

# Die Mikrochemie in der Ernährungsforschung.

Von  
G. Gorbach.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie  
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die großen Aufgaben, die der Forschung in der Ernährungswirtschaft heute besonders vordringlich gestellt sind, rechtfertigen es wohl, die Bedeutung der Mikrochemie in dieser Hinsicht hervorzuheben und ihre Möglichkeiten aufzuzeigen, um so mehr, als diese nur zum Teil ausgeschöpft, zum weitaus größeren Teil aber noch brach liegen. Der Verfasser hat sich mit einer Reihe von Mitarbeitern die Ausgestaltung von Mikromethoden der Lebensmittelchemie<sup>1</sup> angelegen sein lassen aus der Erkenntnis heraus, daß diese Fachsparte, die ja Mittelpunkt und Schwergewicht der Ernährungsforschung darstellt, besonders geeignet ist, um den wesentlichen Fortschritt, der im Arbeiten mit kleinen Substanzmengen liegt, für jeden augenscheinlich darzutun. Es mag vielleicht überflüssig erscheinen, über den Wert der Mikrochemie heute noch Worte verlieren zu wollen, nachdem dieser Wissenszweig eine jahrzehntelange Entwicklung hinter sich hat, die durch die Namen *Marggraf*, *Haushofer*, *Behrens*, *Molisch* und besonders durch die Gründer der modernen quantitativen Mikrochemie *Emich* und *Pregl* gekennzeichnet ist. Die Bedeutung der Mikrochemie ist jedem Chemiker klar, wenn es darum geht, mit

---

<sup>1</sup> G. Gorbach, Mikrochem. **12**, 161 (1932); **14**, 256 (1933/34); **18**, 266 (1935); **20**, 254 (1936); **23**, 176 (1937); **31**, 109 (1943); **31**, 116 (1943); **31**, 112 (1943); **31**, 302 (1944); Z. Milchwirtsch.-Forsch. **17**, 190 (1935); Z. Unters. Lebensmittel **77**, 337 (1939); Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940); Chem. Fabrik **14**, 390 (1941); Z. Unters. Lebensmittel **57**, 201 (1944); Fette u. Seifen **47**, 499 (1940); **49**, 553 (1942); **51**, 6 (1944); **51**, 53 (1944); **51**, 93 (1944); **51**, 94 (1944); **51**, 129 (1944); **51**, 171 (1944).

geringen Probemengen das Auslangen zu finden. Hier liegt seit jeher die Domäne der Mikrochemie. Auch die schönen Fortschritte der Biochemie in den letzten Jahrzehnten wären ohne sie kaum möglich gewesen. Schließlich sind auch in der Lebensmittelchemie Mikromethoden seit jeher angewendet worden, da es sich hier in vielen Fällen darum handelt, Spuren von Stoffen festzustellen, die die Qualität der Lebensmittel beeinflussen. Allerdings kann man diese Methoden nur insofern als Mikromethoden bezeichnen, als sie zur Feststellung kleinster Prozentsätze dienen, wobei die Einwaagen vielfach noch in der Größenordnung der makrochemischen liegen.

Überblickt man die Vielzahl der bekanntgewordenen mikrochemischen Arbeitsweisen, so findet man in der Mehrzahl der Fälle immer wieder, daß sie aus einer Zwangslage heraus geschaffen worden sind, um eben Material zu sparen, das nicht in dem Umfange, als es die Makromethode erfordert, vorhanden ist. Es wurden schon von verschiedenen Seiten<sup>2</sup> Wege aufgezeichnet, wie die Mikromethode ihr Ziel, eine allgemein in Forschung und Praxis angewandte Arbeitsmethodik zu sein, erreichen könnte, ohne daß diesen Bemühungen bis jetzt ein entscheidender Erfolg beschieden gewesen wäre. Es sei mir deshalb gestattet, die Gedankengänge mitzuteilen, die beim Ausbau unserer Mikromethodik für die Lebensmittelchemie begleitend waren und die, wie ich glaube, ganz allgemein beim Ausbau mikrochemischer Arbeitsweisen brauchbar sein können.

Die Anwendung mikrochemischer Methoden auf diesem Gebiet ist von vornherein nicht sehr günstig, da die Lebensmittel als Naturprodukte in ihrer Zusammensetzung außerordentlich schwankend und daher der immer wieder verlangte Durchschnitt von Proben schwer erreichbar erscheint. Man könnte annehmen, daß hier die allgemeine Anwendung von Mikromethoden von vornherein scheitern müßte. Dies ist aber bei entsprechender Ausgestaltung der Arbeitsmethoden — denn um die handelt es sich ja im wesentlichen — nicht der Fall. Unsere Erfahrungen haben gezeigt, daß die Mikrochemie gerade auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie nicht nur durch ihre Material- und Reagenzienersparnis, sondern ganz besonders durch die Einsparung von viel Zeit, die ja bei den leicht verderblichen Lebensmitteln eine große Rolle spielt, für dieses Gebiet besonders geeignet erscheint. Die Vorteile und darunter besonders der Zeitgewinn nimmt jedoch mit Herabsetzung der Einwaage außerordentlich rasch, ich möchte sagen im Quadrat hierzu zu, so daß eigentlich die Hauptaufgabe darin besteht, die Einwaage an die Arbeitsmethodik anzupassen und diese wiederum so zu gestalten, daß ihre Höhe möglichst klein sein kann. Die darauf gerichteten Bestrebungen haben zwangs-

---

<sup>2</sup> C. I. van Nieuwenburg, Wann und wo Mikrochemie? Mikrochem. **21**, 184 (1937).

läufig zur Verwendung kleiner und kleinster Gefäße geführt, weil sie der Eigengesetzlichkeit der Mikrochemie voll entsprechen und die Ausschöpfung aller Vorzüge bis zur letzten Konsequenz ermöglichen. Wir könnten deshalb unsere Arbeitsrichtung auch als Mikrochemie kleiner und kleinster Gefäße bezeichnen (Abb. 1).

