

Eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten

Autor(en): **Hänni, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **43 (1952)**

Heft 5

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982657>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Literatur

- 1) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 157 (1937). Verlag Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- 2) *Th. von Fellenberg*: diese Mitt. **28**, 138 (1937).
- 3) *F. Th. van Voorst*: Chem. Weekblad **38**, 538 (1941).
- 4) *K. Täufel* und *R. Reiss*: Z.U.L. **94**, 1 (1952).
- 5) Beihefte zur Schweiz. Bienenzeitung Bd. **1**, 571 (1946).
- 6) *H. Hadorn*: diese Mitt. **42**, 23 (1951).
- 7) *H. Röttgers*: Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 5. Aufl., Bd. **I**, S. 885 (1926). Verlag Joh. Ambrosius Barth, Leipzig; Gesetze und Verordnungen (Beilage zu Z.U.L.) **16**, 49 (1924).
- 8) *H. Hadorn*: diese Mitt. **43**, 211 (1952).

Eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten

Von *H. Hänni*

(Aus der Eidg. Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld-Bern)

Die Anwesenheit von gewissen Schwermetallen ist für die Haltbarkeit von Milch und der daraus hergestellten Produkte vielfach von nachteiligem Einfluss. Es sind besonders die beiden Metalle Kupfer und Eisen, die bei der Verarbeitung in die Milch gelangen und die schon in aller kleinsten Mengen die Oxydation von Milchfett katalytisch beschleunigen. Dieser Vorgang führt zu geschmacklichen Veränderungen der betreffenden Nahrungsmittel, die als Talgigwerden bekannt sind. Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei der Butter zutage. Aus Gebesen- oder Zentrifugenrahm hergestellte Tafelbutter enthält höchstens 10 $\gamma/0/0$ Kupfer. Bei Sirtenrahmbutter dagegen werden 40—50 $\gamma/0/0$ gefunden. Dieser an sich geringe Unterschied im Kupfergehalt hat auf die Haltbarkeit beider Buttersorten grossen Einfluss, indem die erste bei zweckmässiger Aufbewahrung lange Zeit genussfähig bleibt, während die zweite sehr rasch talgig wird.

Es sind auch Fälle bekannt, wo Rahm durch Verarbeiten in ungeeigneten Gefässen infolge von Eisenaufnahme geschmacklich vollständig verdorben wurde.

Es mag daraus erhellen, dass bei der Abklärung der Ursachen mancher Fehler in Milchprodukten einer Methode, die geringe Mengen von Kupfer und Eisen zu bestimmen gestattet, recht grosse Bedeutung zukommt.

Infolgedessen findet man in der Literatur eine ganze Anzahl von Bestimmungsmethoden für die beiden Metalle. Diese lassen sich nach der Art des Vorgehens in zwei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe umfasst alle Verfahren, bei denen vorgängig der Bestimmung der Metalle die Eiweiss- und Fettstoffe durch trockene oder nasse Veraschung zerstört werden.

Bei den Verfahren der zweiten Gruppe werden die störenden Begleitstoffe durch geeignete Mittel ausgefällt und abfiltriert oder abzentrifugiert. Im so erhaltenen «Serum» wird dann die Bestimmung der Metalle vorgenommen.

Es sei im folgenden kurz auf die wichtigsten Verfahren der beiden Gruppen hingewiesen.

Greenleaf und *Jackson* ¹⁾²⁾ haben angegeben, dass bei der trockenen Veraschung von biologischem Material und von Nahrungsmitteln sowohl die Kupfer- wie die Eisenbestimmung fehlerhafte Ergebnisse liefern. Eigene Versuche mit Käse haben gezeigt, dass bei der trockenen Veraschung stets sehr grosse Kupfer- und Eisenverluste auftreten.

Bessere Ergebnisse liefern die Verfahren, bei denen die Veraschung auf nassem Wege erfolgt.

Williams ³⁾ schlägt vor, Rahm oder Butter in Bechergläsern zuerst mit Salpetersäure zu behandeln, das abgeschiedene Fett abzutrennen und die Veraschung mit Schwefelsäure zu Ende zu führen.

