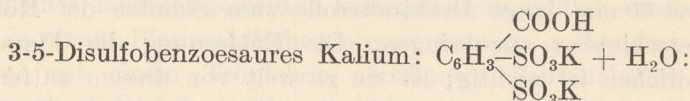
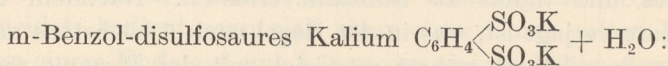


## Einige Beispiele:

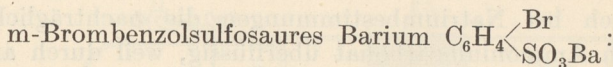
$$1,097 \text{ mg NaCl} : 1,332 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 39,32\% \text{ Na gef.} \\ 39,34\% \text{ Na ber.}$$



$$4,970 \text{ mg} : 2,32 \text{ mg K}_2\text{SO}_4 = 20,95\% \text{ K.} \\ \text{Ber.: } 20,80\% \text{ K.}$$



$$6,060 \text{ mg} : 3,165 \text{ mg K}_2\text{SO}_4 = 23,43\% \text{ K.} \\ \text{Ber.: } 23,54\% \text{ K.}$$



$$8,360 \text{ mg} : 3,235 \text{ mg BaSO}_4 = 22,77\% \text{ Ba.} \\ \text{Ber.: } 22,54\% \text{ Ba.}$$

**IX. Die quantitative Mikroelektroanalyse.**

Die Ausarbeitung dieser war durch eine in Österreich in Geltung stehende gesetzliche Bestimmung veranlaßt, daß Gemüsekonserven im Kilogramm nicht mehr als 55 mg Kupfer enthalten dürfen. Die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Kupferbestimmung nach den im Codex alimentarius austriacus empfohlenen Methoden waren insbesondere für meinen Mitarbeiter Herrn Dr. Heinrich Poda, Oberinspektor der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck, der Grund, ein einfach und rasch ausführbares Verfahren der Kupferbestimmung ausfindig zu machen. Als solches wurde als das einfachste und bequemste das elektrolytische ins Auge gefaßt; gehört ja doch die elektrolytische Kupferbestimmung zu den einfachsten und sichersten analytischen Methoden.

Die Einhaltung der bekannten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine rasche quantitative korrekte Abscheidung des Kupfers auf der Kathode zu erzielen, hat sich wider Erwarten bei der Abscheidung minimalster Kupfermengen als weit einfacher erwiesen, als von vornherein anzunehmen war; denn an Stelle eines Rührers wurde die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung gehalten, wobei die Elektrolyse an und für sich eine

wesentliche Beschleunigung erfährt, allerdings darf dafür die Unterbrechung des Prozesses erst nach vollständiger Abkühlung bei geschlossenem Stromkreis erfolgen, um zu verhindern, daß das abgeschiedene Kupfer von der sauerstoffhaltigen verdünnten Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird.

Die analytische Brauchbarkeit des ausgebildeten Verfahrens läßt sich jederzeit dadurch erweisen, daß das Gewicht der auf der Kathode abgeschiedenen gewogenen Kupfermenge durch Stromwendung in Lösung gebracht und neuerlich wieder auf der Kathode abgeschieden, mit Sicherheit bis auf 0,002—0,005 mg reproduzierbar ist.

Der wichtigste Teil der für die Ausführung des Verfahrens notwendigen Erfordernisse sind wohl die beiden Elektroden. Als Kathode dient

