

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 17 (1926)
Heft: 3-4

Artikel: Die Mikrochemie und ihre Beziehungen zur Nahrungsmitteluntersuchung
Autor: Elser, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984174>

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: 19.11.2024

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

wässern geboten. Es sei hier an Klärgruben und sogenannte Faulkammern erinnert, die jetzt noch eine grosse Rolle spielen, in der Wirkung aber nicht immer befriedigen, obwohl das aus den Gruben austretende Wasser scheinbar eine ganz wesentliche Reinigung erfahren hat. Die Entfernung kolloidaler Verschmutzungen gelingt, abgesehen von den biologischen Verfahren, überhaupt recht schwer. Es sind für diesen Zweck Tonreinigungsverfahren vorgeschlagen worden, die sich namentlich für die Abwässer von Brauereien, Molkereien etc. bewährt haben sollen. Die Urteile über diese Verfahren sind aber zum Teil noch widersprechend. Entschieden zu wenig Beachtung wird dem biologischen Reinigungsverfahren der häuslichen Abwässer nach Hofer geschenkt, das letzten Endes auf die Verwertung der organischen Abfallstoffe in diesen Wässern durch Einsatz von Fischen hinausläuft, und das sich z. B. in Strassburg gut bewährt haben soll. Beruhend auf der Ueberlegung, dass der Faulprozess umso rascher und umso gründlicher vor sich geht, je geringer das Quantum der Faulmasse ist, wird in neuerer Zeit häuslichen Kläranlagen das Wort geredet, die eine Abscheidung und Faulung der festen Bestandteile ermöglichen und bei denen das Spülwasser nicht der Abortgrube zugeführt wird. Der Effekt soll sehr zufriedenstellend sein.

Im übrigen kann es nicht im Rahmen dieser knappen, auf Vollständigkeit in keiner Weise Anspruch erhebenden Darbietung liegen, auf die verschiedenen Reinigungsverfahren näher einzutreten und sich über den Wert oder Unwert derselben auszulassen. Mit den vorstehenden Ausführungen sollte lediglich versucht werden, zu zeigen, welche grosse, wirtschaftliche Bedeutung den Abwasserfragen zukommt, wie ausserordentlich schwierig ihre Beurteilung ist und dass auch in diesen Fragen nur die Zusammenarbeit verschiedener Wissenszweige zu einem wirklichen Erfolge führen kann.

Die Mikrochemie und ihre Beziehungen zur Nahrungsmitteluntersuchung.

Von E. ELSEER, Bern-Liebefeld.

Die Nahrungsmitteluntersuchung vermittelt mikrochemischer Methoden steckt heute noch in den Kinderschuhen. Wohl vernimmt man hie und da, dass in Laboratorien diese oder jene Mikromethode ausgearbeitet worden ist. Aber eine grosszügige Anwendung dieses Gebietes in Bezug auf die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel in weiterem Sinne steht noch aus. Diese Orientierung in mikrochemischer Hinsicht wäre sicher vom praktischen Standpunkte aus sehr wünschenswert. Wir werden erfahren, dass die theoretisch gut durchgebildeten Mikromethoden in Bezug auf unser Gebiet sehr anpassungsfähig sind. So konnte ich für Honig ein für die chemische Untersuchung in mancher Beziehung sehr

schwieriges Nahrungs- und Genussmittel, Mikromethoden mit grossem Vorteil anwenden. Ich möchte hier nur an die Bestimmung der Aschenbestandteile des Honigs erinnern. Sie sind noch vielseitiger als z. B. die der Milch und auch wegen des hohen Gehaltes an Kohlenhydraten schwerer zu gewinnen. Wir müssen schon von einer relativ grossen Menge Substanz ausgehen, um die Aschenbestandteile überhaupt noch mikrochemisch bestimmen zu können.

Einleitend sei betont, dass sich die Mikrochemie nicht allgemein anwenden lässt. Es wird immer Gebiete geben, in denen es ganz aussichtslos sein würde, mit kleinen Mengen zu arbeiten. Es wird z. B. niemand einfallen, eine Futtermittelanalyse mikrochemisch auszuführen.

Aber trotzdem wird und muss das Interesse für die Mikrochemie immer mehr wachsen, indem es eben Gebiete gibt, in denen nur mikrochemisch gearbeitet werden kann, sei es, dass nur wenig Ausgangsmaterial vorhanden ist, sei es, dass durch Zeit- und Materialersparnis grosse Vorteile erreicht werden können. So kann man verstehen, dass man auf Gebieten, auf denen bis heute nur makrochemisch gearbeitet worden ist, dazu neigt, die Mikrochemie heranzuziehen.

In diesem Zusammenhang gestatten Sie mir, einen kurzen Hinweis auf die Arbeiten von *Riesenfeld* und *Schwab*¹⁾ über explosive Stoffe beizufügen. Mit Hilfe der Mikrochemie waren sie imstande, Substanzen zu bemeistern, deren Explosivität bisher alle Wissenschaftler von einer Untersuchung zurückgeschreckt hat.

In der Mikrochemie gilt als erste Forderung: Möglichste Einfachheit der Methode. Ohne diese Forderung sind wir auf diesem Teilgebiet der analytischen Chemie unbedingt verloren. Die bestfundamentierten Mikromethoden basieren zum grössten Teile auf denen der Makromethoden. Die makrochemische Vorschule ist daher für einen Mikrochemiker unbedingt Erfordernis. Das Manipulieren mit den kleinen und feinen Objekten und Apparaten verlangt ein Feingefühl, das viele sich aneignen können, viele werden es aber nie erzwingen. Die ganze mikrochemische Arbeit verlangt daher viele und oft langwierige Uebungen. Wenn das Gefühl der Sicherheit einmal vorhanden, so ist die Arbeit eine ideale, schnell und genau.

1. Definition.

Unter Mikrochemie verstehen wir das Arbeiten mit geringen Substanzmengen. Genaue Grenzen anzugeben, wo das Makroverfahren aufhört und das Mikroverfahren beginnt, ist selbstverständlich nicht möglich. Oft greifen beide Verfahren ineinander. Wir sprechen dann von den Halbmikromethoden, die ebenso wichtig sind, wie die Mikroverfahren selbst.

¹⁾ *Riesenfeld* und *Schwab*, B. 55, 2088, 1922.

Zur mikrochemischen Analyse eignen sich besonders jene Substanzen, die wegen ihrer geringen Menge auf diese Art verarbeitet werden müssen, dann aber auch alle Lösungen und alle Stoffe, die sich im Mörser pulverisieren lassen.