Von *Roberts* u. a. ⁴⁾ wird empfohlen, Rahm, Butter und Butterfett in Mikro-Kjeldahlkolben mit Schwefel- und Salpetersäure zu behandeln. Die Methode hat den Vorteil, dass Verunreinigungen aus der Luft weitgehend abgehalten werden und dass man nur wenig Substanz benötigt.

Mc Dowell ⁵⁾ gibt eine sehr ausführlich beschriebene und gut reproduzierbare Methode für Butter und Butterfett an. Er behandelt die Proben in Mikro-Kjeldahlkolben mit Salpetersäure, extrahiert das Fett mit Petroläther und führt die Veraschung mit Schwefelsäure und Perhydrol zu Ende.

Unter den Vorschriften, die ohne Zerstörung der organischen Substanz auskommen, sei erwähnt diejenige von *Mc Dowell* ⁵⁾. Eiweiss- und Fettstoffe werden durch Zusatz von Trichloressigsäure und Natriumwolframat niedergeschlagen und abfiltriert. Das klare Filtrat dient zur Bestimmung der Metalle.

Den Herder und *Krol* ⁶⁾ entfernen das Fett durch Ausschmelzen und Abzentrifugieren und behandeln das zurückbleibende Serum mit alkoholischer Salzsäure. Nach Filtration kann in der Flüssigkeit Kupfer und Eisen bestimmt werden.

Zu dieser Gruppe gehört schliesslich auch ein von *Ritter* und *Nussbaumer* ⁷⁾ angegebenes Verfahren, das zur Abschätzung des Kupfergehaltes von Rahm und Butter dienen kann. Es beruht auf der Sichtbarmachung der Veränderung der Peroxydzahl, welche durch die katalytische Wirkung des Kupfers hervorgerufen wird, durch eine Farbreaktion.

Bei beiden Gruppen von Verfahren werden nach Zerstörung oder Abtrennung der störenden Begleitstoffe die Metalle kolorimetrisch bestimmt. Zum Nachweis des Kupfers wird gewöhnlich entweder Dithizon oder Natriumdiäthyl-

dithiocarbamat verwendet. Beide Stoffe geben mit dem Metall farbige Komplexverbindungen. Das Eisen wird entweder in der dreiwertigen Form als Eisenrhodanid (rot) oder in der zweiwertigen Form als Komplexverbindung mit ortho-Phenanthrolin (gelbrot) bestimmt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, eine möglichst genaue Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer und Eisen in allen Milchprodukten zu finden. Die Bestimmung sollte im Pulfrich-Photometer ohne Verwendung besonderer Mikroküvetten möglich sein. Schliesslich sollten nur möglichst wenige, leicht in reinstem Zustande zu beschaffene oder herzustellende Reagentien zur Anwendung kommen.

Diesen Anforderungen genügen die in der Literatur angegebenen Methoden nicht ohne weiteres. Das Eisen ist in Milch und Milchprodukten entweder als kleinste Metallsplinter von Maschinenteilen oder als Eisen-Proteinkomplex vorhanden. Bei allen Methoden, die ohne Zerstörung der organischen Substanz vorgehen, besteht die Gefahr, dass das komplex gebundene Eisen nicht vollständig erfasst wird. Wie *Mc Dowell*⁵⁾ angibt, genügt es nicht, die zu untersuchende Probe mit 5n-Salzsäure, mit Pyrophosphat oder mit reduzierenden Reagentien zu erhitzen, um das Eisen vollständig in Freiheit zu setzen. Es braucht vielmehr eine sehr sorgfältige Behandlung mit Thioglykolsäure zur quantitativen Überführung des Eisens in die ionisierte Form.

Ausserdem erfordert jedes Milchprodukt wieder eine spezielle Anpassung des Vorgehens bei der Eiweissfällung an seine besonderen Eigenschaften, und die Gefahr, schlecht filtrierbare Niederschläge zu erhalten, ist gross.

Durch solche Komplikationen geht der Hauptvorteil dieser direkten Bestimmungsmethoden, ein schnelles Arbeiten zu ermöglichen, wieder teilweise verloren.

Aber auch die Verfahren der ersterwähnten Gruppe, bei denen die Eiweissstoffe zerstört werden, können nicht ohne Schwierigkeiten angewendet werden. Wird zum Aufschliessen der Substanz Wasserstoffperoxyd verwendet, so besteht die Gefahr, dass unkontrollierbare Mengen von Eisen in die Probe gelangen und das Resultat verfälschen.