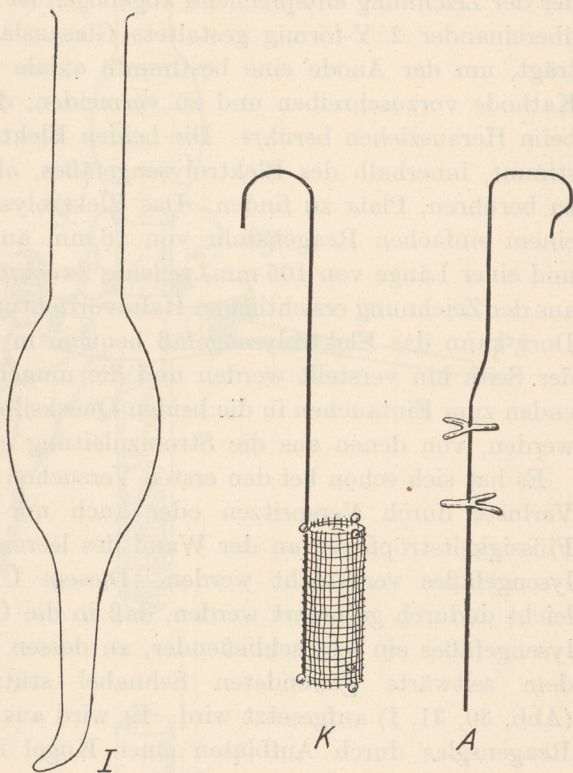


Abb. 30. Platinelektroden. (Natürl. Größe.)  
K Netzkathode, A Anode, I Innenkühler.

eine zylindrisch gestaltete Netzelektrode (Abb. 30 K) aus Platin mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm. An diese ist der Länge nach, wie aus der Abbildung hervorgeht, ein stärkerer Platindraht angeschweißt, der über ihr oberes Ende 100 mm vorragt. Um zu vermeiden, daß die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand berührt, sind an ihrer oberen und unteren Kreisperipherie je drei Glastropfen von 1,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Es ist be-

merkwürdig, daß sich für diesen Zweck sogenanntes Schmelzglas nicht geeignet gezeigt hat, weil dasselbe auch in diesen kleinen Quantitäten durch das Kochen während der Elektrolyse merklich in Lösung geht und fälschliche Gewichtsabnahmen verursacht. Als Anode (Abb. 30 A) dient ein Platindraht von 130 mm Länge, der der Zeichnung entsprechend abgebogen ist und an zwei Stellen übereinander 2 Y-förmig gestaltete Glasausläufer angeschmolzen trägt, um der Anode eine bestimmte axiale Lage innerhalb der Kathode vorzuschreiben und zu vermeiden, daß sie die Kathode beim Herausziehen berührt. Die beiden Elektroden sind dazu bestimmt, innerhalb des Elektrolysengefäßes, ohne sich gegenseitig zu berühren, Platz zu finden. Das Elektrolysengefäß besteht aus einem einfachen Reagensrohr von 16 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 105 mm, welches zweckmäßigerweise in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Haltevorrichtung eingespannt wird. Dort kann das Elektrolysengefäß bequem in der Höhe und nach der Seite hin verstellt werden und die umgebogenen Elektrodenenden zum Eintauchen in die beiden Quecksilbernäpfcchen gebracht werden, von denen aus die Stromzuleitung erfolgt.

Es hat sich schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß geringe Verluste durch Verspritzen oder auch nur Haftenbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes verursacht werden. Diesem Übelstand kann sehr leicht dadurch gesteuert werden, daß in die Öffnung des Elektrolysengefäßes ein lose schließender, an dessen Innenwand sich mit dem seitwärts gewendeten Schnabel stützender Innenkühler (Abb. 30, 31, I) aufgesetzt wird. Er wird aus einem gewöhnlichen Reagensglas durch Aufblasen einer Kugel in seiner Mitte und Ausziehen des geschlossenen Endes zu einem etwa 50 mm langen Schnabel, entsprechend der Zeichnung, angefertigt und kommt mit Wasser gefüllt nach vorheriger Entfettung seiner äußeren Oberfläche mit Chromschwefelsäure in geschilderter Weise in Verwendung.

Als Stromquelle verwendet man am besten zwei Akkumulatoren, in deren Strom, wie aus der Stromleitungsskizze hervorgeht, 1. ein Widerstand, 2. eine Stromwender und 3. ein Voltmeter eingeschaltet sind. Nebenstehendes Schaltungsschema (Abb. 32) erhellt die Anordnung.