Das *anorganisch-qualitative Gebiet* stellt sich zur Aufgabe, Spuren zu analysieren. Dies setzt voraus, dass die Trennungen geübt und bekannt sind und dass man auch mit den Einzelreaktionen vertraut ist.

Im *organisch-qualitativen Teil* sind wieder Trennungen wichtiger als die Einzelreaktionen. Hier gewinnen die präparativen Methoden täglich an Bedeutung.

Bei der *quantitativen Analyse* rechnet man alle jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einigen Milligramm oder weniger möglich sind. Die untere Grenze ergibt sich in erster Linie aus der Genauigkeit der Wägung und es wird unmöglich sein, unter einige tausendstel Milligramm herabzugehen. Die feinsten Mikrowagen geben gegenwärtig rund ein millionstel Milligramm an. Solche Präzisionsinstrumente werden jedoch kaum für die Praxis in Frage kommen.

2. Geschichtlicher Rückblick.

Die Mikrochemie ins Leben gerufen zu haben ist nun nicht das Verdienst der Chemiker, sondern das der Mikropetrographen. Es ist dies in dem Sinne ein Nachteil, dass in der Mikrochemie das chemische Verhalten einer Substanz nicht in erster Linie in Betracht gezogen worden ist, sondern ihre Form und Flächenwinkel. Eine der erstern Arbeiten über dieses Gebiet stammt aus dem Jahre 1877 von einem gewissen *Boriky*²⁾ über: Ein neues Verfahren für die chemischen Untersuchungen von Gesteinen. In dieser Arbeit wird zum ersten Mal die Benützung des Mikroskopes empfohlen. Von einigen Botanikern wurden dann vor ca. 50 Jahren einzelne Reagentien in die mikroskopische Technik eingeführt. Später hat Harting Kristalle chemischer Verbindungen der mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Einige Jahre nachher zeigte *Behrens*³⁾, dass für mikroskopische Reaktionen Verbindungen gewählt werden müssen, denen neben ausgesprochener Kristallbildung ein grosses Molekularvolumen eigen ist. Durch *Streng, Giessen*⁴⁾ wurde eine grössere Zahl von Elementen in den Kreis der Untersuchung gezogen. Weiter sind auf dem Gebiete der mikroskopischen Kristallographie Arbeiten von *Haushofer*⁵⁾, Michel, Lèvy und Bourgis zu nennen.

²⁾ *Boriky*: Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Archiv d. naturw. Landesdurchforschung, 1877, 3, Prag.

³⁾ *H. Behrens*: I. Anleitung zur mikrochem. Analyse, 2. Aufl.; II. Mikrochem. Analyse organischer Verbindungen, Heft I—IV, 1895—1897, Hamburg u. Leipzig.

⁴⁾ *Streng*: I. Ber. d. oberhess. Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde, 22 u. 24.

⁵⁾ *K. Haushofer*, I. Mikroskopische Reaktionen, Braunschweig, 1885.

Der Berechnungsindex wurde vom Schweden *van der Kolk*⁶⁾ zur Erkennung mikroskopischer kleiner Mineralkörner näher beschrieben.

Grosse Verdienste kommen auch *J. Bang*⁷⁾ zu, in dem er speziell die mikrochemische Untersuchung des Blutes in ausgezeichneter Weise förderte. Er wirkte in seinen letzten Jahren als Vorsteher und Professor der physiologischen Chemie in Lund.

Unsere wohl bedeutendsten Vertreter der Mikrochemie sind heute *Emich* und *Pregl*^{8), 9)}, der erstere Professor der technischen Hochschule in Graz, der letztere Professor der medizinischen Chemie, ebenfalls in Graz. Im Jahre 1911 erschien von Emich eine kurzgefasste Arbeit über die Mikrochemie, von der ein wichtiger Teil der quantitativen Analyse gewidmet ist. Heute ist es das wichtigste Lehrbuch der mikrochemischen-anorganischen Analyse geworden.

Ungefähr um dieselbe Zeit begann Pregl mit der Ausarbeitung der Methoden zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes in 7 bis 14 mg organischer Substanz, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und geringen Mengen von Halogenen und Schwefel. Diese in alle Detail durchgearbeiteten Methoden veröffentlichte Pregl in seinem Lehrbuch: Die quantitative organische Mikroanalyse.

3. Anorganische Mikromethodik.

a) Qualitative Analyse.

Jeder Chemiker, der ein Mikroskop besitzt, ist im Stande, qualitativ mikrochemisch zu arbeiten. Für Kristalluntersuchungen hat sich das Polarisationsmikroskop von Leitz ausgezeichnet bewährt. Es besitzt die beiden Nicols, den Analysator und den Polarisator, so wie den in allen Richtungen beweglichen Kreuztisch.

Die übrigen Apparaturen sind in der Regel so einfach, dass sie selbst hergestellt werden können oder nur geringe Anschaffungskosten verursacht. Ich erinnere nur an die Mikropipetten, die aus ausgezogenen Glasröhrchen bestehen, Porzellanschälchen, Zentrifugenröhrchen etc.

Die Mikrosublimation wird auf dem Objektträger ausgeführt. Man bedient sich hierzu eines kleinen Glasringes, den man um den zu sublimierenden Tropfen legt. Das Sublimat selbst wird auf einem zweiten Objektträger aufgefangen.

Zur Filtration sehr kleiner Mengen auf dem Objektträger eignet sich das Verfahren von Hemmes. An das zu filtrierende Tröpfchen bringt man ein kleines rechteckiges Filtrierpapier. Eine schön eben

⁶⁾ *Schröder van der Kolk*: Mikroskopische Kristallbestimmungen, Wiesbaden, 1898.

⁷⁾ *J. Bang*: Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München u. Wiesbaden (Verlag Bergmann), 1922.

⁸⁾ *F. Emich*: Mikrochemisches Praktikum, München (Verlag Bergmann), 1924.

⁹⁾ *F. Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin (Verlag Springer), 1923.

geschliffene Mikropipette wird nun auf das Papierchen gesetzt und wenn nötig mit dem Munde abgesaugt. Meist genügt die kapillare Saugwirkung.

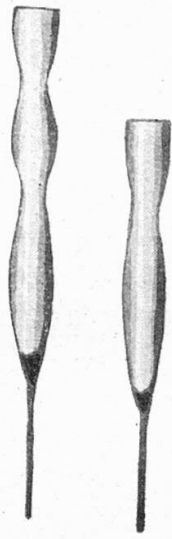


Fig. 1.