Eigene Versuche haben gezeigt, dass nur die reinste im Handel erhältliche Schwefelsäure den Anforderungen an Eisen- und Kupferfreiheit genügt. Alle andern Reagentien enthalten üblicherweise zuviel Eisen und müssen vor Gebrauch gereinigt werden. So ist selbst die beste Qualität Salpetersäure mit einem garantierten Gehalt von höchstens 0,0004 % Eisen nicht verwendbar. Sie lässt sich aber, im Gegensatz zum Perhydrol, durch Destillation reinigen.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Tatsachen entstand das im folgenden beschriebene Verfahren.

I. Der Aufschluss

Reagentien:

Schwefelsäure p. a.

Salpetersäure p. a. in vollständig aus Glas bestehender Apparatur destilliert.

Allgemeines Vorgehen

Die Zerstörung der organischen Substanz wird in 50-ml-Kjeldahlkolben aus Jenaer- oder Pyrexglas vorgenommen. Die dabei auftretenden nitrosen Gase und die am Schluss der Reaktion in grosser Menge entweichenden Nebel von Schwefeltrioxyd wirken ausserordentlich zerstörend auf das Aufschlussgestell sowie auf die Einrichtungen der Abzugvorrichtung. Gewöhnliche Aufschlussgestelle aus Eisen zeigen sehr bald so starke Korrosionserscheinungen, dass eine Verunreinigung der Proben nicht vermieden werden kann. Es wurde deshalb eine Vorrichtung konstruiert, die den sonst zeitraubenden und unsicheren Vorgang des Aufschliessens abkürzt und zuverlässiger gestaltet (Bild 1).

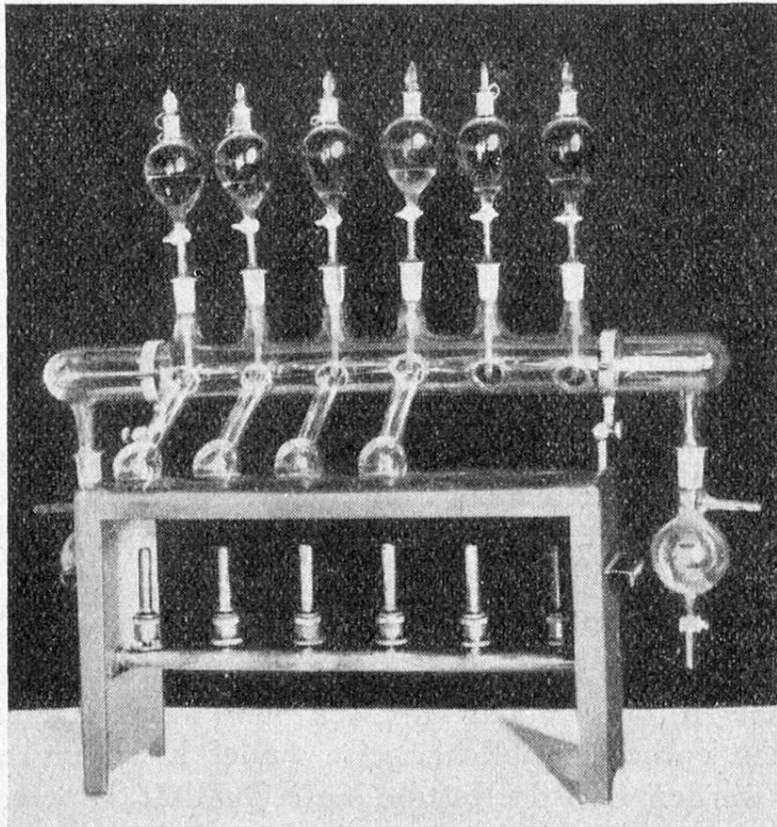


Bild 1 Apparatur zur Bestimmung von Spurenmetallen

Die Apparatur besteht aus einem Gestell aus rostfreiem Stahl mit Heizvorrichtung für 6 Kjeldahlkolben. Es werden Heintzbrenner mit 13 mm weiten Rohren verwendet. Die Hälse der Aufschlusskolben münden in ein mit entsprechenden Öffnungen versehenes, 65 mm weites Glasrohr. Zu beiden Seiten

dieses Abzugrohres sind mittels Glasschliff zwei Kondensatbehälter mit Ablasshahn angebracht. Von jedem dieser Behälter führt eine Leitung zu einer grossen Waschflasche, die mit 30 %iger Natronlauge gefüllt ist. Diese ist mit einer kräftig wirkenden Wasserstrahlpumpe verbunden.