Die Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung hat damit zu beginnen, daß man die Platinkathode, gleichgültig ob

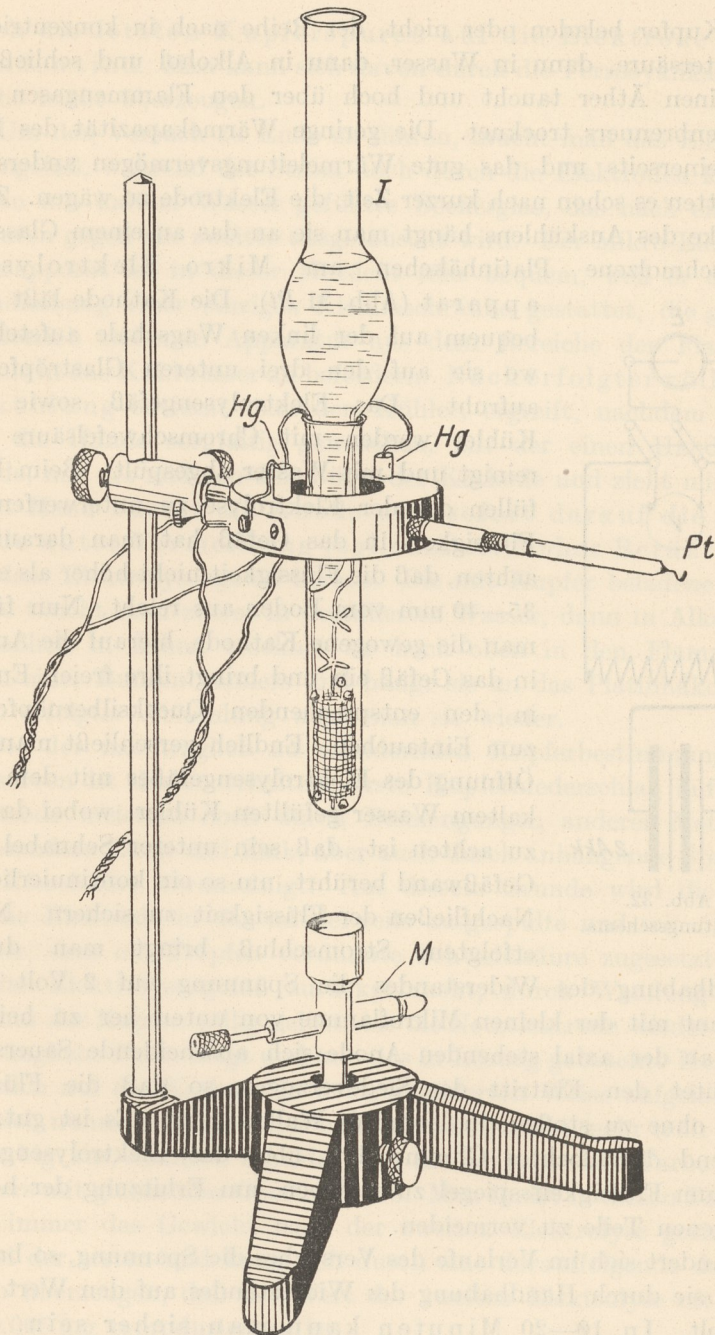


Abb. 31. Apparat z. Ausführung d. elektroanalyt. Kupferbestimmung. ( $\frac{1}{2}$  nat. Größe.)  
*I* Innenkühler, *Hg* Quecksilbernapfchen, *Pt* Platinhäkchen, *M* Mikrobrenner.

mit Kupfer beladen oder nicht, der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, dann in Wasser, dann in Alkohol und schließlich in reinen Äther taucht und hoch über den Flammgasen des Bunsenbrenners trocknet. Die geringe Wärmekapazität des Platins einerseits und das gute Wärmeleitungsvermögen andererseits gestatten es schon nach kurzer Zeit, die Elektrode zu wägen. Zum Zwecke des Auskühlens hängt man sie an das an einem Glasstab angeschmolzene Platinhäkchen am Mikro-Elektrolysen-