Damit setzten wie jene Richtung konsequent fort, die durch Hofrat *Emich*<sup>3</sup> an unserer Hochschule heimisch geworden ist und die, wie wir zeigen können, in ihren Auswirkungen für die Laboratoriumspraxis nicht



Abb. 1. Musterschau unserer Mikrogefäße.

in dem Maße geschätzt ist, als sie es verdient. Wir haben uns aber auch die Gedankengänge der *Pregl*schen Schule<sup>4</sup> zunutze gemacht, die darin liegen, daß ein ganzes Stoffgebiet, nämlich die Bestimmung der Elementarbestandteile organischer Verbindungen, mit einer einheitlichen Methodik bearbeitet werden kann.

Auf diesem Grundstock aufbauend, haben wir uns zunächst einmal überlegt, welche Idealforderungen an die analytische Chemie und hier an einen wichtigsten Zweig, die quantitative Chemie zu stellen sind. In den Vordergrund unserer Bemühungen setzten wir die leichte Erlernbarkeit der Methodik, da gerade die Schwierigkeiten bei der Durchführung mancher mikrochemischer Methoden davon abhalten, sich ihrer zu be-

<sup>3</sup> *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. München. 1926. Mikrochemisches Praktikum. München. 1924.

<sup>4</sup> *Pregl-Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin. 1935.

dienen. Diese Methoden sollten daher so beschaffen sein, daß sie in den Händen des durchschnittlich begabten Chemikers und der heute vielfach in Verwendung stehenden weniger gebildeten chemischen Hilfskräfte unabhängig von Stimmungen und Gefühlen für die Praxis brauchbare Ergebnisse liefern. Als zweite Forderung stellten wir auf, daß sie möglichst wenig Arbeit und vor allem Zeit beanspruchen, also einen hohen Grad an Leistungsfähigkeit bei praktisch genügender Genauigkeit aufweisen sollten. Prüfen wir daraufhin die verbreiteten Makromethoden, so werden wir finden, daß sie oft weit entfernt von diesen Anforderungen sind. Wenn die Mikrochemie diesen nachzukommen vermag, so ist sie sicher geeignet, an die Stelle der Makrochemie zu treten, da sie ja zudem noch die Materialersparnis und anderes aus dem Wesen der Mikrochemie Hervorgehendes bietet.

Bisher waren solche Gedankengänge meiner Ansicht nach noch recht wenig wirksam, obwohl gerade die Beliebtheit der qualitativen Mikromethoden die Richtigkeit unserer Auffassungen augenscheinlich aufzeigt. So bedarf es heute keiner Überredungskunst mehr, qualitative Mikro-nachweise in Laboratorien einzuführen. Wie einfach ist doch der Nachweis von Substanzen unter dem Mikroskop. Es ist kein bloßer Zufall, daß die Geschichte der qualitativen Mikrochemie bereits in das 18. Jahrhundert zurückgreift und daß dieses leistungsfähige Instrument seither vielseitig, nicht nur durch Chemiker wie *Behrens*,<sup>5</sup> sondern auch durch Mineralogen und Botaniker zu mikrochemischen Untersuchungen herangezogen worden ist. Ein Standardwerk auf diesem Gebiete hat *Molisch* durch sein bekanntes Buch „Die Mikrochemie der Pflanze“ vor mehr als drei Jahrzehnten geschaffen.<sup>6</sup> Auch das Betätigungsfeld *Emichs* lag zunächst überwiegend bei der mikroskopischen Mikroanalyse, die er zu hoher Vollendung brachte. Bei einfachster Arbeitstechnik betragen die Materialeinsparungen und die Empfindlichkeitssteigerungen schon unter Heranziehung schwacher Vergrößerungen mehrere Dekaden der Makrochemie, beispielsweise sind mit der von *Emich* verwendeten Lackmusseide noch  $3 \times 10^{-10}$  g, das sind  $3 \times 10$  Millionstel mg Natriumhydroxyd oder  $5 \times 10^{-10}$  g bzw.  $5 \times 10$  Millionstel mg Salzsäure nachweisbar. Solche Grenzleistungen sind mit den einfachsten Mitteln erzielt worden. Wie nützlich die Anwendung des Mikroskops in Verbindung mit einem Heitzisch für Überprüfung von Schmelzpunkten und damit zur Erkennung einer erstaunlich großen Anzahl sonst schwer unterscheidbarer organischer Heilmittel und Drogen ist, haben *Kofler* und seine Schule<sup>7</sup> gezeigt. Ferner

---

<sup>5</sup> *H. Behrens*, Mikrochemische Analyse. Hamburg und Leipzig. 1895.

<sup>6</sup> *H. Molisch*, Mikrochemie der Pflanze. Jena. 1913.

