

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