Sehr einfach gestaltet sich oft die fraktionierte Destillation mit den sog. Fraktionierröhrchen (Fig. 1). Am Grunde derselben ist ein Asbestpföpfchen angebracht, auf das ein Tröpfchen der zu destillierenden Substanz gelegt wird. Mit ganz schwacher Flamme wird dann erwärmt und sobald sich oben in der Röhre ein Tröpfchen vom Destillat gesammelt hat, wird es mit einem zur Kapillare ausgezogenen Siedepunktsröhrchen abgesaugt und der Siedepunkt bestimmt.

Bei der qualitativen Analyse werden Niederschläge in kleinen Spitzröhrchen gefällt und mit einer kleinen Handzentrifuge niedergeschlagen. Soll eine Trennung stattfinden, wird mit einem kapillaren Heber abgesaugt. Würde es sich also z. B. darum handeln, die Sulfide zu erhalten, würde die Lösung mit einigen Blasen H_2S versetzt, zentrifugiert und abgehebert.

Zur Entwicklung von H_2S im Kleinen konstruierte Emich einen eigenen Schwefelwasserstoffentwickler (Fig. 2), der es gestattet, rasch Gas zu entwickeln. Der grosse Vorteil besteht darin, dass er selbst hergestellt werden kann. Nach beendeter Arbeit ist er wieder rasch abgestellt und zwar so, dass er nicht mehr weiter unter Druck arbeiten kann, wie das beim Kipp'schen Apparat der Fall ist. Sehr angenehm werden diese Vorzüge empfunden, wenn mehrere Herren in einem Laboratorium arbeiten.

Auch kolorimetrisch lässt sich mit kleinen Substanzmengen noch vortrefflich arbeiten. Man verwendet für diese Art von Untersuchungen dickwandige Glasröhrchen von 0,2 bis 0,5 mm Weite und 10 bis 30 mm Länge. Wenn die zu prüfende Substanz blasenfrei eingefüllt ist, wird sie mit schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop betrachtet.

b) Quantitative Analyse.

Um quantitativ arbeiten zu können, ist erste Bedingung eine gute Wage. Es sind schon verschiedene Systeme im Handel, die aber oft nicht die an sie gestellten Forderungen erfüllen.

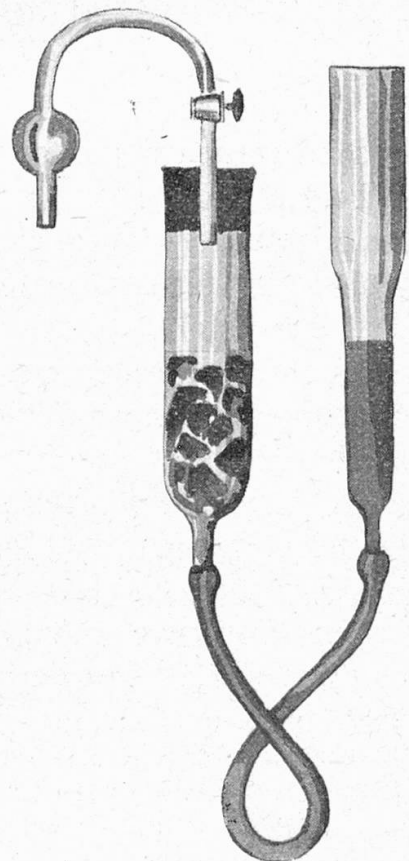


Fig. 2.

So würde z. B. die Nernstwage kaum für die Praxis in Betracht kommen, denn schon die Bedienung erfordert grosse Uebung und Geschicklichkeit.

Mit einer von Sartorius hergestellten Wage gelang es nicht richtige Resultate zu erhalten. (Das neue Modell das Sartorius heute in den Handel bringt, entspricht den mikrochemischen Anforderungen.)

Die für unsere Zwecke allein in Betracht kommende Wage wird von Kuhlmann in Hamburg geliefert (Fig. 3). Prof. Pregl wie Emich arbeiten ausschliesslich mit derselben. Mit grossem Erfolge haben sich auch beide Herren an der Verbesserung der Konstruktion beteiligt, und auch ihr Verdienst ist es, dass wir heute mit dieser sichern Präzision arbeiten. Die Empfindlichkeit der Mikrowage gestattet uns noch 2 bis $3 \frac{1}{1000}$ mg abzulesen. Der Reiter ist in der Null-Stellung nicht wie bei der Makrowage abgehoben, sondern ganz links aufgesetzt. Jeder Teilstrich auf dem Wagebalken bedeutet $\frac{1}{10}$ mg. Die $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ mg werden unten an der Zeigerskala abgelesen. Jede Verschiebung des Reiters nach rechts oder links um einen Teilstrich bedingt einen Ausschlag des Zeigers von + oder - 10 Teilstrichen. Dies trifft nun allerdings in den meisten Fällen nicht ganz zu, indem die Wage nicht so genau justiert werden kann. Die Differenz lässt sich aber gut in einem Faktor ausdrücken, der durch eine einmalige Eichung der Wage bestimmt werden kann. Die $\frac{1}{1000}$ mg werden nun zwischen den einzelnen Teilstrichen der untern Skala geschätzt.

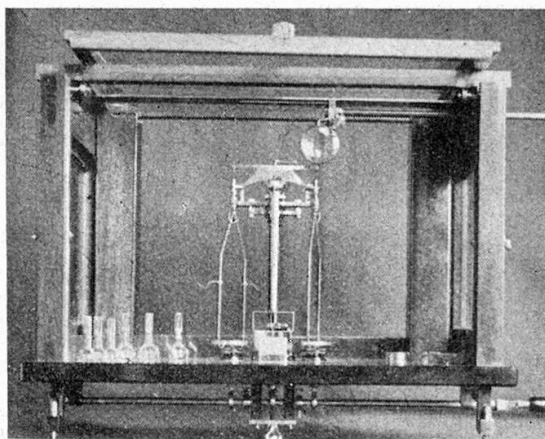


Fig. 3.