<sup>7</sup> *L. Kofler*, Mikrochemische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Die Chemie, Beihefte 46. Berlin. 1942.

sei in diesem Zusammenhang auf die elegante Arbeitsweise des von *Feigl* und Mitarbeitern<sup>8</sup> in die Mikrochemie eingeführten Tüpfelns mit organischen Farbreagenzien hingewiesen, das ohne jedes weitere Hilfsmittel den Nachweis vieler organischer und anorganischer Stoffe im Tropfen bis etwa zu  $10^{-7}$  —  $10^{-8}$  g erlaubt. Schließlich sei mit Beispielen aus meinem eigenen Arbeitsgebiet auf die Einfachheit und Eleganz der emissionsspektroskopischen Untersuchungen hingewiesen, wobei es uns gelang, eine Methode zum Nachweis der Mineralbestandteile des Honigs und schließlich auch eine Methode zur Unterscheidung von Honigtauhonig (gemeinlich Waldhonig), Blütenhonig und Mischhonig aufzufinden.<sup>9</sup> Die Methode erfordert auf Grund der von *Scheibe* angegebenen Versuchsanordnung nur einen Tropfen, etwa 100 mg Honig. Es ist möglich, mit Hilfe einer einzigen Aufnahme, die samt der Entwicklung nur einige Minuten dauert, nahezu sämtliche Elemente bis auf die geringsten Spuren festzustellen. Der Mineralstoffgehalt des Honigs beträgt dabei nur 0,2 bis 0,4%, d. h. also, bei 100 mg nur 0,2 bis 0,4 mg. Von dieser winzigen Menge ausgehend, lassen sich sämtliche Elemente rasch feststellen, im Blütenhonig 8, im Honigtauhonig bis zu 25, darunter sehr interessante wie Wolfram, Vanadin, Molybdän, Silber und das zu den Platinmetallen zählende Palladium. Die Mengen betragen zum Teil nur 0,0001%. Durch Ausphotometrieren der Spektrallinien kann man 10 Metalle auch mengenmäßig bestimmen, auch dies dauert nur wenige Minuten.

Während also die qualitative Mikrochemie keine besonderen Schwierigkeiten bietet, erfordert die quantitative Mikrochemie ein bedeutend höheres Maß an Schulung und Einfühlungsfähigkeit. Es ist dies zusammen mit dem beim analytischen Chemiker immer wieder festgestellten Konservativismus einer der Hauptgründe, daß die quantitative Mikrochemie nicht die erwünschte Verbreitung gefunden hat. Für sie gilt auch ganz besonders die Forderung, daß die Mikrochemie gleichzeitig mit der noch heute geltenden Makrochemie an den Hochschulen gelehrt werden sollte, damit von vornherein die Furcht vor der Anwendung mikrochemischer Arbeitsweisen schwindet und nicht nur in knapp gehaltenen Kursen, die meist nur von einem kleinen Prozentsatz besucht werden. So kommt es, daß Mikrochemie zu einer Spezialwissenschaft wird, die nur einige wenige beherrschen. Es sei nun im folgenden dargestellt, wie es uns gelang, die Hauptschwierigkeiten zu überwinden, die heute noch der allgemeinen Anwendung entgegenstehen.

Es ließ sich zunächst einmal nicht vermeiden, daß von der Gepflogen-

---

<sup>8</sup> *Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreagenzien II. Aufl. Leipzig. 1935.

<sup>9</sup> *G. Gorbach* und Mitarbeiter, Z. Unters. Lebensmittel 77, 337 (1939); Forschungsdienst 11, 222 (1941).

heit Abstand genommen wurde, nur solche Methoden als Mikromethoden zu bezeichnen, die etwa mit einigen Milligramm durchführbar sind, wie dies verschiedentlich in Anlehnung an die *Preglsche* Elementaranalyse vorgeschlagen wurde. Der Ausdruck Mikrochemie ist reichlich unglücklich gewählt, denn er mag die Vorstellung erwecken, daß es sich dabei um etwas Besonderes handelt. In Wirklichkeit umfaßt dieser Wissenszweig nichts anderes als eine kleinen und kleinsten Substanzmengen angepaßte Arbeitsmethodik, wobei die Grundlagen in keiner Weise geändert sind. Hier wie dort ist für die Brauchbarkeit einer Reaktion ihre Leistungsfähigkeit maßgeblich, die seit *Feigl* mit den Begriffen Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und Grenzverhältnis auch zahlenmäßig erfaßt werden kann. Hier wie dort spielt die Eindeutigkeit einer Reaktion eine bedeutende Rolle, d. h. wie weit sie durch andere beigemischte Stoffe beeinflusst wird. Nur die Arbeitstechnik ist wesentlich verschieden und mit dieser geht auch die Möglichkeit des Herabsetzens der Substanz konform. So haben wir die Arbeitstechnik so geschaffen, daß etwa mit Einwaagen von 5 bis 200 mg in fast allen Fällen der Untersuchung das Auslangen gefunden wird. Wir haben festgestellt, daß es für jede Methodik in diesem Bereich eine optimale Einwaage gibt, die, soll die Durchführung der Methode nicht erschwert werden, keinesfalls unter-, wegen des gebotenen Zeitgewinnes aber auch nicht überschritten werden darf. Die obgenannten Einwaagengrenzen sind in erster Linie durch die Waage gegeben, deren Leistungsfähigkeit im Gegensatz zum Mikroskop recht bescheiden ist und nicht mehr mit der Entwicklung der Methodik Schritt zu halten vermag.

