

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



einer höchst konzentrierten, öligen carbonatfreien Lauge durch Verdünnen mit sorgfältig ausgekochtem Wasser bereitet, das beim Auskühlen nur mit kohlenstofffreier Luft in Berührung gekommen ist. Sind diese beiden  $n/10$ -Lösungen richtig breitet worden, so müssen sowohl in der Kälte als nach dem Aufkochen und sowohl mit Phenolphthalein als mit Methylorange als Indikator nahezu genau gleiche Volumina beider bis zur Erreichung des Neutralpunktes erforderlich sein. Von solchen  $n/10$ -Lösungen mißt man je 44,4 ccm in einen 200 ccm fassenden Meßkolben und verdünnt mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke und färbt zum sinnfälligen Unterschiede gegenüber der  $n/45$ -Salzsäure die so erhaltene  $n/45$ -Natronlauge stark mit Phenolphthalein an. Bei der darauffolgenden Prüfung wird man unter Verwendung der in 0,05 ccm geteilten Büretten auch bei 5 ccm und darüber nicht nur nach dem Aufkochen, sondern meist auch schon in der Kälte vollste Übereinstimmung feststellen können. Gut ist es noch, Probetitrationen mit mehrmals umkrystallierter Bernsteinsäure einmal unter Aufkochen und Zurücktitrieren des Natronlaugeüberschusses, das andere Mal in der Kälte mit Lauge allein vorzunehmen. Sind die Lösungen korrekt und frisch hergestellt, so wird man auch im zweiten Falle annähernd denselben Wert wie im ersten Falle finden. Im Laufe der Zeit ändert sich aber das Verhalten der beiden Lösungen insofern, als sich die Zeitdauer des Bestehenbleibens und der Intensität der Rotfärbung bei erreichtem Neutralpunkt in der Kälte verkürzt. Ist die Abweichung nicht groß, so kann man dieselbe leicht mit der Uhr in der Hand ermitteln und darauf in jenen Ernstfällen Rücksicht nehmen, für die nur eine Titration in der Kälte zulässig erscheint; dagegen bleiben die beiden Lösungen in ihrem gegenseitigen Verhalten nach dem Aufkochen auch durch Monate hindurch konstant. Hat man keine kohlenstofffreie  $n/10$ -Natronlauge zu Verfügung, so kann man auch in der Weise vorgehen, daß man 60 ccm einer  $n/10$ -Natronlauge in einem 250 ccm fassenden Meßkolben bis zur Marke verdünnt, ihren Wirkungswert mit Phenolphthalein gegenüber der richtig gestellten  $n/45$ -Salzsäure bestimmt und hernach genau im 200 ccm Meßkolben stellt. Bei Titrationen mit dieser Lösung in der Kälte wird man darauf zu achten haben, daß die Zeitdauer des Bestehenbleibens und des Farbtones dieselben sind wie bei der Bestimmung ihres Wirkungswertes. Freilich können so bereitete Lö-



sungen für die Titration in der Siedehitze nicht ohne weiteres Verwendung finden.