Das Abzugrohr mit den Aussparungen für die Kolben ist zur Anpassung an verschiedene Grösse derselben in horizontaler und vertikaler Richtung verstellbar. Es trägt 6 durch Glasschliff verbundene Tropftrichter von 100 ml Inhalt. Deren Ableitungsrohre sind im untersten Teil um zirka 45° gekrümmt, so dass sie in die durch die Öffnungen des Abzugrohres einmündenden Kolbenhälse tropfen können.

Der Aufschluss gestaltet sich nun wie folgt: Man wägt eine passende Menge der zu untersuchenden Probe in den 50-ml-Kjeldahlkolben ein und setzt 10 ml konzentrierte Schwefelsäure sowie zwei gereinigte Glasperlen zu. Man setzt den Kolben auf das Gestell und führt seinen Hals in die entsprechende Öffnung des Abzugrohres ein. Der zugehörige Tropftrichter wird mit destillierter Salpetersäure gefüllt und so gedreht, dass sein Ablaufrohr in den Kolbenhals mündet. Man kocht zuerst über mittelgrosser Flamme das Wasser weg und lässt hierauf den Kolbeninhalt sehr sorgfältig verkohlen. Es ist darauf zu achten, dass vor dem Zusatz der Salpetersäure nicht zu stark erhitzt wird, weil sonst durch anfänglich noch vorhandene Salzsäure (aus den Chloriden) Kupferverluste auftreten. Bildet sich Schaum, so wird der Kolben kurze Zeit von der Flamme weggenommen und sorgfältig umgeschwenkt. Wenn im Kolben schwarze Klumpen entstanden sind, beginnt man mit langsamem Zutropfen der Salpetersäure. Die beste Reaktionstemperatur muss durch genaue Beobachtung festgestellt werden. Bei zu tiefer Temperatur wirkt die Säure nicht. Bei zu hoher Temperatur siedet sie augenblicklich weg, was am Auftreten weisser Dämpfe und Spratzen im Kolben zu erkennen ist. Bei richtig gewählten Bedingungen treten braunrote Gase auf, und der Kolbeninhalt kocht gleichmässig durch die ganze Masse.

Nach einiger Zeit vermindert sich gewöhnlich infolge der Verdünnung des Gemisches die Reaktionsgeschwindigkeit. Man stellt den Salpetersäurezufluss ab und erhitzt stärker, bis die unverbrauchte Säure wegdestilliert und der Kolbeninhalt wieder tiefschwarz geworden ist. Man lässt etwas abkühlen und tropft erneut Salpetersäure zu, solange noch eine kräftige Reaktion stattfindet. Bei richtig gewählten Bedingungen wird nun die Aufschlusslösung braunrot und schliesslich hellgelb. Sonst wiederholt man das abwechslungsweise Zutropfen von Salpetersäure und Verkohlen, bis dieser Zustand erreicht ist. Die hellgelbe Lösung wird beim Abkühlen farblos.

Man dreht nun den Tropftrichter so, dass sein Ablaufrohr nicht mehr in den Kolbenhals mündet und erhitzt mit voller Kraft des Brenners zum Abdestillieren der Schwefelsäure, bis das Volumen im Kolben so gering geworden ist, dass die Perlen nicht mehr tanzen. Beim Abkühlen sammelt sich durch Kondensation an der Kolbenwand wieder so viel Schwefelsäure an, dass sich 1/2 bis 1 ml davon im Kolben befindet.

Sobald der Aufschluss völlig erkaltet ist, gibt man zweimal je 5 ml doppelt destilliertes Wasser zu und dampft es jedesmal vollständig wieder weg. Dabei ist der Kolben bis zum Beginn des Siedens in ständiger Bewegung zu halten, weil der Inhalt sonst unweigerlich durch heftigen Siedeverzug wegspritzt. Auch beim vorübergehenden Aufhören des Siedens (infolge Calciumsulfatausscheidung) ist der Kolben sofort anzustossen. Durch dieses Aufkochen mit Wasser werden Nitrosylschwefelsäuren zerstört.