Als *Emich* dazu übergang, die quantitative Mikroanalyse auszubauen, erkannte er sofort, daß hierfür, soll die Genauigkeit nicht leiden, für die Verkleinerung der Substanzmengen auch entsprechend empfindliche Waagen vorhanden sein müssen. Er benützte zunächst die im Jahre 1902 von *Nernst*<sup>10</sup> angegebene, von ihm modifizierte Quarzfadenwaage, die bei einer Belastbarkeit von wenigen Zehntelgramm eine Wägegenauigkeit von etwa einem Tausendstel Milligramm aufwies. Entsprechend dieser geringen Belastbarkeit verwendete *Emich* kleine Tiegeln und andere Taragefäße. Die Methodik war dadurch sehr beschränkt. Auch andere hochempfindliche Waagen hatten den Nachteil der geringen Belastbarkeit. Eine Spitzenleistung stellt in dieser Hinsicht heute noch die von *Hans Petterson* im Jahre 1912 konstruierte Waage dar, die ein Viermillionstel Milligramm anzeigte. Solche Vakuumwaagen, wie auch die von *Emich* geschaffene elektromagnetische Waage sind für den täglichen Gebrauch viel zu kompliziert in der Handhabung und kommen nur für Spezial-

---

<sup>10</sup> Vgl. hierzu *G. Gorbach*, Die Mikrowaage. Sammelreferat in *Mikrochem.* **20**, 254 (1936).

untersuchungen in Frage. Beispielsweise hat ein Schüler *Emichs, Wiesenberg*<sup>11</sup> mittels der zuletzt genannten, besonders empfindlich gestalteten Waage auf elektrolytischem Wege den Kupfergehalt der „Goldschrift“ auf Zigaretten bestimmen können. Die Einwaage betrug bei solchen Analysen einige wenige Gamma. Es ist das bleibende Verdienst *Fritz Pregls*, die großen Vorteile der Probierwaage für Edelmetalle für die quantitative Mikroanalyse anerkannt zu haben, die unter dem Namen *Kuhlmann-Waagen* oder mikrochemische Waagen bekannt sind. Neben einer Wägegenauigkeit von etwa  $\pm 3$  Tausendstel Milligramm lassen sich diese kurzarmigen und daher schnell schwingenden Waagen bis zu 20 g auf jeder Seite belasten. Damit war der Weg für den Ausbau einer quantitativen Mikroanalyse geöffnet. Leider hat die große Belastungsmöglichkeit der Waage dazu geführt, in der Mikroanalyse weit größere Gefäße als unbedingt erforderlich, zu verwenden. Man vergaß, daß dadurch eine Reihe von großen Wägefehlern entstehen. Bei der *Preglschen* Elementaranalyse bestand hierfür eine dringende Notwendigkeit, da die Gefäße mit den Absorptionsmitteln für die bei der Verbrennung der Probesubstanz entstehende Kohlensäure und Wasser ein gewisses Volumen haben müssen, um mit Sicherheit diese beiden Verbrennungsprodukte zurückzuhalten. Ich muß hier sagen „leider“, denn neben der Schwierigkeit, organische Substanzen restlos in die absorbierbaren Endverbrennungsprodukte überzuführen, sind die meisten Fehlerquellen auf die Wägefehler, bewirkt durch das hohe Gewicht und die große Oberfläche der Absorptionsgefäße, d. h. auf das Mißverhältnis zwischen Tara und gewogener Substanz zurückzuführen. Die Mikroelementaranalyse gehört dadurch leider nicht zu den mühelos durchführbaren Methoden, selbst geübte Analytiker bringen es nicht höher als auf etwa 7 bis 8 Analysen täglich und dies nur unter Aufbietung von viel Nervenkraft.

Eine der Hauptursachen, weshalb die Mikroanalyse noch immer nicht die Methodik der täglichen Laboratoriumsarbeit schlechthin darstellt, liegt demnach in der Unvollkommenheit der Waage, die noch viel zu viel Mühe und Zeit beansprucht. Aus dieser Erkenntnis heraus haben wir uns besonders um die Abkürzung und Vereinfachung des Wägeverfahrens und um die weitgehende Eliminierung der Wägefehler bemüht. So verwenden wir grundsätzlich nur kleinste, der Einwaage angepaßte Gefäße, die durch die Wahl des Materials, dünnes Glas oder Aluminium, außerordentlich leicht gehalten sind. Außerdem wird nach einem Vorschlag *Emichs* auf der Gewichtsseite grundsätzlich dasselbe Gefäß, das leichter als alle in Verwendung stehenden ist, verwendet. Die Wägung vereinfacht

---

<sup>11</sup> *E. Wiesenberg*, Mikrochem. 10, 10 (1931). — *H. J. Brenneis*, Mikrochem. 9, 385 (1931).

sich dadurch außerordentlich und besteht vielfach nur in der Verschiebung des Reiters und im Ablesen der Zeigerausschläge. Sowohl die gefährlichen Auftriebsfehler, wie Fehler durch mangelnde Temperaturkonstanz und Inkonzanz der Wasserhaut fallen damit fort. Bei kleinen Einwaagen benützen wir außerdem sehr leicht gehaltene Einwägebefehle wie Glasösen und Schlingösen, die sich bei einem Eigengewicht von nur 10 bis 20 mg bei Einwaagen bis zu 40 mg für wäßrige bis zähflüssige, aber auch pastenartige Proben bestens bewährt haben. Neben der Öse benützen wir für feste Proben Löffelchen und Schälchen mit einem Gewicht von 40 mg bzw. 80 bis 100 mg, die bis zum Doppelten ihres Eigengewichtes an Probe fassen. Durch die Größe dieser Einwägebefehle ist die Größe der Einwaage von vornherein gegeben, so daß das lästige und zeitraubende Dosieren wegfällt. Auch darin liegt ein großer Zeitgewinn. Es ist klar, daß damit die Leistungsfähigkeit der Waage, die mit der Abnahme der Last zunimmt, bis nahe an die Empfindlichkeit der unbelasteten Waage herangeführt wird. Die Einwägebefehle geben uns auch die Möglichkeit, Waagen zu verwenden, die bisher wegen ihrer geringen Tragkraft nur beschränkt ausgenützt werden konnten und die sich durch eine besonders rasche und einfache Wägetechnik auszeichnen. So haben wir die Torsionsfederwaagen der Fa. Hartmann und Braun und die durch ihre Stoßunempfindlichkeit für Fabriklaboratorien besonders geeignete Torsionswaage nach *Loebe* und *Kühn* einer allgemeinen Anwendbarkeit zugeführt. Auch die von *Donau* aus der *Nernst*-Waage entwickelte *Nernst-Donau*-Waage läßt sich hier mit besonderem Vorteil anwenden, bei der Gewichte mit hoher Genauigkeit einfach aus dem Ausschlag abzulesen sind. In Verbindung mit einer Spiegelablesung gelingt es nach unseren Versuchen sogar, die Wägegenauigkeit, ohne die Handhabung der Waage zu verschlechtern, bis auf  $\frac{2}{10000}$  mg zu verbessern. Die Torsionswaagen sind durch eine erstaunliche Temperaturunabhängigkeit ausgezeichnet, so daß sie keiner besonderen Aufstellung bedürfen und sogar am Laboratoriumstisch aufgestellt werden können. Solcherart gelang es uns, die Sisyphusarbeit der Wägung in eine vergnüglichere Tätigkeit umzuwandeln.