Bei der Titration von schwach dissoziierten organischen Säuren hat man zu beachten, daß ihre Salze in wässriger Lösung die Erscheinung der Hydrolyse zeigen, was zu unrichtigen Resultaten führen kann. Da sich die Erscheinungen der Hydrolyse in 50 proz. Alkohol fast vollkommen zurückdrängen lassen, mache man es sich zur Regel, stets die dazu erforderliche Alkoholmenge während der Titration zuzusetzen. Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß dieser Alkohol vorher auf seine strenge Neutralität geprüft sein muß und daß man ihm bei Ausführung dieser Prüfung das gleiche Volumen Wasser zusetzen muß, um mit Phenolphthalein einen deutlichen Umschlag zu bekommen. Feste organische Säuren wägt man sich aus den bereits bei der Stickstoffbestimmung beschriebenen Wägeröhrchen in einer Menge von 4—8 mg in ein vorher gedämpftes Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Hartglas von etwa 25—50 ccm Inhalt ab, fügt, wenn sie wasserlöslich sind, 1 ccm Wasser hinzu und hierauf 2—3 ccm Alkohol. Bei in Wasser unlöslichen organischen Säuren kann der erste Wasserzusatz auch entfallen. Die Titration kann nun in zweierlei Weise durchgeführt werden. Bei Körpern, die gegen kochendes Alkali unempfindlich sind, läßt man bis zur deutlichen Rotfärbung  $n/45$ -Natronlauge zufließen, kocht auf und titriert nach dem Abkühlen unter dem Wasserstrahl mit  $n/45$ -Salzsäure bis zur Blaßrosafärbung zurück. In jenen Fällen jedoch, wo man kochendes Alkali vermeiden muß, titriert man in der Kälte mit  $n/45$ -Natronlauge bis zum Bestehenbleiben der Blaßrosafärbung. Dabei ist darauf zu achten, daß diese Titration rasch und in einem Zuge durchgeführt werde; man wird sich dabei überzeugen, daß 0,01 ccm dieser Lösung den Umschlag von farblos nach deutlichem, mehrere Sekunden stehen bleibendem Rosa gibt. Bei längerem Zuwarten verschwindet allerdings diese Färbung infolge Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft; auch bei Verwendung älterer oder schlecht bereiteter  $n/45$ -Natronlauge zeigt sich diese Erscheinung, der, wie schon früher erwähnt, mit der Uhr in der Hand Rechnung getragen werden kann. Die Genauigkeit solcher Carboxylbestimmungen steht nicht im geringsten gegenüber der Genauigkeit zurück, wie sie innerhalb der bisher üblichen Größenordnung der verwendeten Substanzmengen erzielt wurde.



Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach, denn 1 ccm der  $n/45$ -Natronlauge entspricht 1 mg Carboxyl. Wenn man in Betracht zieht, daß man sich aus der Untersuchung saurer Salze oder saurer Ester über die Basizität einer Säure orientieren kann, so ergibt sich, daß diese maßanalytische Carboxylbestimmung den einfachsten Weg darstellt, auf dem man über die Größe des Molekulargewichtes bei Säuren Aufschluß zu erhalten vermag. Ein Beispiel soll dies erläutern: Man fände bei einer organischen Säure einen Carboxylgehalt von 45%. Dieser Säure entspräche demnach einem Äquivalentgewicht von 100 und ein Molekulargewicht von 100, falls sie einbasisch wäre. Als solche könnte sie nur einen neutralen Äthylester vom Molekulargewicht 128 bilden. Als zweibasische Säure hätte sie das doppelte Molekulargewicht und ihr saurer Äthylester ( $M = 228$ ) müßte einen Carboxylwert von 19,7% Carboxyl liefern. Von einer dreibasischen Säure mit dem Molekulargewichte 300 sind zwei saure Ester denkbar, von denen der eine bei einem Molekulargewichte von 356 12,6%, der andere bei einem Molekulargewichte von 328 hingegen 27,4% Carboxyl verlangt. Dasselbe Beispiel läßt sich für eine vierbasische Säure ( $M = 400$ ) durchführen. Ihre einbasische Äthylestersäure ( $M = 428$ ) verlangt einen Carboxylgehalt von 9,3%, ihre zweibasische Äthylestersäure ( $M = 456$ ) einen solchen von 19,75% und die dreibasische ( $M = 428$ ) einen solchen von 31,5% Carboxyl. Fände man jedoch bei der Titration einen Carboxylgehalt von 15,4%, so würde dieser Befund nur mit der Anschauung restlos in Einklang zu bringen sein, daß es sich im vorliegenden Falle um eine fünfbasische Säure vom Molekulargewichte 500 handelt, von welcher bei der Veresterung zwei Carboxylgruppen unbesetzt geblieben sind.

## XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Die Möglichkeit ihrer Ausführung war, man kann so sagen, mit der Konstruktion eines entsprechenden Apparatchens gegeben. Aus dessen nachstehender Zeichnung Abb. 33 ist zu entnehmen, daß das Siedekölbchen *SK* von einem Fassungsraum von etwa 3—4 ccm einen seitlichen Ansatz *A* zum Einführen der Substanz und zum Zwecke der Kohlendioxyddurchleitung während der Bestimmung trägt. Um zu vermeiden, daß während der Be-