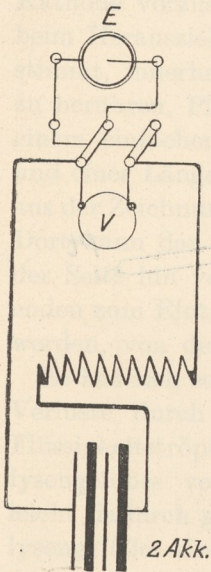


Abb. 32.  
Schaltungsschema.

apparat (Abb. 31 Pt). Die Kathode läßt sich bequem auf der linken Wagschale aufstellen, wo sie auf den drei unteren Glaströpfchen aufruhet. Das Elektrolysengefäß sowie der Kühler werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser abgespült. Beim Einfüllen der der Elektrolyse zu unterwerfenden Flüssigkeit in das Gefäß hat man darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht höher als etwa 35—40 mm vom Boden aus reicht. Nun führt man die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Gefäß ein und bringt ihre freien Enden in den entsprechenden Quecksilbernapfchen zum Eintauchen. Endlich verschließt man die Öffnung des Elektrolysengefäßes mit dem mit kaltem Wasser gefüllten Kühler, wobei darauf zu achten ist, daß sein unterer Schnabel die Gefäßwand berührt, um so ein kontinuierliches Nachfließen der Flüssigkeit zu sichern. Nach erfolgtem Stromschluß bringt man durch

Handhabung des Widerstandes die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit der kleinen Mikroflamme von unten her zu heizen. Der an der axial stehenden Anode sich abscheidende Sauerstoff verhütet den Eintritt des Siedeverzuges, so daß die Flüssigkeit, ohne zu stoßen, in lebhaftes Wallen gerät. Es ist gut, ein passend durchlochtetes Glimmerblatt über das Elektrolysengefäß bis zum Flüssigkeitsspiegel zu schieben, um Erhitzung der höher gelegenen Teile zu vermeiden.

Ändert sich im Verlaufe des Versuches die Spannung, so bringt man sie durch Handhabung des Widerstandes auf den Wert von 2 Volt. In 10—20 Minuten kann man sicher sein, daß

auch die letzten Kupferspuren auf die Elektrode aufgeladen sind. Man kann sich davon durch die Ferrocyankaliumprobe leicht überzeugen.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäß, während der Strom noch durch die Elektroden kreist, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, das nach einigen Minuten gegen ein zweites ausgetauscht wird. Der Mikro-Elektrolysenapparat ist in dieser Hinsicht sehr bequem, weil er durch Handhabung einer einzigen Klemmschraube gestattet, die ganze in Betrieb stehende Apparatur aus dem Bereiche der Flamme hinaus in das Kühlwasser zu befördern. Nach erfolgter völliger Abkühlung entfernt man den Kühler, ergreift, nachdem man sich die Hände sorgfältig gewaschen, mit der einen Hand die Anode, mit der anderen den Bügel der Kathode und zieht mit der einen Hand zuerst die Anode und sofort darauf die Kathode unter Vermeidung jeglicher seitlicher Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit Kupfer beladene Kathode taucht man zuerst in destilliertes Wasser, dann in Alkohol, schließlich in Äther, trocknet sie hoch oben in den Flammengasen eines Bunsenbrenners und hängt sie an das Platinhäkchen. Nach erfolgter Abkühlung wägt man sie wieder.

Bei der nachträglich zu schildernden Kupferbestimmung in Konserven ist der so erhaltene erste Kupferniederschlag auf der Elektrode meistens noch durch Beimengungen anderer Metalle, insbesondere Eisen und Zink, aber auch durch anhängende Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Aus diesem Grunde wird die gewogene Elektrode in das mittlerweile ausgespülte und mit 5 ccm Wasser, dem ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllte Elektrolysengefäß zurückgebracht, durch Wendung des Stromes das Kupfer völlig gelöst, bis die Netzelektrode wieder ihre ursprüngliche Farbe zeigt und nun das in Lösung gebrachte Kupfer neuerlich auf die Kathode in der geschilderten Weise aufgeladen. Das sich nunmehr abscheidende Kupfer sieht nicht mehr trüb und mißfarbig aus, sondern scheidet sich in der typischen Farbe des Kupfers mit glänzender Oberfläche ab. Man findet in diesen Fällen auch immer das Gewicht nach der zweiten Elektrolyse geringer als bei der ersten und kann sich durch eine darauffolgende dritte davon überzeugen, daß der Wert der zweiten Elektrolyse oft bis auf 0,005 mg reproduzierbar ist.