Neben der Waage spielen die Meßgeräte zum Abmessen von Flüssigkeiten eine wichtige Rolle, es sind dies im wesentlichen die Bürette, die Pipette und der Meßkolben, die den kleinen Einwaagen entsprechend verfeinert werden müssen. Bei stark verdünnten Flüssigkeiten, was in der Lebensmittelchemie beispielsweise für das Trinkwasser zutrifft, können diese Geräte die Waage ersetzen, indem man die Proben einfach abmißt.

Zur quantitativen Erfassung kleiner und kleinster Substanzmengen mittels der Maßanalyse kann man zwei verschiedene Wege gehen. Man kann entweder mit verdünnten Maßlösungen oder aber mit verfeinerten



Büretten arbeiten. Seit *Pregl* ist es üblich, beide Wege zu beschreiten, man arbeitet mit etwa um eine Zehnerpotenz verfeinerten Büretten und um eine weitere Zehnerpotenz verdünnten Maßlösungen. Es werden daher statt der allgemein üblichen  $\frac{1}{10}$  normalen Lösungen  $\frac{1}{50}$  bis  $\frac{1}{100}$  normale verwendet. Wegen der größeren Reaktionsträgheit verdünnter Maßlösungen, die ganz besonders bei alkoholischen ins Gewicht fällt, der damit verbundenen Unschärfe des Indikatorumschlages, die die

Durchführung der Analyse erschweren und zeitlich verlängern und schließlich auch wegen der geringen Haltbarkeit verwenden wir die üblichen  $\frac{1}{10}$  normalen Lösungen, haben uns jedoch für eine um etwa zwei Zehnerpotenzen verfeinerte Mikrobürette entschieden. Solche Geräte

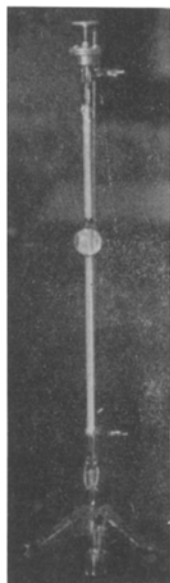


Abb. 2. Membran-Mikrobürette.

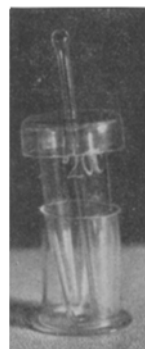


Abb. 3. Spitzröhrchen mit Deckel, Rührstab und Haltering.

sind schon seit langem bekannt. Es handelt sich zumeist um Kapillarbüretten, bei denen also die Verfeinerung der Messung durch die Verengung des Innenlumens erzielt wird. Es würde hier zu weit führen, auf die mannigfaltigen Konstruktionen einzugehen. Nach Versuchen mit verschiedenen Einrichtungen, die hauptsächlich wegen ihrer umständlichen Bedienungsweise für den täglichen Laboratoriumsgebrauch ausscheiden, haben wir selbst eine Kapillarbürette konstruiert, die als Dosierprinzip eine Membranpumpe besitzt (Abb. 2). Die Bürette faßt einen Inhalt von  $200 \mu\text{l}$  und läßt nach der von uns geübten Titrationsart noch mit einiger Sicherheit bis auf ein Zehntel  $\mu\text{l}$  (ein Zehntausendstel ml) titrieren. Die Bürette zeigt, wenn nicht allzu rasch titriert wird, merkwürdigerweise kaum einen Nachlauffehler. Sie ist, um Temperatureinflüsse auszuschalten, mit einem Vakuummantel versehen.

