

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Kupferbestimmung in einer Gemüsekonzerve 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 in Anwendung gezogen werden. Es hat sich schließlich herausgestellt, daß sich mit den früher beschriebenen Büretten und entsprechend bereiteten Flüssigkeiten 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 Wäggläschen in ein kleines Erlenmeyerkölbchen eingewogen und je nach ihrer Löslichkeit entweder mit 1 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 Karboxyl. Für die Bereitung einer solchen empfiehlt es sich, ein Volumen $\frac{1}{10}$ n-Lauge mit 3 Volumteilen Wasser zu verdünnen und dieser Lösung Phenolphthalein bis zur dunkelroten Färbung zuzusetzen. Zum Zwecke der Stellung dieser Lösung auf den richtigen Wirkungswert bestimmt man sich letzteren durch Abwägen von etwa 4—7 mg mehrmals umkristallisierter Bernsteinsäure und berechnet daraus das notwendige Verdünnungsverhältnis. Hat man kein sorgfältig ausgekochtes und danach ausgekühltes Destillationswasser zur Hand, so setzt man, um der Wirkung des unbekanntes Kohlendioxidgehaltes zu begegnen, beim Verdünnen etwas weniger Wasser zu, als

die Rechnung verlangt und wiederholt die Bestimmung des Wirkungswertes der nunmehrigen verdünnten Lösung an einer neuen Portion Bernsteinsäure. Der jetzt geringfügige Unterschied des Wirkungswertes dieser Lösung gegenüber einer $\frac{1}{45}$ normalen wird durch einen neuerlichen Wasserzusatz ausgeglichen. Bei der Titration ist darauf zu achten, daß sie rasch und in einem Zuge durchgeführt wird; man wird sich dabei überzeugen, daß 0,01 ccm dieser Lösung den Umschlag von farblos nach deutlichem, mehrere Sekunden bestehen bleibendem Rosa gibt. Bei längerem Zuwarten verschwindet allerdings diese Färbung infolge Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, daher ist ununterbrochenes Arbeiten eine Vorbedingung für genaue Resultate. Die Genauigkeit derselben steht nicht im geringsten gegenüber der Genauigkeit zurück, wie sie bei den volumetrischen Karboxylbestimmungen innerhalb der bisher üblichen Größenordnung der verwendeten Substanzmengen gewonnen wurde.

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 der nachstehenden Zeichnung Fig. 30 desselben 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 Bestimmung Dämpfe daraus entweichen, wird sein Querschnitt verengt, was durch Hineinschieben eines lose sitzenden Glasstabes oder noch besser, weil leichter, eines dünnwandigen zugeschmolzenen Glasrohres gelingt. Damit es nicht in das Innere des Kölbchens hineinrutscht, brachte ich ursprünglich in diesem seitlichen Ansatzröhrchen ein Glaskügelchen an; in neuerer Zeit ziehe ich es vor, das aus dem entsprechenden Glasröhrchen gefertigte Verschlußstäbchen an einer Stelle leicht zu kröpfen, wodurch das Hineinrutschen in viel einfacherer Weise vermieden wird. Schneidet man das Ansatzröhrchen etwas schräg ab, so ist damit auch eine etwaige Verlegung des Gasstromes völlig vermieden. Das aus dem