Bei der Wägung werden die ersten Schwingungen nicht berücksichtigt, die folgenden aber mehrmals abgelesen. 20 g ist die Maximalbelastung der Wage.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die Aufstellung der Wage. Emich stellt sie auf eine Marmorplatte, die auf massiven Trägern ruht. Letztere sind direkt auf das Kellergewölbe aufgebaut. Die Wage selbst ist durch eine federnde Schraube an der Marmorplatte befestigt und steht in einem doppelten Glaskasten. Pregl stellt seine Wagen auf Marmorkonsolen, die mit Eisenträger an der Wand befestigt sind, um sie vor Erschütterungen zu schützen. Es hat sich gezeigt, dass die Mikrowagen durch in der Nähe vorübergehende Lastwagen oder der Strassenbahn gar nicht oder kaum in ihren präzisen Funktionen beeinflusst werden. Besonders empfindlich sind sie gegen Luftströmungen im Gehäuse selbst. Die Mikrowagen sollen nie von einem Sonnenstrahl getroffen werden.

Von Zeit zu Zeit müssen sie einer völligen Reinigung unterzogen werden. Sehr zweckmässig hat sich dabei das abnehmbare Glasgehäuse der Kuhlmann'schen Wage erwiesen. Man erreicht dadurch ein viel sicheres Manipulieren mit den einzelnen Bestandteilen.

c) *Gravimetrische Bestimmungen.*

In der Literatur sind schon eine bedeutende Anzahl gravimetrischer Mikromethoden erschienen. Ich beschränke mich hier auf die Beschreibung einer einzigen, nämlich die, die von Emich ins Leben gerufen und durchgearbeitet worden ist. An Hand derselben ist es uns möglich, den Gang der quantitativen Analyse zu verfolgen. Diese Methodik macht die bisher gebräuchliche zum grössten Teile überflüssig.

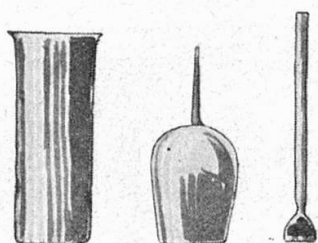


Fig. 4.

Die zur Analyse verwendete Apparatur ist äusserst einfach und kann eventuell selbst hergestellt werden. Sie besteht aus einem sogenannten Filtrierstäbchen (das eigentlich ein Röhrchen darstellt), dem Glasbecherchen und dem Glasstopfen (Fig. 4).

Das Filterstäbchen besteht im wesentlichen aus einem 5 bis 6 cm langen Stiel, der im unteren Teile etwas verengt ist und dann in einen glockenartig erweiterten Raum übergeht. In diesen erweiterten Teil kommt erst ein Stückchen Platinfolie und auf dieses eine Lage feinfasrigen Asbest. Mit Erfolg sind auch Quarz- und Porzellanstäbchen verwendet worden.

Zum Auflösen und Fällen der Substanz dient ein Glasbecherchen oder ein kleiner Porzellantigel. Jenaerglas hat sich ausgezeichnet bewährt. Der hohle Glasstopfen kommt nur bei hygroskopischen Substanzen in Anwendung.

Peinlichst genau muss die der Analyse vorausgehende Reinigung des Stäbchens und des Becherchens vorgenommen werden. Es geschieht dies nach Pregl in folgender Weise: Erst mit Chromschwefelsäure, dann mit Salpetersäure und anschliessend mit Wasser. Zum Schlusse wird der Becher eine Zeit lang ausgedämpft.

Die oben angegebene Ausführung ist nötig, wenn der Niederschlag nicht gegläht, sondern wie bei AgCl bei 140°C . getrocknet wird. Soll der Niederschlag gegläht werden, findet an Stelle des Mikrobeckers ein dünnwandiger Porzellantigel von ca. 5 cm^3 Fassungsraum Verwendung. Das Saugstäbchen wird in diesem Falle aus Porzellan, Quarzglas oder Platin hergestellt.

Das Arbeiten geschieht nun ganz nach den erprobten Methoden der Makroanalyse. Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des Cl als AgCl . Die Substanz, in unserm Falle vielleicht NaCl , wird in das Becherchen mit dem Filterstäbchen auf der Mikrowage eingewogen. Man löst sie in 2 cm^3 Wasser, fügt HNO_3 und AgNO_3 hinzu. Der Becher wird auf das Wasserbad gestellt und einige Male geschwenkt bis sich der Niederschlag geballt hat.

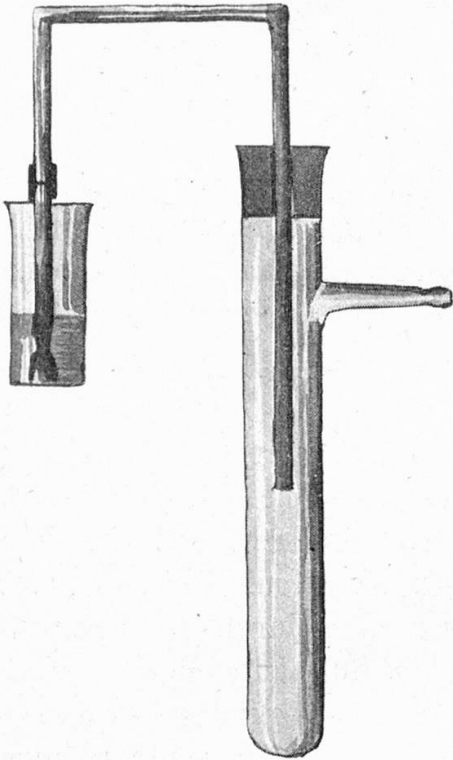


Fig. 5.

Das Abfiltrieren wird in folgender Weise ausgeführt (Fig. 5): Erst wird das Stäbchen mit einem Tropfen Wasser benetzt und hierauf an eine Saugvorrichtung angeschlossen. Nun senkt man, nachdem die Verbindung mit dem Filterstäbchen hergestellt ist, letzteres in Flüssigkeit ein und wäscht genügend lange aus. Soll das Filtrat weiter verwendet werden, wird es in einem zweiten Becherglas aufgefangen und weiter verarbeitet. Diese Methodik hat sich bei einer ganzen Reihe von Bestimmungen ausgezeichnet bewährt. Als besonderer Vorteil der Stäbchenmethode sei hervorgehoben, dass sie relativ geringe Anforderungen an die Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeitenden stellt, als vielleicht irgend ein quantitatives Filtrierverfahren.

d) Volumetrische Bestimmungen.

Bei den volumetrischen oder titrimetrischen Mikromethoden lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

1. Man verwendet gewöhnliche Büretten mit stark verdünnten Normallösungen, z. B. 0,01 oder 0,001 n oder
2. besondere Mikrobüretten, bei denen gewöhnliche Normallösungen in Anwendung kommen.

e) Mikrogasanalyse.

