des Nonius «abtastet». Nach Mitteilung der Firma Schmidt & Haensch beträgt bei deren Geräten der mittlere Fehler der Skalateilung nur ± 1 Bogensekunde; dieser Fehler ist nach den Gesetzen des Zufalls verteilt ⁵⁾.

Die Exzentrizität des Teilkreises wird durch Ablesung beider Nonien eliminiert. Ein solcher Fehler fällt stärker ins Gewicht, als man glauben möchte: ist z. B. die Drehachse des Teilkreises vom Mittelpunkt der Kreisteilung um 1 mm entfernt, so kann bei einem Kreisradius von 8 cm und einem Drehwinkel von 7⁰ die Abweichung bis 0,013⁰ betragen, falls nur 1 Nonius abgelesen wird. Nach Erfahrungen von Schmidt & Haensch ist jedoch die Drehachse des Teilkreises vom Mittelpunkt der Kreisteilung nicht mehr als 0,0015 mm entfernt.

Die Ebene der Nonien soll in der Ebene des Teilkreises liegen, um Parallaxenfehler zu vermeiden. Ist dies nicht der Fall, so Sorge man dafür, dass die den Lupen vorgesetzten Blenden nur einen kleinen Durchmesser von zirka 3 mm besitzen.

B. Lichtquelle

Die spezifische Drehung einer Substanz ist bekanntlich auch eine Funktion der Wellenlänge des Lichtes. Schon bei kleinen Unterschieden der verwendeten Wellenlängen treten überraschend grosse Abweichungen auf: in der Nähe der D-Linien gilt als Faustregel, dass eine Verschiebung des optischen Schwerpunktes um 5 Å einen relativen Fehler von 0,2 % bewirkt.

Heute werden wohl überall elektrische Natriumlampen verwendet, welche ungleich reineres und gleichmässigeres Licht aussenden als die früher gebräuchlichen Natronbrenner. Der optische Schwerpunkt dürfte hier stets innerhalb der beiden D-Linien liegen; z. B. ermittelten wir ihn an unserer Osram Natrium-Spektrallampe zu rd. 5894 Å. Für Präzisionsmessungen wird auch dieses Licht noch spektral gereinigt.

Monochromatisches Licht kürzerer Wellenlängen besitzt gewisse Vorzüge gegenüber Natriumlicht, ist jedoch wenig gebräuchlich. — Über Spektrallampen, ihre Spektren und Intensitätsverteilung orientieren Nr. 7 und 8 des Literaturverzeichnisses.

Es ist wichtig, dass die Helligkeit im ganzen Gesichtsfeld immer gleichmässig verteilt ist, ansonst ständig Nullpunktsschwankungen auftreten. Auch bei ungleichmässiger Beleuchtung (z. B. durch Flammen) kann aber gleichmässige Helligkeit des Gesichtsfeldes erzielt werden, indem man für konvergenten Strahlengang im Polarimeter sorgt: das reelle Bild der Lichtquelle soll in der

Ebene des Analysatorprismas liegen. «Zu diesem Zwecke halte man an das Analysatordiaphragma ein Blättchen weisses Papier und dicht vor die Lichtquelle einen zugespitzten Draht; alsdann gibt man der Lichtquelle mit dem Draht eine solche Lage, dass ein scharfes Bild der Drahtspitze auf dem weissen Papier am Analysatordiaphragma erzeugt wird»¹⁾. Moderne Lampen mit gleichmässiger Leuchtdichte werden der Bequemlichkeit halber oft unmittelbar an das Polarisometer gerückt; die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld wird dadurch nicht beeinträchtigt, doch sei darauf aufmerksam gemacht, dass bei längerem Arbeiten mit starken Lampen der Polarisator erwärmt wird, was zwar an sich nichts schadet⁴⁾, indirekt durch Erwärmung der zu polarisierenden Lösung aber doch zu Fehlern führen kann.

C. Polarisationsröhren

Die Polarisationsröhren sollten immer vom Hersteller des Polarimeters bezogen werden; andernfalls vergewissere man sich, dass die Verschlussmutter den richtigen Durchmesser besitzen, damit, in das Gerät eingelegt, die Achse des Polarisationsrohres auch wirklich mit der optischen Achse des Apparates übereinstimmt; auch dürfen die Blenden der Verschlüsse keinesfalls zu eng sein.