Nachdem wir mit den allgemein in der Makrochemie üblichen Konzentrationen arbeiten, konnten wir vielfach international vereinheitlichte Makromethoden ohne prinzipielle Änderung in den Mikromaßstab übertragen. Diese Möglichkeit ist nicht zu unterschätzen, wenn man bedenkt, wieviel Mühe und Sorgfalt und schließlich welchen Aufwand an Kosten die Vereinheitlichung von Methoden verursacht, ohne die in der modernen Wirtschaft nicht das Auslangen gefunden werden kann. Besonders wertvoll erwies sich dabei die Möglichkeit, bei der Titration die bereits aus wägetechnischen Gründen geforderten kleinen Gefäße zu verwenden, da das Volumen der vorgelegten Probe und der Maßlösung nach Beendigung der Titration wenig mehr als 1 bis 3 ml beträgt. Bei der Maßanalyse haben wir das erste Mal unsere Spitzröhrchen mit dem flachen Boden verwendet, die sich so viel-

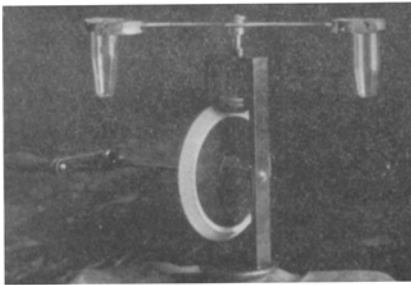


Abb. 4. Neue Mikrozentrifuge mit auswechselbaren Ringen für Spitzröhrchen.<sup>12</sup>



Abb. 5. Zeitgewinn durch Mikrofiltration, links Mikrofiltrierpipette und Filterglocke, rechts bekannte Makrofiltrationsgeräte.

seitig brauchbar erwiesen haben und unsere mikrochemische Einrichtung wesentlich vereinfachen halfen. Durch ihre unten verjüngte Form sind sie sowohl für kleine wie große Flüssigkeitsmengen, für das Arbeiten mit Tropfen ebenso wie für mehrere ml geeignet (Abb. 3). Wir haben generell nur zwei Ausführungen in Gebrauch, eine kleine für etwa 3 ml und eine größere für etwa 6 ml. Aus dünnem Glas erzeugt, wiegen sie zirka 2 bis 4 g.

Sie haben sich unter anderem auch als Fällungsgefäße bei der von uns wegen des großen Zeitgewinnes ausschließlich verwendeten, von *Emich* erstmalig in die Mikrochemie eingeführten Filterstäbchenmethode bewährt. Der Niederschlag kann durch Einhängen des Spitzröhrchens in die Zentrifuge abzentrifugiert werden (Abb. 4). Er sammelt sich in der Spitze, während die klare Flüssigkeit mit dem Papier-, Asbest- oder im Handel

<sup>12</sup> Unveröffentlicht.

erhältlichen Glas- und Porzellanfilterstäbchen abgesaugt wird (Abb. 5). Durch die Art der von uns geübten Filtrationstechnik mit Filtrierpipette oder Filtrierglocke ist es möglich, oft innerhalb weniger Sekunden eine Filtration durchzuführen. Verluste an Niederschlag werden weitgehend vermieden, da das Auswaschen auf kleinstem Raum mit einem Minimum an Waschflüssigkeit möglich ist.

Diese Beispiele aus der täglichen Tätigkeit des analytischen Chemikers mögen genügen, um zu zeigen, wie wir von der apparativen Seite her uns bemühen, der Forderung nach höchster Zeit- und Arbeitsökonomie nachzukommen. Nach dem gleichen Grundsatz haben wir auch für alle anderen Arbeitszweige der Lebensmittelchemie von Bekanntem das Geeignete ausgewählt, abgeändert oder neu geschaffen. Dabei haben die Geräte den Vorzug, daß sie möglichst vielseitig verwendbar sind, um das gesamte Instrumentarium hinsichtlich der Stückzahl möglichst klein zu halten und eine weitgehende Typisierung des Mikrogerätes zu erreichen. Von den Geräten sei noch genannt die Auswaschpipette nach *Pregl*, die nach dem gleichen Prinzip gebaute automatische Nullpunktspipette der Fa. *Haack*, die Mikrofiltrierpipette, Mikrofiltrierglocke, der Storchenschnabel zum Ausschütteln von Flüssigkeiten, der Mikrorückflußkühler, Mikroextraktor, Mikrovakuummessikator, Mikrowasserbad und andere kleine und kleinste Glasgeräte, die alle der Arbeitserleichterung und Zeitersparnis dienen.

Aber auch hinsichtlich der Genauigkeit hat die von uns gepflegte Arbeitsrichtung die Ansprüche nicht nur erfüllt, sondern übertroffen, nachdem wir zunächst bei verschiedenen Möglichkeiten für ein und dieselbe Bestimmungsart jene ausgewählt oder neu geschaffen haben, die die höchste Leistungsfähigkeit aufwies oder versprach, d. h. bei der die Erfassungsgrenze bei kleinsten Mengen bzw. größten Verdünnungen lag und die auch hinsichtlich der Spezifität den Anforderungen entsprach. So gelang es in jedem Fall, jene Einwaagengrenzen festzulegen, innerhalb welcher die Methode die optimale Leistungsfähigkeit im Hinblick auf Zeit, Arbeit und Genauigkeit aufweist. Daß hierbei die Einwaagengrenzen tunlichst bei kleinen Mengen liegen sollen, habe ich bereits erwähnt, denn damit wird vor allem viel Zeit erspart. Während beispielsweise die Extraktion von Ölsaaten makrochemisch bei Einwaagen von etwa 10 g 12 Stunden, ja sogar 24 Stunden dauert, bis der Fettgehalt erfaßt wird, erfordert die gleiche Operation in unserem Mikroextraktor mit 100 bis 200 mg nur 2 Stunden, also rund nur  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{12}$  der sonst üblichen Zeit; die Werte sind dabei höher, die Extraktion quantitativer, da die kleine Probe mit weit mehr Extraktionsmittel in Berührung kommt als im Soxhletextraktor. Derselbe Gedanke lag schließlich unserem Schnellextraktor zugrunde, bei dem bei 10 mg Einwaage die Extraktion durch Ausspülen der Substanz mit Äther innerhalb weniger Minuten



Abb. 6. Durchschnittsproben durch Zerkleinerung; Mörser, Reibschale und Bloch-Rosetti-Mühle.