Ein und derselbe Aufschluss kann zur Bestimmung von Kupfer und Eisen dienen.

Nach jedem Gebrauch wird das Aufschlussgestell mit einem mit Maschinenöl getränkten Lappen abgerieben. Dabei wird die an den besonders erhitzten Stellen gebildete Eisenoxydschicht entfernt und man läuft nicht Gefahr, dass Eisenstäubchen in die Analyse gelangen.

Besondere Angaben für verschiedene Milchprodukte

a) *Milch und Magermilch*

Man wägt 20 g Milch oder Magermilch in einen 50-ml-Kjeldahlkolben ein und fügt vorerst nur 5 ml Schwefelsäure und zwei Glasperlen bei. Wenn der Kolbeninhalt schwarz zu werden beginnt, gibt man weitere 5 ml Schwefelsäure zu und führt den Aufschluss wie beschrieben durch.

b) *Milchpulver*

Man wägt 2 g Milchpulver in den Kjeldahlkolben ein und fügt 10 ml Wasser sowie 2 Glasperlen bei. Sobald sich das Pulver vollständig gelöst hat, setzt man 5 ml Schwefelsäure zu, schüttelt gut durch und verfährt weiter wie bei Milch.

c) *Rahm*

Man verflüssigt den Rahm nötigenfalls durch Erwärmen und wägt 10—20 g davon in einen 50-ml-Kjeldahlkolben. Man setzt 5 ml doppelt destilliertes Wasser, 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 2 gereinigte Glasperlen zu. Man kocht kurze Zeit auf, bis sich das Fett als Schicht auf der untenstehenden Flüssigkeit abgesetzt hat. Hierauf kühlt man mit Leitungswasser ab oder lässt erkalten und füllt den Kolben bis zum Halsansatz mit destilliertem Petroläther. Durch sorgfältiges Umschwenken erreicht man eine gleichmässige Verteilung des Fettes im Lösungsmittel, ohne dass eine Emulsion entsteht. Die Petrolätherschicht ist anfangs trübe, klärt sich aber nach 1—2 Stunden langem, ruhigem Stehen. Man hebert die klare, gelb gefärbte Fett-Petrolätherschicht so gut als möglich ab. Es ist darauf zu achten, dass nichts von der wässerigen Lösung mitgerissen wird. Man taucht das Ableitungsrohr zur Sicherheit nicht allzu tief ein. Bleiben etwas grössere Mengen Fett zurück, so wird dadurch lediglich die zum Aufschliessen nötige Zeit verlängert, die Bestimmung aber sonst in keiner Weise beeinträchtigt.

Die zurückbleibende wässerige Lösung wird nun mit weiteren 5 ml Schwefelsäure versetzt und in üblicher Weise aufgeschlossen.

d) Butter

Man schmilzt die Butter durch Einstellen in ein warmes Wasserbad und wägt zwischen 10 und 20 g in einen 50-ml-Kjeldahlkolben. Man fügt 5 ml Wasser, 5 ml konzentrierter Schwefelsäure p. a. und 2 gereinigte Glasperlen zu und stellt den Kolben in ein Becherglas mit heissem Wasser. Man schüttelt kräftig durch, so dass sich eine Emulsion bildet und lässt dann im Wasserbad stehen, bis sich die gelbe Fettschicht deutlich von der untenstehenden rotvioletten Flüssigkeit abgetrennt hat. Man kühlt ab und füllt bis zum Halsansatz mit destilliertem Petroläther auf. Von jetzt ab wird genau wie unter Rahm beschrieben verfahren.

e) Käse

Man wägt zirka 1—2 g in einen 50-ml-Kjeldahlkolben, fügt 10 ml Wasser, 5 ml konzentrierter Schwefelsäure p. a. sowie 2 gereinigte Glasperlen zu und verfährt weiter genau wie bei Milch angegeben.

II. Die Bestimmung des Kupfers

Reagentien:

Ammoniak 0,910 p. a., mit Na-diäthyl-dithiocarbamat und Amylazetat ausgeschüttelt

Ammoniumzitat p. a. 50 %ige Lösung

Essigsäure-iso-amylester destilliert

Natrium-diäthyl-dithiocarbamat p. a. 2 %ige Lösung.