Das Rohr muss etwas über die Fassung hinausragen, seine Länge ist stets mit der Schublehre nachzuprüfen. Die Endflächen der Röhre liegen planparallel und senkrecht zur Längsachse, gröbere Abweichungen verraten sich durch Schleiern des Gesichtsfeldes, wenn man während der Beobachtung die gefüllte Röhre um ihre Längsachse dreht.

Die wichtigste und verborgenste Fehlerquelle bei polarimetrischen Messungen ist die Spannung der Deckgläser. Es dürfen nur farblose, spannungsfreie, völlig unversehrte Gläser aus optischem Glas verwendet werden. Die Gläser werden nach *Naumann* am einfachsten so kontrolliert, «dass man nach Nullpunktseinstellung ein Deckglas bei leerem Rohr und lockerer Rohrverschraubung untersucht. Sind Spannungen vorhanden, so tritt infolge ungleichmässiger Aufhellung der Gesichtsfeldhälften eine Nullpunktverschiebung auf, die sich beim Drehen des Rohres kontinuierlich ändert.» Diese Prüfung ist allerdings nicht allzu empfindlich.

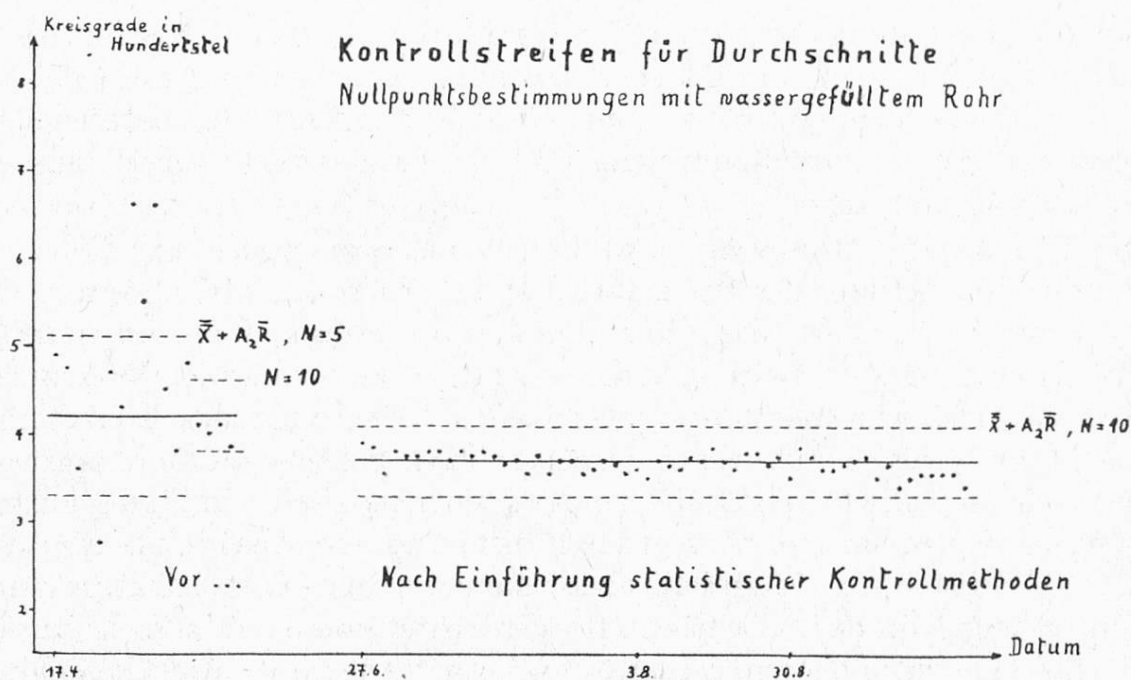
Glas wird aber auch durch Spannung doppelbrechend; die Gummiringe seien daher aus bestem weichem Gummi, die Verschraubung möglichst locker. Da selbst beste Deckgläser und minimaler Druck völlige Spannungsfreiheit nicht garantieren, werden für präzise Messungen manchmal Röhren mit Einfülltubus verwendet, da dann bei gefülltem Rohr wie bei der Nullpunktbestimmung die Deckgläser in gleichem Zustand beibehalten werden können.