Zur Ausführung von Gasanalysen, bei denen sehr geringe Mengen Gas zur Verfügung stehen, eignet sich vorzüglich der Apparat von Krogh (Fig. 6). Er besteht aus einer in Millimeter geteilten Kapillarröhre mit einer lichten Weite von 0,25 mm. Die beiden Enden, sowie der seitliche Ansatz, sind zu kleinen Trichtern erweitert. Der obere Trichter bleibt geschlossen und dient nur zur Reinigung des Apparates. In den seitlichen Trichter ist eine Schraubemutter mit Schraube eingefügt, mit deren Hilfe das Wasser in den Apparat gepresst werden kann. Ein Wassermantel um die Kapillare gestattet eine genaue Ablesung der Temperatur.

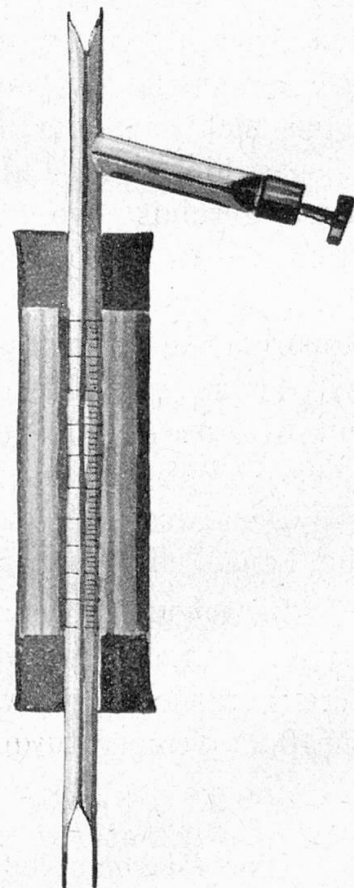


Fig. 6.

Vor dem Gebrauch montiert man den Apparat auf ein Stativ, so dass er um seine horizontale Achse drehbar ist. Zur Einübung von Analysen eignet sich im besonderen atmosphärische Luft, in der beispielsweise die Kohlensäure und der Sauerstoff bestimmt werden soll.

Reinigung des Apparates. In den seitlichen Arm wird erst Luft vermittelst der Schraube eingesogen, damit die Reinigungsflüssigkeit nicht in diesen Teil des Apparates eindringt. Dann füllt man in den obern Trichter frisch bereitete, also heisse, 25% H_2SO_4 und saugt sie durch den Apparat. Nachher wird mit Wasser nachgespült und schliesslich der ganze Apparat mit Wasser gefüllt und oben verschlossen.

Analyse. Man bringt vermittelst einer kleinen Pipette eine kleine Luftblase in den unteren Trichter und zieht ungefähr 100 mm in die Kapillare auf. Der Apparat wird dann um 120° gedreht und die überschüssige Luft abgebrochen. Wenn notwendig, wird mit Wasser nachgefüllt. Man überzeugt sich nun, ob die Luftblase durch die Schraube leicht beweglich ist und sofort still steht, wenn nicht mehr gedreht wird. Die Luftsäule soll bei ziemlich schneller Bewegung keine Blasen bilden. In den Trichter gebracht muss die Blase ganz rund sein und nicht am Glase haften. Auch überzeugt man sich mit der Lupe, ob keine Wassertropfen an der Röhrenwand innerhalb der Luftsäule hängen bleiben.

Nun liest man die Länge der Luftsäule ab, dreht den Apparat um 120° und entfernt mit einer Saugpipette das Wasser so gut als möglich aus dem Trichter. Diesen füllt man dann mit 10% KOH und dreht den Apparat wieder in seine frühere Stellung. Mit Hilfe der Schraube treibt man die Luftsäule in die Lauge hinein, aber so, dass der obere Rand nicht aus der Kapillare tritt. Gerät etwas von der alkalischen Lösung hinter die Luftblase, ist die Analyse verloren und der Apparat muss gereinigt werden. Die Absorption dauert höchstens eine halbe Minute. Die Luftblase wird wieder in die Kapillare zurückgezogen und wenn das untere Ende eben in die Kapillare eingetreten ist, wird der Apparat wieder gedreht, erst dem Trichter die Lauge entnommen und mit etwas angesäuertem Wasser nachgespült. Nachdem der Trichter mit Wasser gefüllt ist, kommt der Apparat wieder in seine vertikale Lage, die Luftblase auf Null gebracht und Länge und Temperatur abgelesen.

Der Sauerstoff wird in derselben Weise bestimmt, nur ersetzt man die Lauge mit einer Pyrogallollösung in konzentrierte KOH.

Berechnung. Der Barometerstand ändert sich kaum während der kurzen Zeit der Analyse. Ebenso die Temperatur. Sollte sich aber letztere verändern, so werden die entsprechenden Ablesungen mit 0,1% für $0,2^\circ$ Temperaturdifferenz korrigiert.

f) Nephelometrie.

Eine Mikromethode die besonderes Interesse verdient ist die nephelometrische. Sie wurde hauptsächlich von H. Kleinmann ausgebaut und

erweitert. Im besondern sind tiefgehend erforscht die Bestimmung der H_3PO_4 und des Ca. Andere Arbeiten haben erwiesen, dass sich die Alkaloide, die Eiweissstoffe und Eiweissfraktionen in geringen Mengen bestimmen lassen.

Aus den Versuchen von H. Kleinmann hat sich ergeben, dass die Gesetze der Nephelometrie vollkommen denen der Colorimetrie entsprechen, wenn die Voraussetzung erfüllt ist, dass die Teilchengrösse dieselbe ist.

Für die H_3PO_4 wurde ein ganz neues Reagens gefunden und zwar ein Strichnin-Molybdän-Reagens, das in saurer Lösung angewendet wird. Es bildet sich dabei eine Trübung von unlöslicher Strichnin-Molybdän-Phosphorsäure. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 0,1 und 0,0005 mg P_2O_5 . Der Versuchsfehler beträgt durchschnittlich nur 0,5%.

Als Fällungsreagens für das Ca verwendet H. Kleinmann eine alkalische Lösung von Na-sulfo-ricinicum. Vorbedingung ist, dass alle zur Verwendung gelangenden Reagentien und Gefässe vollständig kalkfrei sind, was nicht immer leicht zu erreichen ist. Einwandfreie Resultate erhält man nur bei Anwendung von Leitfähigkeitswasser. Der durchschnittliche Fehler beträgt 0,7%.

g) Mikroelektroanalyse.