Einer vorläufig noch privaten Mitteilung des Herrn Ing. Benedetti - Pichler und den Versuchen, die er mir in meinem Laboratorium vorgeführt hat, entnehme ich, daß er mit großem Erfolge die Elektroanalyse nicht in schwefelsaurer, sondern in schwach salpetersaurer Lösung vornimmt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, auch größere Mengen von Legierungen mit Salpetersäure in Lösung zu bringen und bis zur Marke in einem größeren Meßkolben zu verdünnen, um davon den hundertsten bis fünfhundertsten Teil dann zur Analyse zu benutzen. Eine Reihe von Bedingungen ist dabei einzuhalten. Ich erwähne:

1. Den Zusatz eines Krystalles von Kaliumsulfat in Fällen, wo die Konzentration der Salpetersäure noch etwas hoch ist, und wenn auch dies nicht Abhilfe schafft, das Zutropfen von Ammoniak ins Elektrolysengefäß, bis die Kupferausscheidung einsetzt.
2. Eine etwas höhere Stromstärke (2,7—3,1 Volt) und
3. Zufügen eines einzigen Tropfens Alkohol bei Beginn der Analyse, um das Sprühen infolge der Gasentwicklung an der Anode zu verhindern. Während der Elektrolyse soll die Kathode 3—4 mm aus der Flüssigkeit hervorragend, damit man 5 Minuten nach Beginn derselben die Wände des Reagensglases noch mit 1 proz. Salpetersäure abspritzen kann. Nach weiteren 20 Minuten ist die Elektrolyse unter allen Umständen beendet. Zu Beginn erwärmt man die zu elektrolysierende Flüssigkeit fast bis zum Sieden und richtet es so ein, daß das Bad bis zur Beendigung vollkommen erkaltet ist. Daher verzichtet man auf die Benützung des Innenkühlers.

Dann erst entfernt man zuerst die Anode, und falls daran ein Bleisuperoxydniederschlag haftet, stellt man sie zur Entfernung desselben in ein Reagensglas mit Salpetersäure, der Oxalsäure zugesetzt wurde; dann zieht man die Kathode heraus und spült sie nur mit destilliertem Wasser ab. Auch dann, wenn der Kupferniederschlag schwammig sein sollte, bleibt er haften, sofern nur Wasser zur Verwendung kommt. Es hat sich gezeigt, daß sich das schwammig abgeschiedene Kupfer bei nachträglicher Verwendung von Alkohol infolge der Erscheinungen der Oberflächenspannung sehr leicht ablöst und davon schwimmt. Die gewaschene Elektrode wird kurze Zeit in den aufsteigenden Flammgasen eines Bunsenbrenners getrocknet und nach wenigen Minuten des Erkaltes gewogen. Die analytischen Belege, die sich auf Messing-

späne, Stahlbronze, Rotgußspäne, Messingkollergangkrätze, Bronzespäne und Kugelmühlstaub verschiedener Herkunft erstrecken, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den doppelt belegten Makroanalysen. Ein zweifelloser Vorzug dieses Verfahrens gegenüber der Elektrolyse in rein schwefelsaurer Lösung liegt darin, daß auch größere Mengen anderer Metalle, namentlich des sonst so störenden Eisens die restlose Aufladung des in Lösung befindlichen Kupfers auf die Kathode nicht behindern.