Eleganter und für praktische Zwecke genügend genau (der Fehler beläuft sich auf wenige tausendstel Grade) gestaltet sich die Kontrolle allfälliger beim Verschrauben entstandener Deckglasspannungen mittels statistischer Methoden⁹⁾:

1. Kontrolle des Deckglases: Bestimme den Nullpunkt ohne Rohr als Mittel M_0 aus zehn Ablesungen, Streuung der Ablesungen s_0^2 . Verschliesse das Polari-

sationsrohr auf einer Seite mit dem zu prüfenden Deckglas bei sehr lockerer Verschraubung, bestimme erneut den Nullpunkt mit Rohr, wobei zwischen den einzelnen Ablesungen das Rohr leicht um seine Längsachse gedreht wird; M_1, s_1^2 . Prüfe die Differenz $M_1 - M_0$ mit Hilfe des t-Test ($P = 0,01$), den Quotienten s_1^2/s_0^2 mit Hilfe des F-Test ($P = 0,05$). Deckgläser, die gesicherte Abweichungen zeigen, werden verworfen.

2. Kontrolle der Schraubspannung: Lege für die bei zukünftigen Untersuchungen zu bestimmenden Nullpunkte einen Kontrollstreifen für Durchschnitte an ⁽¹⁰⁾ u.a.). (Kontrollstreifen für Streuungen oder Variationsbreiten sind nach unserer Erfahrung hier nicht von Interesse.) Eine vorläufige Mittellinie und die zugehörigen Sicherheitsschwellen können aus schon vorhandenen Daten früherer Messungen berechnet werden. Nullpunktsbestimmungen, die ausserhalb der Sicherheitsschwellen liegen, müssen von nun an bei lockererer Rohrverschraubung wiederholt werden. (Die Nullpunktsbestimmung wird stets mit wassergefülltem Rohr durchgeführt. Selbstverständlich darf der Halbschattenwinkel für die Dauer des Kontrollstreifens nicht geändert werden.) (Figur 1.)



Figur 1

Mit Recht mag man mir entgegenhalten, dass diese statistische Kontrolle der Schraubspannung nur die Nullpunktsbestimmung erfasst — die ebensogut ohne Rohr durchgeführt werden könnte —, nicht aber die Messung mit der zu untersuchenden Lösung. Mit dieser Methode aber erzieht man sich zu allgemein lockerem Zuschrauben; Kontrollstreifen kontrollieren ja nie Fehler an sich, sondern die sie erzeugenden Ursachen.

D. Ausführen der Beobachtung

Galten die bisherigen Betrachtungen den systematischen, objektiven Fehlern, so haben wir es jetzt vor allem mit zufälligen Fehlern zu tun.

Die Empfindlichkeit der Einstellung ist mit eine Funktion des Halbschattenwinkels. Je kleiner der Halbschattenwinkel, desto empfindlicher lässt sich objektiv gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes einstellen, desto kleiner also die Streuung der Ablesung. Mit abnehmendem Halbschattenwinkel sinkt aber auch die Helligkeit des Gesichtsfeldes in der Null-Lage. Bei geringen Lichtintensitäten gilt nun das *Weber-Fechner'sche* Gesetz nicht: die Unterschiedsempfindlichkeit des Beobachters sinkt mit abnehmender Reizintensität¹¹⁾, vgl. aber auch¹²⁾. Der Einstellfehler als Funktion von Halbschattenwinkel und Lichtintensität besitzt deshalb — bei gegebener Lichtquelle — bei einem gewissen kleinen Wert des Halbschattenwinkels ein Minimum⁴⁾,¹³⁾,¹⁸⁾. *Schönrock* kommt so zur bekannten Regel: «Man wähle die Lichtquelle so hell als möglich und den Halbschatten möglichst gering, doch mindestens so gross, dass das Auge ohne grosse Anstrengung die Einstellung auszuführen vermag»¹⁾. Man möchte einschränkend hinzufügen, dass jedoch die Streuung s der einzelnen Ablesung nicht kleiner werden darf als $\frac{1}{3}$ des kleinsten sicher geschätzten Intervalls der Teilung.

Vor der Einstellung warte man die Adaptation des Auges an die Dunkelheit ab. Je dunkler der Raum, desto besser. Skalabeleuchtung so schwach, dass gerade noch mühelos abgelesen werden kann; ähnliches gilt für die Tischbeleuchtung. Man kontrolliere stets die Stellung der Lichtquelle: das Gesichtsfeld muss gleichmässig ausgeleuchtet sein.