Da die Elektroanalyse für verschiedene Metalle besonders von *Pregl*¹⁰⁾ sehr gut ausgearbeitet ist, sei mir gestattet, sie hier kurz zu berühren (Fig. 7). Speziell sind Cu, Ag und Au berücksichtigt worden. Die bei der Makroelektroanalyse bekannte Rührvorrichtung fällt hier weg, indem *Pregl* die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhält. Als Kathode dient eine zylindrisch gestaltete Netzelektrode aus Platin. Die Anode stellt ein Pt-Draht dar, der 2 Y-förmige Glasausläufer eingeschmolzen trägt, um ihr eine bestimmte axiale Lage zu geben. Das Elektrolysengefäss besteht aus einem einfachen Reagenrohr, das in eine Haltevorrichtung eingespannt wird. Hier tauchen auch die Elektroden in Hg-Näpfchen. Um Verluste durch verspritzen zu vermeiden, wird in die Oeffnung des Elektrolysengefässes ein lose schliessender Kühler mit seitwärts geneigtem Schnabel aufgesetzt. Als Stromquelle dienen 2 Akkumulatoren, in deren Stromkreis 1. ein Widerstand, 2. ein Stromwender und 3. ein Voltmeter eingeschaltet ist.

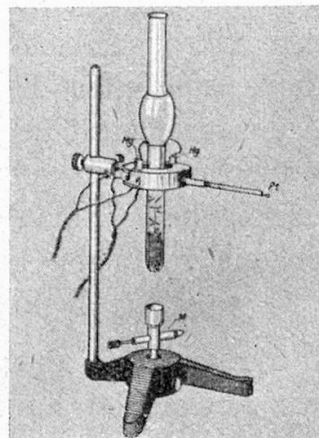


Fig. 7.

Vor der Analyse wird die Pt-Kathode, gleichgültig ob sie mit Cu schon beladen ist oder nicht, der Reihe nach in konzentrierte HNO_3 ,

¹⁰⁾ A. *Krogh*: Die Mikroluftanalyse und ihre Anwendung, Handb. d. Biochem. Arbeitsmethoden von Abderhalden, 8, 495, 1915.

dann in Wasser, dann in Alkohol und schliesslich in reinen Aether getaucht und hoch über den Flammengasen des Bunsenbrenners getrocknet. Das Elektrolysen-Gefäss und der Kühler werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser abgespült.

Die Elektrolyse erfolgt in salpeter oder schwefelsaurer Lösung. Die Flüssigkeit soll die Höhe von ca. 35 bis 40 mm erreichen. Dann führt man die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Gefäss ein und bringt die Enden in die entsprechenden Hg-Näpfcchen. Nun wird der mit kaltem Wasser gefüllte Kühler so aufgesetzt, dass er mit der Spitze die Wandung des Gefässes berührt. Durch Regulieren des Widerstandes bringt man die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit kleiner Mikroflamme zu heizen. In 10 bis 20 Minuten kann man sicher sein, dass auch die letzten Cu-Spuren auf der Elektrode aufgeladen sind.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäss, während der Strom kreist, in kaltes Wasser. Nach dem Abkühlen entfernt man den Kühler, ergreift mit der einen Hand die Anode, mit der andern die Kathode, zieht erst die Anode, dann die Kathode heraus unter Vermeidung jeglicher Berührung des Glases.

Die mit Cu beladene Kathode taucht man zuerst in destilliertes Wasser, dann in Alkohol und schliesslich in Aether und trocknet sie wieder hoch über den Flammengasen des Brenners. Nach erfolgter Abkühlung wird sie dann gewogen.

4. Einige spezielle Mikromethoden für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel.

Für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel eignen sich die bereits erörterten Methoden nicht ohne weiteres. Wir finden aber geeignete Fett-, Zucker-, Eiweiss- und Trockensubstanzbestimmungen in der mikrochemischen Literatur vor. Wie vorauszusehen ist, entsprechen diese speziellen Methoden nur ganz bestimmten Fällen und nicht den Anforderungen, die wir an sie stellen müssen. Für uns wird es daher wünschenswert sein, die in Betracht fallenden Methoden kritisch zu durchgehen. Es hat sich gezeigt, dass auch hier den Prinzipien der Makrochemie zu folgen ist.

a) Mikrofettbestimmung.

Eine der ausgezeichnetsten Makro-Fettbestimmungsmethoden die wir kennen ist diejenige von Gottlieb Röse. Bekanntlich werden für die Ausführung der Analyse 10 cm³ Milch verwendet, die durch konz. NH₃ aufzuschliessen sind. Nachher folgt die Extraktion mit Aether und Petrolaether.

Durch Untersuchungen am Futtersaft der Biene kam ich in die Lage, diese Fettbestimmung auf mikrochemische Verhältnisse auszubauen. Die Bang'sche Methode hatte ich bereits früher schon versucht, ohne

zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Es gelingt nicht, einen Blindversuch mit richtigen Werten zu erhalten. Eine originelle Mikrofettbestimmungsmethode schlagen *Heckscher* und *Bing*¹¹⁾ vor. Sie behandeln die Substanz mit einer Extraktionsflüssigkeit, wie z. B. Aether, verjagen dieselbe aus dem Extrakt wieder, lösen den Rückstand in Alkohol und versetzen mit BaCl_2 . Der erhaltene Niederschlag wird dann gegen eine Standardsuspension, die aus einer Aufschwemmung von Kaolin in Gelatine besteht, verglichen. Diese Fettbestimmung verlangt aber ein eigenes Nephelometer, das mir aber nicht zur Verfügung stand.

Die einfache Apparatur der Mikromethode nach Röse besteht in einer 16 cm langen graduierten Röhre, wie sie durch die Zeichnung dargestellt ist (Fig. 8).

Arbeitsweise. 1 bis 2 Tropfen Milch werden aus einer in $\frac{1}{1000}$ cm³ geteilten Pipette von $\frac{1}{10}$ cm³ Inhalt in das Fettbestimmungsröhrchen genau abgemessen, $\frac{1}{10}$ cm³ konz. NH_3 zugefügt und gut geschüttelt. Dann gibt man 0,5 cm³ Alkohol (95%) hinzu und schüttelt wieder. Zu dieser Mischung werden 1,5 cm³ Aether abpipetiert, der Stopfen auf das Röhrchen gesetzt und tüchtig geschüttelt. Nach einigen Minuten fügt man noch 1,5 cm³ Petrolaether hinzu und mischt das Ganze. Nun lässt man 2 Stunden stehen.