### Die Verarbeitung der Gemüsekonserven

erfolgt in der Weise, daß der gesamte Inhalt einer Konservenbüchse in einen tarierten, breithalsigen Stehkolben, den er ungefähr bis zur Hälfte füllt, umgeleert und auf 0,1 g genau auf einer Tarawage gewogen wird. Konserven, die ganze Erbsen oder ganze Bohnen enthalten, werden zuerst in einer großen Reibschale zerquetscht und zu einem gleichmäßigen Brei zerrieben. Dazu setzt man ungefähr den 10. Teil des Gewichtes der Konservenmasse Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken. Nach etwa 1—2 Stunden nimmt die Konserve eine gleichmäßig breiige Beschaffenheit an, sie wird so dünnflüssig, daß sie sich leicht aus dem Kolben ausgießen läßt. Nach dem Erkalten wird das Ganze wieder gewogen, um die durch den Zusatz von Salpetersäure erfolgte Gewichtszunahme bei der Berechnung des Kupfergehaltes in Rechnung setzen zu können. Von diesem Vorrat werden nach guter Durchmischung Portionen von 20—25 g in tarierte Reagensgläser, deren unteres Ende zu Kugeln von 30—40 mm Durchmesser aufgetrieben ist, eingegossen und auf 0,01 g genau gewogen. Über diese stülpt man einen gewöhnlichen Kjeldahlkolben und dreht das Ganze rasch um. Nachdem der Inhalt aus dem Reagensglas mit der kugeligen Auftreibung ausgeronnen ist, entfernt man es aus dem Halse des Kjeldahlkolbens und wägt es wieder mit einer Genauigkeit von 0,01 g zurück.

Da das Gelingen des Verfahrens und vor allem die Raschheit der nassen Verbrennung von der genauen Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln abhängig ist, sei dasselbe ausführlich beschrieben. Der Kolben wird zuerst über freier Flamme erhitzt und die Substanz unter Einblasen von Luft soweit als möglich eingetrocknet. Dieses erfolgt mit Hilfe einer winkelig gebogenen



Glasröhre von 10 mm im äußeren Durchmesser. Ihr längerer Schenkel liegt im Halse des Kjeldahlkolbens und endet mit seinem offenen Ende im Kolbeninneren. Der zweite Schenkel hängt von der Mündung des schief liegenden Kjeldahlkolbens vertikal nach abwärts; in seinem Verlaufe trägt er eine kugelige Erweiterung, die mit trockener Watte vollgestopft ist. Über seine Mündung stülpt man den Kautschukschlauch, der die Verbindung mit einem Wasserstrahlgebläse herstellt. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse werden 2—3 ccm konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) zugesetzt und weiter bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 5—7 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Sieden, wobei große Mengen nitroser Dämpfe entweichen und beim Weiterkochen die Ausscheidung von Kohle beginnt. Nach neuerlichem Erkalten setzt man tropfenweise 2—3 ccm Salpetersäure zu. Die Lösung entfärbt sich beim Kochen. Sollte sie sich noch nicht ganz entfärben, so wiederholt man den Zusatz von Salpetersäure und das Erhitzen.

Der nahezu farblose Kolbeninhalt — bei eisenhaltigen Konserven bleibt der Rückstand gelb — wird nun über freier Flamme durch Einblasen von Luft bis zur Trockene eingedampft. Man entfernt durch einen raschen Luftstrom auf diese Weise 1 ccm Schwefelsäure in 1—2 Minuten. Die ganze Operation — Verbrennung und Abrauchen — dauert bei richtigem Arbeiten etwa 35 bis 40 Minuten.

Der Rückstand im Kolben wird nun mit etwa 2 ccm Wasser übergossen und kurze Zeit über freier Flamme gekocht, wodurch nitrose Dämpfe entfernt werden, die sich bei der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure bilden, und der heiße Inhalt mit Hilfe eines kleinen Trichterchens quantitativ in das Elektrolysengefäß ausgeleert. Durch 3 maliges Auswaschen mit je 1—2 ccm heißen Wassers wird der Inhalt des Kjeldahlkolbens restlos in das Elektrolysengefäß übergeführt. Diese Lösung wird nun ohne Rücksicht auf eine etwaige Suspension von kristallisierter Kieselsäure und Gips der Elektrolyse unterworfen. Dadurch erspart man sich jede Filtration und erhält den richtigen Kupferwert nach der zweiten Elektrolyse in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

Herr Oberinspektor Dr. Poda hat die Brauchbarkeit des ausgearbeiteten Verfahrens für die Untersuchung des Kupfergehaltes

von Gemüsekonserven in der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck in mehrfacher Weise geprüft und erwiesen.