Die Nullpunktsbestimmung wird immer mit wassergefüllter Röhre ausgeführt. Scharfeinstellung des Fernrohrs auf das Polarisator-diaphragma. (Wurde im Abschnitt A bemerkt, dass man die Trennungslinie durch unscharfes Einstellen des Fernrohrs verwischen kann, so ist dies nur für geringe Verschiebungen erlaubt. — *Schönrock* zählt drei verschiedene Methoden der Einstellung auf. Er macht im weitem auf die Möglichkeit der Selbstsuggestion aufmerksam: «Man mache es sich zur Regel, die Felder immer möglichst in ihrer ganzen Ausdehnung zu beurteilen und nach jeder Einstellung den Analysator erst merklich aus der Gleichstellung herauszudrehen, da man sonst sehr leicht systematisch die Einstellungen an der falschen Stelle wiederholt und dann, zumeist unbewusst, einen sehr kleinen mittleren Einstellfehler erhält, der aber in Wirklichkeit von dem wahren Fehler des Resultates um ein Vielfaches übertroffen werden kann»¹⁾).

Wir kommen damit zum allgemeineren Problem: Lässt sich durch mehrfache Wiederholung der Einzelmessung eine höhere Genauigkeit des Mittelwertes erzielen? Dass dem nicht unbedingt so sein muss, hat *Krogh*¹⁴⁾ an Beispielen gezeigt.

Die Frage ist von grosser praktischer Bedeutung; wir sind ihr nachgegangen und haben festgestellt, dass zwischen Nullpunktsbestimmungen, welche an ver-

schiedenen Tagen ceteris paribus ausgeführt wurden, nur zufällige Abweichungen auftreten. (Der Beweis wird am Schluss dieser Arbeit gegeben.) Leider stehen uns keine Quarzplatten zur Verfügung, so dass wir die Messungen von Winkeln nicht auch auf Messungen von Winkeldifferenzen ausdehnen konnten, doch glaube ich, die an Nullpunktsbestimmungen gewonnenen Resultate verallgemeinern zu dürfen: Auch bei mehrfachen sich unmittelbar folgenden Ablesungen bildet die so erhaltene Gruppe von Messungen eine zufällige Stichprobe.

Daraus leiten wir die Berechtigung ab, die Einstellungen aufeinanderfolgend zu wiederholen. (Zum gleichen Problem der Genauigkeit von Mehrfachbestimmungen vgl. ¹⁵⁾, ¹⁶⁾ und die dort referierte Literatur.) Es empfiehlt sich, die Ablesung mindestens dreifach auszuführen, bei genauen Messungen geht man von beiden Nullpunkten des Apparates aus. Wir pflegen die erste Ablesung (nicht etwa die Extremwerte!) zu verwerfen, aber das ist weitgehend Geschmackssache. Für die optimale Zahl der Wiederholungen kann keine allgemeine Regel gegeben werden, sie hängt ab von der Grösse der Streuung und der gewünschten Genauigkeit; immerhin scheint es nicht wünschenswert, für analytische Zwecke eine Streuung des Mittelwertes $s_{\bar{x}}^2$ kleiner als zirka $0,003^2$ anzustreben, da ohnehin andere Fehler dieser Grössenordnung vorliegen.

Auf Grund mathematischer Erwägungen über Beziehungen zwischen Klassenbreite und Streuung sollen nicht nur die direkt ablesbaren Intervalle gemessen, sondern auch Zwischenwerte geschätzt werden. Dies gilt besonders bei Apparaten mit gröberer Teilung, z. B. zur Ablesung auf $0,05$ oder $0,1^\circ$. Gleiche Qualität der Optik wie bei grossen Apparaten vorausgesetzt gelänge es selbst hier, Messungen auf rd. $0,01^\circ$ genau vorzunehmen, falls die halbe Einheit, $0,025^\circ$, einigermaßen sicher geschätzt wird und zirka zehn Ablesungen ausgeführt werden. Es ist durchaus richtig, dass diese Apparate verhältnismässig grosse fixierte Halbschattenwinkel — meist 7° oder 14° — besitzen, die Streuung s der Einzelablesung wird so kaum kleiner als zirka $0,008^\circ$. An grossen Apparaten können bei fixierter Skalabeleuchtung und Vermeidung von Parallaxenfehlern halbe Hundertstel i. a. recht sicher geschätzt werden. Ganz allgemein soll die Streuung s nicht kleiner als $1/3$ der Klassenbreite werden; eine weitere, meist nur scheinbare Verbesserung der Reproduzierbarkeit würde mit einem Verlust an Genauigkeit erkaufte. Wird die Streuung gar für statistische Prüfverfahren verwendet, so sollte sie die Klassenbreite nicht unterschreiten.