Der schwefelsaure Aufschluss wird mit doppelt destilliertem Wasser quantitativ in ein 25-ml-Messkölbchen übergeführt. Nachdem man zur Marke aufgefüllt hat, entnimmt man für die Kupferbestimmung davon 12,5 ml. Diese Lösung wird in einen 50-ml-Schütteltrichter mit kurzem Ansatzrohr übergeführt. Man neutralisiert mit Ammoniak und gibt einen kleinen Überschuss davon zu. Bei der Erreichung des Neutralpunktes in der Lösung beginnt sich diese zu trüben und es bildet sich ein flockiger Niederschlag. Man tropft solange Ammoniak zu als die Fällung noch stärker wird. Jetzt schüttet man kräftig um und gibt zu der noch warmen Lösung nacheinander 1 ml Ammoniumzitatlösung, 11 ml Essigsäure-iso-amylester und 1 ml Natriumdiäthyl-dithiocarbamatlösung. Man schüttelt kräftig während einer Minute und lässt zur Trennung der Schichten 10 Minuten stehen. Nach dieser Zeit filtriert man durch ein 7-cm-Blaubandfilter in ein geeignetes Gefäß. Das Filter hält eventuell mitgerissene Wassertropfen zurück.

Die je nach dem Kupfergehalt mehr oder weniger stark gelb gefärbte iso-Amylazetatlösung wird im Pulfrich-Photometer gegen reines iso-Amylazetat als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Man verwendet das Filter S 43 (violett).

Zur Herstellung einer Eichkurve für das Photometer führt man die eben beschriebene Reaktion mit bekannten Kupfermengen aus und trägt die erhaltenen Extinktionswerte in üblicher Weise in ein Koordinatensystem ein. Zur Herstellung einer Standardlösung wägt man 0,0393 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

p. a. in einen 1000-ml-Messkolben, löst mit doppelt destilliertem Wasser auf, fügt 10 ml konzentrierter Schwefelsäure p. a. zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Diese Lösung enthält im Milliliter 100 γ Cu.

Von Zeit zu Zeit, besonders wenn Reagentien neu angesetzt werden, muss ein Blindversuch vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke gibt man in 2 Kjeldahlkolben je 5 ml Wasser, 10 ml Schwefelsäure, 10 ml Salpetersäure und 2 Glasperlen. Die Flüssigkeit wird bis fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand in einen Schütteltrichter übergespült und wie beschrieben auf Kupfer geprüft. Eine unter Umständen auftretende Gelbfärbung wird gegen Amylazetat gemessen. Das Mittel beider so erhaltener Extinktionskoeffizienten dient als Blindwert und wird bei jeder Kupferbestimmung von dem jeweils erhaltenen Extinktionskoeffizienten abgezogen.

III. Die Bestimmung des Eisens

a) Nach der Rhodanidmethode

Die Rhodanidmethode eignet sich vor allem für die Bestimmung sehr kleiner Eisengehalte. Sie ist auch vorzuziehen, wenn die zu untersuchenden Lösungen stark gefärbt sind oder Trübungen aufweisen.

Wenn die Reaktion in schwach saurer Lösung durchgeführt wird, und wenn die gefärbten Lösungen bald nach der Herstellung im Photometer gemessen werden, liefert die Methode entgegen anders lautenden Ansichten durchaus reproduzierbare und genaue Werte.

Reagentien:

Ammoniak p. a. 0,910

Schwefelsäure p. a. 2n

p-Nitrophenol p. a. 1 %ige alkoholische Lösung

Kaliumrhodanid p. a. 50 %ige Lösung.

Kaliumpermanganat p.a. n/50 Lösung

Amylalkohol destilliert.