Erstens wurden von ihm zwei verschiedene Konserven des Handels sowohl nach der im Codex alimentarius austriacus vorgeschriebenen Methode, Veraschung unter Zusatz von Soda, Auflösung in Salpetersäure, Ausscheidung und Wägung des Kupfers als Kupfersulfür, als auch auf mikroelektroanalytischem Wege untersucht.

Bohnenkonserve:	in 1 kg Konserve:
Kupfer als Sulfür gewogen . . .	37,1, 36,0 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch	
bestimmt . . . . .	37,3, 37,9 mg Cu in 1 kg Kons.
Spinatkonserve:	in 1 kg Konserve:
Kupfer als Sulfür gewogen . . .	230,9, 228,3 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch	
bestimmt . . . . .	224,8, 226,2 mg Cu in 1 kg Kons.

Zweitens wurde ein aus frischen Erbsen im Laboratorium bereiteter Brei mit bestimmten Mengen von Kupfersulfat versetzt.

Die Mikroelektroanalyse ergab:

Probe I: zugesetzt . . . . .	44,4 mg Cu in 1 kg
gefunden . . . . .	44,0 „ „ „ 1 „
	44,8 „ „ „ 1 „
Probe II: zugesetzt . . . . .	78,6 „ „ „ 1 „
gefunden . . . . .	78,9, 78,4, 78,8 „ „ „ 1 „
Probe III: zugesetzt . . . . .	100,0 „ „ „ 1 „
gefunden . . . . .	99,0, 99,8 „ „ „ 1 „

Nach diesen befriedigenden Ergebnissen wurde drittens in einer größeren Anzahl von Gemüsekonserven des Handels das Kupfer mittels Mikroelektroanalyse bestimmt:

Erbsen (J. R. & Co., Bozen) . . .	39,9, 40,4 mg Cu in 1 kg Kons.
Fisolen (K. & Söhne, Aussig) . .	39,8, 40,8 „ „ „ 1 „ „
Bohnen (W. H., Graz) . . . . .	113,0, 113,2 „ „ „ 1 „ „
Bocksbart (W. H., Graz) . . . .	227,5, 226,2 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & Co., Bregenz) . .	242,0, 245,3 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & Co., Bregenz) . .	171,2 170,5 „ „ „ 1 „ „
Erbsen (K. & Söhne, Aussig) . .	33,8, 33,5 „ „ „ 1 „ „
Spinat (Ig. E., Wien) . . . . .	107,2, 106,8 „ „ „ 1 „ „

Spinat (R. B. & C., Aussig) . . .	229,5	230,5	mg Cu in 1 kg Kons.
Spinat (R. B. & C., Bregenz) . . .	316,5	318,0	„ „ „ 1 „ „
Bohnen (I. G. H., Krems) . . .	31,1	30,4	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (R. B. & C., Bregenz) . . .	33,7	33,2	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (P. & G., Pilcante) . . .	64,0	64,2	„ „ „ 1 „ „
Spinat (I. G. H., Krems) . . .	32,8	33,9	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz) . . .	55,8	54,8	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz) . . .	50,0	50,5	„ „ „ 1 „ „
Spinat (Ig. E., Wien) . . . . .	47,0	47,2	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (Ldw. Gen., Mödling) . . .	52,5	53,0	„ „ „ 1 „ „
Erbsen (K. & Söhne, Aussig) . . .	29,5	30,5	„ „ „ 1 „ „

Die vorstehenden Doppelbestimmungen zeigen meist eine Übereinstimmung bis auf 1 mg Kupfer in 1 kg Konserve. Diese Genauigkeit ist für die Zwecke der Praxis der Lebensmitteluntersuchung vollkommen ausreichend; gibt ja doch die Veraschungsmethode nach dem Codex alimentarius austriacus gewiß nicht bessere Übereinstimmungen von Doppelbestimmungen.