Unterdessen wiegt man ein kleines Becherglas von 5 cm³ Inhalt auf der Mikrowage ein, gibt in dieses 2,5 cm³ der überstehenden Aetherschicht vom Fettbestimmungsrohr und lässt den Aether verdunsten. Ist dies geschehen, trocknet man den Rückstand eine viertel Stunde bei 100° C. und kann nach einer weiteren viertel Stunde wieder gewogen werden.

b) *Mikrostickstoffbestimmung nach J. Bang, mit besonderer Berücksichtigung der Milch.*

Bang und Pregl haben die Mikrostickstoffbestimmung in ausgezeichneter Weise durchgearbeitet. Besonders die Bang'sche Methode hat mir in der Praxis gute Dienste geleistet. Vergleichende Untersuchungen der Mikromethoden einerseits und der Makromethoden andererseits, ergaben übereinstimmende Resultate. Ist die Apparatur richtig instand gestellt, ist eine Analyse, inbegriffen die Aufschliessung, Destillation und Titration in einer halben Stunde erledigt.

Der Apparat ist aus der Abbildung (Fig. 9) ersichtlich.

Nasse Veraschung. 1 bis 2 Tropfen Milch werden in einen 50 cm³ Kjeldhalkolben genau abgemessen. Dazu fügt man 1 cm³ konz. H_2SO_4 und 1 cm³ 30% (Vol.) H_2O_2 . Auf mittelgrosser Flamme wird nun erhitzt bis die Lösung klar bleibt, was meistens schon nach 1—2 Minuten der Fall ist.



Fig. 8.*)

¹¹⁾ *J. Bing* und *H. Heckscher*, *Biochem. Ztschr.*, **149**, 79, 1924.

*) Die Apparate werden von der Firma *Carl Kirchner*, Freiestrasse, Bern, geliefert.

Destillation. Zur veraschten Lösung gibt man noch 2 cm³ Wasser und kühlt vollständig ab. Nachher schliesst man den Kolben dem Apparat an.

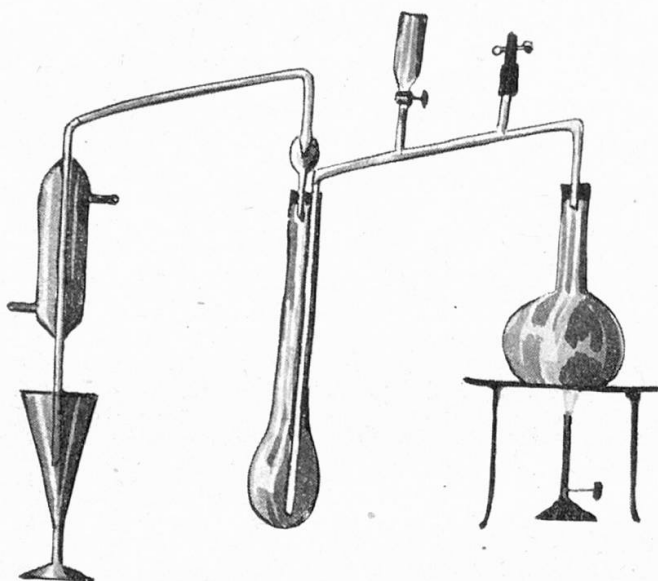


Fig. 9.*)

Als Vorlage verwendet man 5 cm³ $\frac{n}{200}$ Schwefelsäure. Dann gibt man durch das Trichterchen vorsichtig 4 cm³ konz. NaOH. Jetzt beginnt man mit dem Kochen des Wassers und jagt mit möglichst grosser Flamme den Dampf durch den Apparat. (Achtung auf die Vorlage.) Den Dampf lässt man 2 Minuten durchströmen. Nun senkt man die Vorlage und spült das Rohr mit Wasser nach. Nach einer weiteren halben Minute wird der Dampf abgestellt.

Titration. Zu der Vorlage gibt man 2 cm³ 5% KJ-Lösung und 2 Tropfen einer 4% KJO₃-Lösung und lässt 5 Minuten stehen. Nach dieser Zeit fügt man 3 Tropfen einer 1% Stärkelösung hinzu und titriert mit $\frac{n}{20}$ Thiosulfatlösung zurück.

Berechnung. Die Differenz der vorgelegten Säuremenge und der verbrauchten Thiosulfatlösung mit 0,07 multipliziert entspricht dem N-Gehalt in mg. Natürlich muss der Blindversuch berücksichtigt werden.

c) Mikrophosphorsäurebestimmung.

Eine der bestfundamentierten Methoden der Nephelometrie ist die Bestimmung der Phosphorsäure. Die Prinzipien sind bereits schon erwähnt und es würde sich noch darum handeln, den Gang der Analyse zu verfolgen.

Der Apparat wird von der Firma Fr. Schmidt & Haensch, Berlin S, geliefert.

Vor der Analyse ist zu prüfen, ob bei einer gegebenen Beleuchtung beide Gesichtsfelder im Fernrohr dieselbe Helligkeit aufweisen. Zu diesem Zwecke füllt man die beiden Glaszylinder mit optisch leerem Wasser, stellt sie in den Apparat und sucht die Stellung, bei der beide Felder gleich beleuchtet sind. Auch durch Auswechseln der Glaszylinder soll keine Veränderung in den Helligkeitwerten zu konstatieren sein.

Arbeitsweise. 2 cm³ der zu untersuchenden Lösung werden mit 2 cm³ Reagens versetzt. Hierauf gibt man 14 cm³ n HCL zu und füllt mit Wasser zu 25 cm³ auf. Die so erhaltene Trübung wird im Apparat mit der auf dieselbe Weise erhaltenen Standardtrübung verglichen. Alle hiezu verwendeten Flüssigkeiten sollen optisch leer sein. Ist man genötigt zu filtrieren, dürfen nur gehärtete Filter verwendet werden.

Reagens. 30,4 g NH_3 -freies MoO_3 und 9,6 g kristallwasserfreies Na_2CO_3 werden in einem Volumen von ca. 200 cm^3 Wasser längere Zeit gekocht bis sich das MoO_3 zum grössten Teil gelöst hat. Die Lösung wird filtriert und warm (zur Vertreibung noch eventuell vorhandener CO_2) mit 160 cm^3 konz. HCl (Spez. Gewicht 1,19) versetzt. Dann lässt man die Lösung erkalten.