Bei polarimetrischen Messungen befürchtet man häufig, die Ermüdung könnte Ursache beträchtlicher Fehler sein. Zu dieser Frage liegen Arbeiten von *Schulz* ¹⁷⁾ und *Goldstern* ¹⁸⁾ vor. Es mag dahingestellt bleiben, ob deren Ergebnisse überhaupt richtig sind — ich bezweifle dies sehr auf Grund der Autoren eigener Daten (deren Wiedergabe leider zu wünschen übrig lässt). Jedenfalls sind beide Arbeiten für unsere Ziele bedeutungslos, da unter Versuchsbedingungen gearbeitet wird, wie sie praktisch nie vorkommen.

Die Frage der Ermüdung verliert an Interesse, sobald wir, wie oben diskutiert, nachgewiesen haben, dass Mittelwert und Streuung unserer Messungen unter gegebenen Bedingungen nicht oder nur sehr wenig vom Zeitpunkt der Messung abhängig sind. Dann sind wir gar nicht mehr gezwungen, die Nullpunktsbestimmungen und die Messung der Drehung gleichzeitig auszuführen, weil wir etwa Schwankungen in der Empfindlichkeit der Retina, Veränderungen am Apparat und dgl. befürchten; es ist dann, drastisch ausgedrückt, sogar erlaubt, den Nullpunkt heute, die Drehung der Lösung übermorgen zu bestimmen.

E. Die spezifische Drehung

Da selbst in neuester Zeit noch Arbeiten erschienen sind, worin für die spezifische Drehung der Saccharose ein veralteter Wert angenommen wurde, darf hier wieder einmal darauf aufmerksam gemacht werden, dass der im Handbuch der Lebensmittelchemie, II/2 und in Beythiens Laboratoriumsbuch gegebene Wert von $66,67^{\circ}$ nicht ganz richtig ist (wie schon *Grossfeld* selbst in einer Fussnote bemerkte); dieser Wert wurde einer älteren Arbeit von *Tollens* entnommen.

Bei 20° gilt heute die Formel ¹⁹⁾, ²⁰⁾:

$$[\alpha]_{5893,0}^{20} = 66,456 + 0,00870 c - 0,000235 c^2 \quad (c < 65) *$$

Bei der Berechnung des Saccharosegehaltes wird durch einen Fehler der spezifischen Drehung von 0,1 im Resultat ein relativer Fehler von 0,15 % bewirkt.

Dagegen kann in vernünftigen Grenzen der Einfluss der Temperatur vernachlässigt werden:

$$\alpha_D^{20} = \alpha_D^t [1 + 0,000461 (t-20)] \quad 19)$$

Fructose wiederum spricht empfindlich auf Temperaturänderungen an; so muss denn bei invertierten Lösungen die Polarisations-temperatur auf mindestens $\pm 0,5^{\circ}$ genau bekannt sein. Man arbeite stets möglichst nahe bei 20° ; Temperaturkorrekturen sollten für Zuckerlösungen, die noch Fremdstoffe enthalten, vermieden ²¹⁾ oder klein gehalten werden.

Neben der Wellenlänge des Lichtes, Konzentration, Temperatur und der Art des Lösungsmittels beeinflussen auch Fremdstoffe die spezifische Drehung optisch aktiver Substanzen. *Browne* und *Zerban* ²²⁾ geben eine vorzügliche Zusammenfassung unserer diesbezüglichen Kenntnisse, mit besonderer Berücksichtigung der Einflüsse verschiedener Klärmittel.

Anhang: Experimentelles und Berechnungen

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen stand ein Polarisationsapparat nach *Lippich* auf Säulenstativ (*Askania*) mit dreiteiligem Gesichtsfeld

*) Diese Formel ist bei *Browne* und *Zerban* unrichtig zitiert: der erste Summand wird dort zu 66,469 angegeben. Da die Autoren auf dieselbe Quelle zurückgreifen, dürfte es sich um einen Druckfehler handeln.

zur Verfügung; Lichtquelle: Natrium-Spektrallampe (Osram). Die Messungen wurden grösstenteils ausgeführt von Frl. M. Stesel; für ihre Mitarbeit sei ihr bestens gedankt.

Bestimmung des optischen Schwerpunktes der Natriumlampe

Aus den experimentellen Daten Schönrocks²⁾ zur Drehung einer Quarzplatte bei verschiedenen Wellenlängen berechnen wir als Regression der Drehung auf die Wellenlänge:

$$Y = 21,720 - 0,00774 (x - 5893,383)$$

Korrelationskoeffizient $r = 0,999$. $t = 107$ *** (4 Freiheitsgrade). Die Regressionsgleichung gilt im Intervall von 5888—5900 Å. Eine Verschiebung der Wellenlänge um + 1 Å erniedrigt also die Drehung der Platte um $0,00774^\circ$ (vgl. dagegen Schönrock¹⁹⁾), entspr. 0,0356 %.