Das Kupfer ist, wenn man ungefähr 20—25 g der mit Salpetersäure hydrolysierten Konserve der nassen Verbrennung und nachträglichen Elektrolyse unterwirft, mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  mg, d. h. mit einer Maximalabweichung der Doppelbestimmungen eines Hydrolysates von 0,02 mg behaftet, wenn auch die Wägung des Hydrolysates auf 0,01 mg vorgenommen wird, weil man es nicht in der Hand hat, die weniger angegriffenen, gequollenen Massen völlig gleichmäßig zu verteilen.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Abweichungen von Doppelbestimmungen in Milligrammen Kupfer auf 1 kg Konserve 1 mg im Kilogramm Konserve ausmachen muß, was mit den vorliegenden Doppelbestimmungen völlig in Einklang steht.

Die angeführten Untersuchungen der Handelskonserven sind in chronologischer Reihenfolge verzeichnet, wie sie vom Jahre 1912 bis 1915 zur Untersuchung eingeliefert worden sind.

Interessant ist, daß in den ersten Jahren die von den meisten Fabriken gelieferten Konserven „überkuppert“ waren, — einige darunter enthielten sogar erhebliche Mengen Kupfer — in der späteren Zeit war selten eine überkupperte Probe zu finden.

Die Beseitigung dieses Übelstandes ist jedenfalls, wenigstens zum größten Teile der eingeführten fleißigen Kontrolle und öfterem Einschreiten von seiten der Anstalt zu verdanken, weil infolge

wiederholter Anzeigen und Bestrafungen die Fabrikanten gezwungen wurden, die gesetzliche Vorschrift einzuhalten.

Zu diesem Erfolge hat nicht wenig die rasche und sichere Kupferbestimmung mit Hilfe der Mikroelektroanalyse beigetragen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Kupferbestimmung in einer Gemüsekonserve nach der geschilderten mikroelektroanalytischen Methode in kaum mehr als einer Stunde bis zum fertigen Resultat von halbwegs Geübten durchzuführen ist und daß ihre Genauigkeit jene der üblichen Methoden des Codex alimentarius austriacus, welche mehrere Tage in Anspruch nehmen, sogar übertrifft.

## X. Die mikroanalytische Karboxylbestimmung.

Die bei der mikroanalytischen Stickstoffbestimmung nach dem Prinzipie von Kjeldahl gemachten Erfahrungen über die Titration kleiner Ammoniakmengen gaben den Anlaß, die Bestimmung des Karboxylwertes in kleinen Mengen organischer Säuren zu versuchen. Wegen ihrer geringen Dissoziation kann dabei allerdings nur Phenolphthalein als Indikator verwendet werden. Es hat sich schließlich herausgestellt, daß sich mit den früher beschriebenen Büretten und entsprechend bereiteten Titerflüssigkeiten an Mengen von 4—8 mg organischer Säuren höchst befriedigende Resultate erzielen lassen.

Die zu untersuchende Substanz wird so wie bei den Stickstoffbestimmungen aus den kleinen Wägegläschen in ein kleines Erlenmeyerkölbchen von 25—50 ccm aus Jenaer Glas, das am besten zuvor ausgedämpft worden ist, eingewogen und je nach ihrer Löslichkeit entweder mit 2—3 ccm Wasser oder Alkohol überschichtet und darin verteilt. Das Wesentlichste am Verfahren ist eine entsprechend richtig gestellte Kali- oder Natronlauge als Titerflüssigkeit. Um alle späteren Umrechnungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, ihr die Stärke einer  $\frac{1}{45}$ -Normallösung zu geben, denn dann entspricht 1 ccm dieser Lösung 1 mg Carboxyl.

Den Ausgang für die Bereitung derselben bilden einwandfrei richtig gestellte n/10-Lösungen von Salzsäure und Natronlauge; letztere am besten dem Vorschlage Sørensens entsprechend aus