Die nach der Kupferbestimmung übrigbleibende Aufschlusslösung wird in einen 50-ml-Schütteltrichter mit kurzem Ansatzrohr gespült. Man fügt einen Tropfen Nitrophenollösung zu und neutralisiert durch tropfenweises Zugeben von Ammoniak bis bleibende Gelbfärbung auftritt. Jetzt wird vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugetropft bis die Gelbfärbung eben verschwindet. Man gibt von diesem Augenblick an genau 10 weitere Tropfen Schwefelsäure zu. Die schwach saure Lösung wird jetzt mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Man schüttelt um und lässt aus einer Pipette 11 ml Amylalkohol zufließen. Nachdem man schliesslich noch 3 ml Kaliumrhodanidlösung zugesetzt hat, schüttelt man kräftig während einer Minute und lässt den Trichter während 10 Minuten ruhig stehen, wobei sich die Emulsion trennt und die rot gefärbte Amylalkoholschicht obenauf schwimmt. Man lässt die wässrige Schicht unten

abfließen, kehrt den Trichter um und giesst den Amylalkohol durch ein 7-cm-Weissbandfilter in einen 25-ml-Messzylinder oder in ein anderes geeignetes Gefäss.

Der Eisengehalt wird photometrisch mit Hilfe des Filters S 50 (blaugrün) bestimmt. Die 11 ml Lösung reichen aus zur Füllung einer 3-cm-Küvette. Als Vergleichsflüssigkeit nimmt man reinen Amylalkohol.

Die Standardlösung zum Aufstellen der Eichkurve wird hergestellt, indem man 0,8636 g Eisen-Ammoniumsulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser löst, dazu 20 ml konzentrierte Salzsäure gibt und das Ganze mit doppelt destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllt. Die Lösung enthält im Milliliter 100 γ Fe.

Zur Berücksichtigung des Eisengehaltes der Reagentien nimmt man einen Blindaufschluss, wie bei der Kupferbestimmung beschrieben, vor und bestimmt darin das Eisen nach der Rhodanidmethode. Der so gefundene Extinktionswert ist bei jeder Bestimmung abzuziehen.

b) Nach der o-Phenanthrolinmethode

Diese Methode, bei welcher als spezifisches Reagens auf Eisen o-Phenanthrolin gebraucht wird, ist in der Durchführung einfacher als die eben beschriebene. Ihre Empfindlichkeit beträgt ungefähr ein Drittel der Rhodanidmethode. Sie eignet sich gut für die Eisenbestimmung in Rahm und Butter, wenn die Aufschlüsse nur wenig gefärbt und klar sind. Wenn Niederschläge (Calciumsulfat) auftreten oder wenn die Lösungen beim Neutralisieren stark gelb werden, ist die Rhodanidmethode vorzuziehen.

Reagentien:

Schwefelsäure p. a. 2n

Ammoniak p. a. 0,910

Hydrochinon. 0,2 g reinstes Hydrochinon werden in 10 ml doppelt destilliertem Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert.

o-Phenanthrolin 1 %ig. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert.

p-Nitrophenol p. a. 1 %ige alkoholische Lösung.

Die im 25-ml-Messkölbchen nach Entnahme eines Teils zur Kupferbestimmung zurückbleibende Aufschlusslösung wird mit 2 Tropfen Nitrophenollösung versetzt und durch tropfenweises Zugeben von Ammoniak neutralisiert, bis bleibende Gelbfärbung auftritt. Dann wird vorsichtig 2n-Schwefelsäure zugefügt, bis die Gelbfärbung eben verschwindet. Man setzt 3 Tropfen Hydrochinonlösung zu, füllt zur Marke auf und schüttelt. Man pipettiert 11 ml aus dem Kölbchen in einen kleinen Standzylinder. Zur verbleibenden Lösung im Messkölbchen fügt man 6 Tropfen o-Phenanthrolin, schüttelt um und lässt 3 Stunden stehen. Die entstehende rote Färbung bildet sich zwar sonst sehr rasch aus und erreicht nach 10 Minuten ihr Maximum. Es hat sich aber gezeigt, dass in den

Aufschlusslösungen von Butter und Käse manchmal Stoffe zugegen sind, die die Ausbildung der Färbung stark verzögern. Aus Sicherheitsgründen empfiehlt sich daher eine längere Wartezeit.

Die rote Lösung wird in eine 3-ml-Küvette gefüllt. In die Parallelküvette kommen die 11 ml Lösung aus dem Standzylinder. Diese Lösung dient als Kompensationsflüssigkeit, so dass auch bei nicht ganz farblosen Aufschlüssen richtige Eisenwerte gemessen werden.

In bezug auf Eichung und Blindprobe gilt sinngemäss das bei der Rhodanidmethode gesagte.