Eine Quarzplatte von $23,6^\circ$ S (entspr. $8,1703^\circ$) wurde uns von Herrn Dr. W. Fivian, Zuckerfabrik, Aarberg, freundlichst zur Verfügung gestellt. Wir bestimmten ihre Drehung bei 20° zu $8,168^\circ$; daraus errechnete sich der optische Schwerpunkt des verwendeten Lichtes zu $5893,8$ Å. Nun trägt allerdings die Quarzlampe neben der Aufschrift «23,6» keinen weiteren Vermerk über evtl. Eichstätte und Datum, die angegebene Drehung dürfte daher nur in der ersten Dezimale genau sein; mit der entsprechenden Unsicherheit ist so auch der errechnete optische Schwerpunkt behaftet.

Streuungszerlegung von Nullpunktsbestimmungen

a) Nullpunktsbestimmung ohne Rohr als Mittel aus zehn aufeinanderfolgenden Ablesungen. Nach jeder Einstellung wurde die Lampe verstellt und dann das Gesichtsfeld von neuem gleichmässig ausgeleuchtet. (Eine solche Mess-Serie wird nachfolgend als «Gruppe» bezeichnet.) Fünfzehnmal an verschiedenen Tagen wiederholt; stets gleicher Halbschattenwinkel von 8° .

Tabelle 1

*Streuungszerlegung von Nullpunktsbestimmungen ohne Rohr,
H.-w. 8° , 3. 4. 50 ff.*

(Transformierte Daten: $(x - 0,034^\circ) \cdot 1000$)

Streuung	F.-Gr.	SQ	DQ
Zwischen den Gruppen	14	1963	140,2
Innerhalb der Gruppen	135	9190	68,1
Total	149	11153	—

$$F = 2,06 *$$

Der Unterschied zwischen den Streuungen ist gesichert; es errechnet sich

$$s_i^2 = 68,1 : s_i = 8,25, \text{ r\"ucktransformiert: } 0,0082^0 \cdot$$

$$s_z^2 = 7,2 : s_z = 2,70, \text{ r\"ucktransformiert: } 0,0027^0 \cdot$$

Um den Ablesefehler zu verkleinern, wurde hierauf an unserm Gerät eine fixierte Skalabeleuchtung angebracht und auch für alle weitem Versuche verwendet.

b) Nullpunktsbestimmung mit wassergefulltem Rohr. Im Gegensatz zu a) wurde die Lampe zwischen den einzelnen Ablesungen einer Gruppe nicht mehr verstellt, wohl aber zwischen den Gruppen. Bei diesen Daten handelt es sich um fünfzehn willkürlich aus dem Kontrollstreifen (Fig. 1) herausgegriffene Bestimmungen vom 3. 8. bis 30. 8. 50.

Tabelle 2

Streuungszerlegung von Nullpunktsbestimmungen mit wassergefulltem Rohr, H.-w. 8°, 3. 8. 50 ff.

(Transformierte Daten: $(x - 0,037) \cdot 1000$)

Streuung	F.-Gr.	SQ	DQ
Zwischen den Gruppen	14	154,3	11,0
Innerhalb der Gruppen	135	2202,5	16,3
Total	149	2356,8	15,7

Die Streuung lässt sich nicht aufspalten!

Gesamtstreuung $s^2 = 15,7$; $s = 3,96$, rücktransformiert: $0,004^0$. Damit ist der Beweis erbracht, dass die Schwankungen zwischen den Gruppen nur zufällig sind, eine Gruppe also, wie unter D ausgeführt, eine zufällige Stichprobe darstellt.

c) Die Versuche wurden später wiederholt beim Halbschattenwinkel 4^0 , mit und ohne Rohr, mit folgenden Ergebnissen:

	mit Rohr	ohne Rohr	
Mittelwert:	$-2,2229^0$	$-2,2228^0$	(119 Freiheitsgrade)
s_i^2 :	$0,0027^2$	$0,0028^2$	(108 Freiheitsgrade)
s_z^2 :	$0,0015^2$	$0,0017^2$	(11 Freiheitsgrade)

Mit Hilfe der Prüfverfahren errechnet man, dass die Unterschiede der Mittelwerte und der Streuungen mit und ohne Rohr nicht gesichert sind.