Abb. 7. Universalheizkörperstativ.

Tabelle 1. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers. Vergleich zwischen Makro- und Mikrobestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs:

*Makrobestimmung erfordert:*

Wasserprobe von 100 ml,  
30 bis 45 ml n/100-Maßlösungen.

*Mikrobestimmung erfordert:*

Wasserprobe von 10 ml,  
bis 0,4 ml n/10-Maßlösungen.

*Vergleich einiger Analysenwerte:*

Lfd. Nr.	Probenbezeichnung	Kaliumpermanganatverbrauch in mg $\text{KMnO}_4$ /Liter								
		Makrobestimmung				Mikrobestimmung				
		a	b	c	m	m	a	b	c	
1	Gebirgsbachwasser, Kaltbachgraben, Bruck/Mur . . . . . uf	2,8	3,2	3,0	3,0	2,9	2,7	2,8	3,3	
2	Brunnenwasser, Graz, IV. Bezirk . . . . . uf	4,3	4,4	4,2	4,3	3,9	4,4	3,6	3,7	
3	Brunnenwasser, Graz, St. Leonhard . . . . . uf	5,1	5,2	5,0	5,1	5,1	5,1	5,1	5,3	
4	Leitungswasser, Städt. Wasserwerke Graz . uf	5,0	5,0	4,8	4,9	4,8	5,0	4,9	4,6	
5	Seewasser, Thaler See bei Graz . . . . . f	14,5	14,9	14,8	14,7	14,2	14,2	14,4	14,0	
6	Abwasser, Sparbersbach bei Graz . . . . . f	26,5	27,5		27,0	27,5	27,0	27,9	27,5	

m = Mittelwert

uf = unfiltriert

f = filtriert

quantitativ ist. Wie wichtig die Genauigkeit solcher Bestimmungen ist, wird dann verständlich, wenn man bedenkt, daß Ölsaaten nach dem Fettwert gekauft und verkauft werden und man mit nur 0,1% mehr

Tabelle 2. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers. Vergleich zwischen Makro- und Mikrobestimmung der Carbonathärte.

*Makrobestimmung erfordert:*

Wasserprobe von 100 ml.

*Mikrobestimmung erfordert:*Wasserprobe von 2 ml, daher: nur  $\frac{1}{50}$  der für die Makrobestimmung erforderlichen Menge an n/10-Salzsäure.*Vergleich einiger Analysenwerte:*

Laufende Nr.	Probenbezeichnung	Deutsche Carbonathärte	
		mikro	makro
1	Bachwasser, Innsbruck	6,0	5,9
		6,0	5,7
		6,0	5,9
		i. M. 6,0	5,8
2	Leitungswasser, Graz	11,2	11,1
		11,1	11,1
		11,2	11,0
		i. M. 11,2	11,1
3	Brunnenwasser, Graz-St. Peter	7,7	7,6
		7,7	7,6
		7,7	7,6
		i. M. 7,7	7,6
4	Brunnenwasser, Graz-Göstung	12,3	12,3
		12,3	12,4
		12,3	12,3
		i. M. 12,3	12,3
5	Leitungswasser, Bruck/Mur	9,4	9,5
		9,5	9,5
		9,4	9,5
		i. M. 9,4	9,5

festgestelltem Fett in der Ölsaart, auf eine Schiffsladung von 5000 Tonnen berechnet, etwa 12.000 Menschen mit der allerdings jetzt sehr bescheidenen Fettration einer Periode beteilten könnte.

Im Schnellextraktor kommt auch ein zweiter Gedanke zum Ausdruck, die Genauigkeit der Analyse durch eine Vielzahl von Parallelproben statt der in der Makrochemie üblichen zwei zu steigern, eine Möglichkeit, die an die Kleinheit unserer Gefäße gebunden ist. Gleichzeitig ist damit die Frage beantwortet, ob die Mikrochemie auch für Durchschnittsanalysen wie im erwähnten Fall der Fettbestimmung in Ölsaaten brauchbar wäre, was ich heute auf Grund unserer Erfahrungen durchaus bejahen kann. Erforderlich ist nur die Möglichkeit einer Zerkleinerung des Materials

Tabelle 3. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers.

Ergebnisse einer Versuchsreihe zur mikrochemischen Bestimmung des Chlorions in jeweils 1 ml Flüssigkeitsvolumen (Testlösungen).

(Mikromethode nach dem Prinzip des Verfahrens nach *Volhard*.)

Bei der Makrobestimmung des Chlorions im Wasser sind mindestens 100 ml desselben erforderlich:

Laufende Nr.	mg Cl'/Liter gefunden	mg Cl'/Liter berechnet	Differenz in %	Stärke der Maß- lösung
1	3,40	3,55	-4,5	n/50
2	7,06	7,09	-0,4	n/50
3	10,63	10,64	-0,1	n/50
4	14,37	14,18	+0,7	n/50
5	18,12	17,78	+2	n/50
6	21,52	21,27	+1,2	n/50
7	25,17	24,82	+1,4	n/50
8	28,66	28,37	+1	n/50
9	32,06	31,91	+0,5	n/50
10	35,63	35,46	+0,5	n/50
11	35,1	35,46	-1	n/10
12	70,67	70,91	-0,4	n/10
13	105,94	106,37	-0,4	n/10
14	142,2	141,83	+0,3	n/10
15	179,0	177,29	+1	n/10
16	213,3	212,74	+0,3	n/10
17	250,5	248,20	+1	n/10
18	286,8	283,66	+1	n/10
19	321,6	319,11	+0,8	n/10
20	355,4	354,57	+0,3	n/10