Zu ihr wird sodann eine Strychninsulfatlösung, die man sich durch Auflösen von 1,6 g reinem Strychninsulfat in 80 cm^3 Wasser bei 90°C . herstellt, gegeben und die Lösung dann mit Wasser auf 1000 cm^3 gebracht.

Die Berechnung gestaltet sich äusserst einfach, nämlich die bekannte Trübung verhält sich zur unbekanntem wie die Konzentration der bekannten Lösung zur Konzentration der unbekanntem.

d) Mikrozuckerbestimmung.

Nachdem ich die Makrozuckerbestimmungsmethoden von Th. v. Fellenberg für die Untersuchung des Honigs für wertvoll erkannt hatte, schien es mir vorteilhaft, eine auf gleicher Basis beruhender Mikrozuckerbestimmung auszuarbeiten¹²⁾. Sie erlaubt neben dem direkt reduzierenden Zucker auch den Rohrzucker und das Dextrin zu bestimmen. Die Ausführung ist die folgende:

10 bis 30 mg Honig werden auf der Mikrowage abgewogen und auf 10 cm^3 mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung verwendet man je 2,5 cm^3 für die Invertzucker-, Rohrzucker- und Dextrinbestimmung.

Für die Invertzuckerbestimmung werden diese 2,5 cm^3 Ausgangslösung auf 20 cm^3 verdünnt und 10 cm^3 dieser Lösung zur Ausführung der Zuckerbestimmung verwendet.

Rohrzuckerbestimmung: Die für die schwache Inversion zu verwendenden 2,5 cm^3 Honiglösung werden in einem 20 cm^3 Messkölbchen auf 5 cm^3 gebracht und $\frac{1}{10}$ cm^3 n HCl zugegeben. Das Ganze wird eine halbe Stunde im kochenden Wasserbad invertiert, auf 15°C . abgekühlt, neutralisiert und auf 20 cm^3 aufgefüllt. Davon werden 10 cm^3 für die Zuckerbestimmung verwendet.

Dextrinbestimmung: 2,5 cm^3 der ursprünglichen Honiglösung werden wieder in einem 20 cm^3 Messkölbchen auf 5 cm^3 mit Wasser verdünnt und 2,5 cm^3 3 n HCl zugefügt. Dann wird $\frac{3}{4}$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt und mit konz. NaOH neutralisiert. Zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers verwendet man 10 cm^3 der bei 15°C . aufgefüllten Lösung.

Die für die Reduktion erforderlichen Lösungen sind folgende:

1. Kupferlösung: 20 g CuSO_4 werden im L. gelöst;

¹²⁾ E. Elser: Beiträge zur quantitativen Honiguntersuchung, Landw. Jahrb. d. Schweiz 1925, 53.

2. Seignettesalzlösung: 70 g Seignettesalz + 10 g Na_2CO_3 + 6 g NaOH im L.;
3. Kochsalzlösung: Zu 1000 cm^3 gesättigter Kochsalzlösung werden 250 cm^3 10% HCl zugefügt.

Die Reduktion der Zucker ist nun folgendermassen auszuführen: 10 cm^3 Kupferlösung und 10 cm^3 Seignettesalzlösung werden mit 10 cm^3 Wasser zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 10 cm^3 Zucker-, resp. Honiglösung hinzu und lässt nochmals aufkochen. Man unterhält nun das Sieden 2 Minuten lang und kühlt dann $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Minuten unter dem fließenden Wasser ab. Jetzt gibt man 5 cm^3 Kochsalzlösung zur reduzierten Lösung und nach dem sie sich geklärt hat, eine Messerspitze NaHCO_3 , so dass ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Dabei ist zu achten, dass die Lösung nicht überschäumt. Nun lässt man eine $\frac{n}{50}$ J-Lösung im Ueberschusse zufließen, d. h. bis die grüne Färbung auftritt und titriert mit einer $\frac{n}{50}$ Thiosulfatlösung auf hellblau zurück. Ein Blindversuch muss auch hier ausgeführt werden.

Da beim Kochen der Lösung ziemlich viel Wasser durch Abdampfen verloren geht, und durch Veränderungen der Konzentration bei solch kleinen Mengen leicht Fehler eintreten könnten, muss dies durch Aufsetzen eines Kühlers verhindert werden.

Zur Berechnung ist folgende Tabelle zu benutzen:

$\frac{\text{cm}^3}{50}$ Jod	Invert-zucker	$\frac{\text{cm}^3}{50}$ Jod	Invert-zucker	$\frac{\text{cm}^3}{50}$ Jod	Invert-zucker	$\frac{\text{cm}^3}{50}$ Jod	Invert-zucker
	mg		mg		mg		mg
0,20	0,40	1,30	1,44	2,40	2,33	3,50	3,42
0,25	0,46	1,35	1,49	2,45	2,38	3,55	3,46
0,30	0,52	1,40	1,53	2,50	2,42	3,60	3,50
0,35	0,56	1,45	1,56	2,55	2,48	3,65	3,55
0,40	0,62	1,50	1,60	2,60	2,53	3,70	3,60
0,45	0,67	1,55	1,63	2,65	2,58	3,75	3,65
0,50	0,73	1,60	1,68	2,70	2,64	3,80	3,70
0,55	0,77	1,65	1,72	2,75	2,69	3,85	3,74
0,60	0,83	1,70	1,76	2,80	2,74	3,90	3,79
0,65	0,87	1,75	1,79	2,85	2,79	3,95	3,84
0,70	0,93	1,80	1,83	2,90	2,85	4,00	3,89
0,75	0,97	1,85	1,88	2,95	2,90	4,05	3,93
0,80	1,01	1,90	1,91	3,00	2,95	4,10	3,97
0,85	1,06	1,95	1,95	3,05	2,99	4,15	4,02
0,90	1,11	2,00	1,99	3,10	3,05	4,20	4,06
0,95	1,15	2,05	2,03	3,15	3,09	4,25	4,10
1,00	1,19	2,10	2,08	3,20	3,14	4,30	4,14
1,05	1,23	2,15	2,11	3,25	3,18	4,35	4,18
1,10	1,29	2,20	2,15	3,30	3,24	4,40	4,23
1,15	1,33	2,25	2,19	3,35	3,28	4,45	4,26
1,20	1,36	2,30	2,25	3,40	3,32	4,50	4,33
1,25	1,41	2,35	2,29	3,45	3,37	4,55	4,36