Es fällt sofort auf, dass hier im Gegensatz zu b) eine Streuungszerlegung möglich ist und daher, wie Versuch a), den unter b) gezogenen Schlüssen widerspricht. Gegen die Versuche c) könnte eingewendet werden, sie seien bei zu

kleinem Halbschattenwinkel vorgenommen worden, so dass die Streuung klein ist gegenüber der Klassenbreite (bei unseren Messungen konnte $0,005^0$ nicht ganz sicher geschätzt werden) und deshalb Prüfverfahren kaum mehr angewandt werden sollten. Wichtiger als ein solcher Entkräftungsversuch ist aber die Tatsache, dass die zur Diskussion stehende Schlussfolgerung nicht nur aus den fünfzehn zur Berechnung der Streuung herangezogenen Bestimmungen abgeleitet werden kann, sondern, wie der Kontrollstreifen (Fig. 1) zeigt, für die Gesamtheit aller nach dem 27. 6. ausgeführten Nullpunktsbestimmungen gilt. (Es darf daran erinnert werden, dass diese Beziehung der Schwankungen zwischen und innerhalb von Gruppen überhaupt die notwendige Voraussetzung für eine sinnvolle Auswertung von Kontrollstreifen ist; umgekehrt ersieht man aus dem Kontrollstreifen, ob diese Voraussetzung wirklich erfüllt ist.)

Schliesslich ist darauf hinzuweisen, dass nach den Versuchen a) und c) eine Streuung zwischen den Gruppen, selbst wenn sie tatsächlich existieren sollte, ihrem Betrag nach so klein ist, dass sie sicherlich vernachlässigt werden darf.

Die Mittelwerte von a) und b) zeigen eine gesicherte Differenz von $0,003^0$, dagegen sind bei Versuch c) die Mittelwerte mit und ohne Rohr gleich. Schon Schönrock²³⁾ stellte ähnliche Erscheinungen fest und hat sie der verschiedenen optischen Aktivität verschiedener Glassorten zugeschrieben.

Näheres zum Kontrollstreifen (Fig. 1)

Der Kontrollstreifen umfasst mit Ausnahme von 3 Werten sämtliche Nullpunktsbestimmungen, die im betrachteten Zeitintervall von Frl. Stesel ausgeführt wurden. Jene drei Werte lagen oberhalb der oberen Sicherheitsschwelle; sie wurden damals verworfen und die Nullpunktsbestimmung bei lockererer Rohrverschraubung wiederholt, worauf sich gewohnte Werte ergaben.

Es darf nicht verschwiegen werden, dass es uns nicht gelang, Werte, wie sie vor Einführung der Kontrollmethoden erhalten wurden, durch starkes Zuschrauben willkürlich wieder hervorzurufen. Allerdings hatten wir in der Zwischenzeit alle alten Deckgläser durch neue, optische Gläser ersetzt und auch die Röhren berichtigt.

Zur Genauigkeit polarimetrischen Messungen

Die bisherigen Ausführungen über Streuungen besitzen einen empfindlichen Mangel: solche Feststellungen gelten nur für den betr. Beobachter. Jeder Analytiker sollte selbst eine ähnliche Kontrolle durchführen; werden die Messungen an geeichten Quarzplatten in vorschriftsgemässer Fassung vorgenommen, so gelingt es, nicht nur die Reproduzierbarkeit, sondern gleichzeitig auch die Genauigkeit der Ablesung zu ermitteln.

Da uns solche Platten nicht zur Verfügung standen, behelfen wir uns mit einer Zuckerlösung.

Versuch: Lösung reiner Saccharose (Nat. Bur. Standards, USA, 99,992 %), 5,0030 g in vacuo in 50,00 ml, 200 mm Rohr. Messungen am selben gefüllten Rohr ausgeführt von drei Beobachtern, je 10 Einstellungen. ($[\alpha]_D = 66,519^0$)

M.S.: $\alpha = 13,302_2^0$, entsprechen 99,928 % Saccharose in % der Einwaage
E.B. $\alpha = 13,304_5^0$, entsprechen 99,945 % Saccharose in % der Einwaage
H.S. $\alpha = 13,308_8^0$, entsprechen 99,978 % Saccharose in % der Einwaage

Herr Dr. O. Schetty, Chocolat Suchard S.A., besass die Liebenswürdigkeit, die Messung in seinem Laboratorium zu wiederholen (Osram Natrium-Spektrallampè. $c = 10,0058$, 220 mm Rohr):

O.S.: $\alpha = 14,633^0$, entsprechen 99,934 %

Die erreichte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zeigen, dass Misstrauen gegenüber polarimetrischen Messungen unbegründet ist.