zur Staubfeinheit, was mit modernsten Zerkleinerungsmaschinen einfachster Bauart keine Schwierigkeiten bietet (Abb. 6). Außerdem vergißt man, daß wenige Milligramm auch in der Reibschale unter geringstem Zeit- und Arbeitsaufwand von der Hand staubfein zerrieben werden können. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, ist es einzig und allein notwendig, die richtig gezogenen Proben vorzuschroten, gut zu mischen und den für die Mikroanalyse notwendigen Teil zu pulvern. Die Vielzahl der Proben in kleinen Gefäßen regt zum Vergleich mit der modernen Kleinbildphotographie an, wenn man bedenkt, welche Mühe- und Zeitersparnis gegenüber den unhandlichen Plattenkameras die „Leica“ mit ihren vielen hundert Aufnahmemöglichkeiten bietet, so daß auch der weniger Geübte durch die Vielzahl der Aufnahmen Ersprießliches leisten kann.

Aus diesem Grunde sind unsere Einrichtungen samt und sonders auf das gleichzeitige Bearbeiten von vielen Proben eingestellt; auch das von uns in letzter Zeit ersonnene Universal-Heizkörperstativ (Abb. 7),

das, nach dem Baukastenprinzip aufgebaut, fast alle heiztechnischen Wünsche der Mikrochemie zu erfüllen vermag und die Verwendung des Leuchtgases außer für Glasbläserarbeiten überflüssig macht.

Auf die mannigfaltigen Vorteile der Mikrochemie mit kleinen Gefäßen hinsichtlich des Arbeits-, Zeit-, Material-, Energie-, Reagenzien- und Rohstoffgewinnes, der im Verhältnis 1 : 10 bis 1000 zur Makrochemie steht, der Genauigkeit, des erzieherischen Wertes der Mikrochemie und der weitgehenden Gesundheitsschonung kann hier nur kurz hingewiesen werden. Wie bei einem Uhrwerk greift ein Rädchen ins andere, ergibt der Vorteil des einen den anderen, weil das Ganze den der Mikrochemie

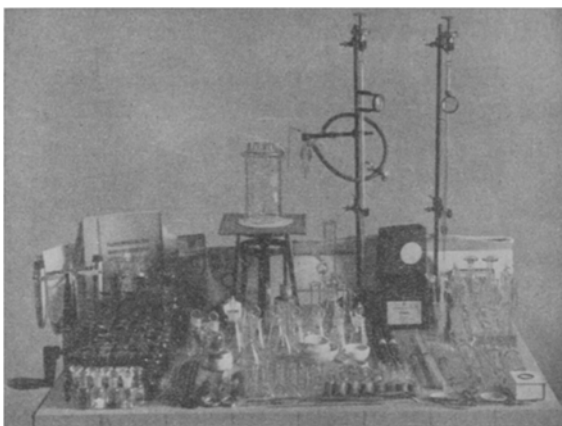


Abb. 8. Zusammenstellung der Geräte zur Trinkwasseranalyse.

inneliegenden Gesetzen gehorcht. Wir konnten auf dieser Basis ganze Analysengänge ausarbeiten, die sich so fruchtbar in der Praxis der *Pregl*-schen Arbeitsrichtung erwiesen haben. So sind heute bereits mit jeweils wenigen Milligramm Substanz fast alle Wünsche der Speisefettanalyse zu erfüllen, andere Gebiete sind nahezu fertig oder im Ausbau, wie die Untersuchung der Kohlehydrate, Zucker, Eiweißkörper, Aminosäuren, der Vitamine und die Seifenanalyse.<sup>13</sup>

Die von uns ausgearbeitete Mikro-Trinkwasseranalyse<sup>14</sup> ist zudem ein Musterbeispiel, wie durch entsprechende Verfeinerung der Arbeitstechnik selbst in jenen Fällen Mikromethoden ausgearbeitet werden können, bei denen die Voraussetzung zur Anwendung kleiner Proben von vornherein ungünstig ist. Bei dieser handelt es sich ja überwiegend um die Feststellung kleiner und kleinster Prozentsätze und trotzdem war hier

<sup>13</sup> Unveröffentlicht.

<sup>14</sup> G. Gorbach und G. Steffan, unveröffentlicht.

mit Hilfe unserer Mikrogeräte ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit eine Herabsetzung des Wasserverbrauchs auf den zehnten bis hundertsten Teil des üblichen möglich. Die Tabellen 1, 2 und 3 legen hierfür Zeugnis ab. Damit konnten wir auch für dieses Gebiet die Vorteile der Mikrochemie wirksam werden lassen.

Die bedeutende Raum- und Gewichtersparnis ermöglichte es uns, eine Einrichtung zur Trinkwasseranalyse von nur 15 kg zu schaffen, die neben den Reagenzien für 25 qualitative und quantitative Bestimmungsarten einen Vorrat für 50 bis 100 Einzelbestimmungen und alles Erforderliche bis auf den Laboratoriumsmantel enthält (Abb. 8). In der gleichen Weise ist ein Laboratoriumstisch in Vorbereitung, der alles für die lebensmittelchemischen Untersuchungen Erforderliche enthalten soll, so daß auch der Chemiker am Tische sitzend seiner Arbeit nachgehen kann und das seine Leistungsfähigkeit beeinträchtigende viele Stehen und Gehen erübrigt.

In diesem Sinne möchte ich die Mikrochemie mit ihren unschätzbaren Vorzügen an die Stelle der heute noch so vielfach geübten Makrochemie gesetzt sehen und in das Wiederaufbauprogramm unserer Heimat eingeschaltet wissen.