

Zur Kenntnis der mikro-elektrolytischen Kupferbestimmung in organischen Substanzen.

Von **E. Philippi** und **F. Hernler**.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

Die mikroanalytische Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege wurde von FRITZ PREGL zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Gemüsekonserven ausgearbeitet. Sie dürfte wohl im übrigen vom Organiker selten gebraucht werden. Anlässlich einer Untersuchung über das Hämocyanin, das ist der Blutfarbstoff von zahlreichen Wirbellosen, die wir gemeinsam durchführen, wurden wir vor die Frage gestellt, wie weit man dabei mit den Substanzmengen heruntergehen könne, ohne die Genauigkeit der Resultate in Frage zu stellen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir, wie weit sich zuverlässige Kupferwerte nach der mikroelektrolytischen Methode bei einer makroanalytisch eingestellten Kupfersulfatlösung reproduzieren ließen. Das uns einigermaßen überraschende Resultat war, daß die Werte genauer wurden, wenn wir Kupfermengen unter 1 mg anwandten. Über unsere diesbezüglichen Resultate orientiert folgende kleine Tabelle:

Angew. Cu-Menge in mg	Gef. Cu-Menge in mg	Δ in mg
2,000	1,971	-0,029
1,000	0,987	-0,013
0,400	0,401	+0,001
Blindversuch	—	-0,006
0,200	0,205	+0,005
0,100	0,105	+0,005

Auf Grund dieser Ergebnisse wählten wir nunmehr bei unserem Hämocyanin, das im Durchschnitt 0,25% Cu enthält, derartige Ein-

waagen, daß wir einige Zehntelmilligramm Kupfer erwarten konnten, also ungefähr 100 mg.

Die Veraschung wurde zunächst nach PREGL durch wiederholtes, abwechselndes Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure durchgeführt, eine Operation, die aber bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz 10- bis 12mal wiederholt werden mußte. Rascher kamen wir zum Ziele, wenn wir die in ein Kjeldahlkölbchen (Länge zirka 12 cm, Halsdurchmesser 13 mm, Birnendurchmesser 30 mm) eingewogene Substanz mit wenig konzentrierter Schwefelsäure über freier Flamme erwärmten und in die heiße, schwarz gefärbte Flüssigkeit unter Umschwenken Perhydrol zutropfen ließen, bis Entfärbung eintrat. Nun wurde nach PREGL unter Aufblasen eines filtrierten Luftstromes über freier Flamme abgeraucht, bei eventueller Dunkelfärbung nochmals Perhydrol zuge tropft und zur Trockene gebracht. Nach ein- bis zweimaligem Wiederholen, wobei manchmal zwischendurch auch mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht wurde, war die Zerstörung der organischen Substanz restlos erreicht.

Die Elektrolyse selbst führten wir nach der Vorschrift von PREGL durch.

Die kristallisierten Oxyhämocyaninproben (aus *Helix pomatia*) verdanken wir der Güte von Prof. CHARLES DHÉRÉ (Freiburg, Schweiz). Sie wurden von verschiedenen Experimentatoren zu verschiedenen Zeiten nach wechselnden Methoden hergestellt. Von ihrer absoluten Freiheit von fremder Asche überzeugten wir uns durch eigene Versuche. Die unten stehende kleine Tabelle unserer Resultate spricht nicht nur für die Reinheit des Materials, sondern sie zeigt auch, daß die mikroelektrolytische Kupferbestimmung nach PREGL wohl zu den leistungsfähigsten Mikromethoden gehört, was Kleinheit der Substanzmenge und Zeitdauer, wie auch Genauigkeit der Resultate anlangt.

Probe	Einwaage in mg	Gef. Menge Cu in mg	Gef. % Cu
I	104,947	0,251	0,239
I	203,050	0,466	0,230
II	127,447	0,283	0,222
II	102,034	0,229	0,224
III	107,291	0,267	0,249
IV	110,218	0,249	0,226