Zusammenfassung

1. Die aus der Literatur bekannten Angaben über Fehlerquellen bei polarimetrischen Messungen werden zusammengefasst und besprochen.
2. Bei einem Gerät durchschnittlicher Qualität konnten während drei Monaten keine objektiven Nullpunktsschwankungen festgestellt werden.

Résumé

1. On a rassemblé et discuté les données de la littérature concernant les causes d'erreur dans les mesures polarimétriques.
2. On n'a pu constater, pour un appareil de qualité moyenne et pendant une durée de trois mois, aucune variation objective du zéro.

Literatur

- 1) H. Landolt, Das Optische Drehungsvermögen, 2. Auflage, 1898.
- 2) O. Schönrock im Handbuch der Physik (Geiger und Scheel) 19, 703 (1928).
- 3) E. Brodhun und O. Schönrock, Z. für Instrumentenkunde 24, 70 (1904).
- 4) H. N. Naumann, Bioch. Z. 220, 217 (1930); 221, 425 (1930);
222, 407 (1930); 229, 269 (1930).
- 5) Firma Schmidt & Haensch, Private Mitteilung November 1950, durch freundliche Vermittlung der Generalvertretung Fa. C. Bittmann, Basel.
- 6) G. Bruhat, Traité de Polarimétrie, 1930.
- 7) Firma Osram AG., Liste SP 1950.
- 8) H. Krefft u.a. im Handbuch der Lichttechnik (R. Sewig), I, B 8, 155 (1938).
- 9) A. Linder, Statistische Methoden, 1945.
- 10) E. L. Grant, Statistical Quality Control, 1946.
- 11) S. Hecht in Ergebnisse der Physiologie (Asher und Spiro) 32, 309 (1931).
- 12) G. L. Walls, J. Opt. Soc. 33, 487 (1943).

- 13) *H. Schulz*, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 227 (1919).
- 14) *A. Krogh*, J. Biol. Chem. 74, 393 (1927).
- 15) *E. C. Wood* in den Annual Reports (Chem. Soc. L.) 1947.
- 16) (Symposium), Anal. Chem. 21, 115 (1949).
- 17) *H. Schulz*, Industrielle Psychotechnik 2, 5 (1925).
- 18) *N. Goldstern*, Ind. Psychotechnik 5, 207 und 281 (1928).
(Diese beiden seltenen Bände wurden zur Verfügung gestellt durch die Generaldirektion SBB, wofür wir bestens danken.)
- 19) *O. Schönrock* in F. Kohlrausch: Praktische Physik, 17. Auflage, 1935; gekürzt in der 18. Auflage, 1943.
- 20) *Landolt-Börnstein*, 3. Ergänzungsband, 1767 (1935).
- 21) *Beilstein*, 31, 424 (1938), Syst. Nr. 4764 B.
- 22) *C. A. Browne* und *F. W. Zerban*, Sugar Analysis, 3. Ed., 1941.
- 23) *O. Schönrock*, Z. f. phys. Chem. 34, 87 (1900).

Bestimmung und Charakterisierung von Pektinen mit Hilfe von Ionenaustauschern

Von *L. Anyas-Weisz*, *J. Solms* und *H. Deuel*

(Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich)

(Dezember 1950)

A. Allgemeines

Pektinstoffe sind hochpolymere Verbindungen, deren Makromoleküle fadenförmig sind. Bei der *Pektinsäure* (Polygalacturonsäure) sind zahlreiche D-Galacturonsäure-Bausteine durch 1,4-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Charakteristisch für *Pektin* ist, dass ein Teil der Carboxylgruppen der Polygalacturonsäure mit Methylalkohol verestert ist. Zusätzlich können die sekundären Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2 und 3 der Galacturonsäure-Bausteine partiell mit Essigsäure verestert sein. Azetylgruppen finden sich z.B. beim Rüben- und Flachspektin.

Die *chemische Analyse* von Pektinen erstreckt sich vor allem auf die Ermittlung der gesamten Uronsäure-Carboxylgruppen, der freien Carboxylgruppen und der mit Methylalkohol veresterten Carboxylgruppen. Falls die sekundären Hydroxylgruppen mit Essigsäure verestert sind, wird häufig noch eine Azetylbestimmung ausgeführt. — Auf die direkten und indirekten Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes des Pektins, das für Eigenschaften wie das Geliervermögen ausschlaggebend ist, wird im folgenden nicht eingegangen.