Anmerkungen

1. Es bietet oft Schwierigkeiten, sehr kleine Kupfer- und Eisenmengen aus der Eichkurve genügend genau abzulesen. Man bestimmt daher besser einen «Faktor», mit dem man die gemessenen Extinktionswerte multiplizieren kann, um die entsprechenden Kupfer- oder Eisenwerte zu erhalten. Dieses Vorgehen ist immer dann möglich, wenn bei der Eichung eine Gerade entsteht. Man dividiert von jedem experimentell bestimmten Punkt der Eichgeraden die Anzahl Gramm Kupfer oder Eisen durch den zugehörigen Extinktionskoeffizienten, mittelt die so erhaltenen Zahlen und erhält so den gesuchten Faktor.

2. Sämtliche Geräte müssen vor Gebrauch mit Chromschwefelsäure gereinigt und gründlich ausgespült werden, zuletzt mit doppelt destilliertem Wasser. Die Flaschen mit den Reagenslösungen sollen vor Staub geschützt aufbewahrt werden.

3. Die Reagentien, die man tropfenweise zusetzt, sind zweckmässigerweise in braune Tropffläschchen mit gut dichtenden Glasstopfen zu füllen.

IV. Einige Versuche

Es werden einige Zahlen angegeben, die einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Methode hinsichtlich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit geben sollen.

1. Bestimmung von Kupfer in Milchpulver

Ein und dasselbe Milchpulver wurde sechsmal nach der beschriebenen Methode mit Schwefel- und Salpetersäure aufgeschlossen und in jeder der erhaltenen Lösungen der Kupfergehalt bestimmt.

Einwaage	Cu gefunden	Cu berechnet auf 1 g Einwaage
g	γ	γ
1,818	1,29	0,71
1,672	1,13	0,68
2,085	1,33	0,64
2,016	1,65	0,82
2,303	1,49	0,65
2,294	1,49	0,70

Beim folgenden Versuch wurde jeder Probe vor dem Aufschliessen eine Lösung, enthaltend 10 γ Cu zugesetzt.

Einwaage	Cu gefunden	Vom zugesetzten Cu wiedergefunden
g	γ	γ
1,875	10,88	9,57
2,190	10,64	9,11
2,394	10,61	8,93
2,180	10,68	9,15
2,569	10,80	9,00

2. Bestimmung von Eisen in Milchpulver

Der geringen Eisenmengen im Milchpulver wegen wurde hier die Rhodanidmethode angewendet.

Einwaage	Fe gefunden	Fe berechnet auf 1 g Einwaage
g	γ	γ
1,875	3,48	1,85
2,190	3,18	1,45
2,394	3,08	1,29
2,180	3,43	1,57
2,569	3,98	1,55

3. Bestimmung von Kupfer in Käsereibutter

Einwaage	Cu gefunden	Cu berechnet auf 1 g Einwaage
g	γ	γ
20,621	10,80	0,52
16,570	9,02	0,54
17,720	9,55	0,54
19,876	10,56	0,53
19,719	10,56	0,54
17,523	9,61	0,55

Bei den folgenden Versuchen wurden zu jeder Probe vor dem Extrahieren des Fettes mit Petroläther 50 γ Cu gegeben.

Einwaage	Cu gefunden	Vom zugesetzten Cu wiedergefunden
g	γ	γ
10,993	53,72	47,8
17,310	57,29	48,0
10,718	54,32	48,6
12,539	55,27	48,5
13,804	55,98	48,6
10,915	54,80	48,9

4. Bestimmung von Eisen in Käsereibutter

Die Bestimmung erfolgte nach der o-Phenanthrolinmethode.

Einwaage	Fe gefunden	Fe berechnet auf 1 g Einwaage
g	γ	γ
17,828	10,38	0,58
14,167	7,93	0,56
15,687	7,86	0,50
19,230	10,81	0,56
19,455	11,39	0,58
15,330	8,87	0,58

Bei den folgenden Versuchen wurde zu jeder Probe vor dem Extrahieren des Fettes 50 γ Fe zugegeben.

Einwaage	Fe gefunden	Vom zugesetzten Fe wiedergefunden
g	γ	γ
7,229	55,47	51,13
13,718	57,87	49,63
8,053	54,14	49,30
10,204	54,40	48,27
15,967	56,67	47,07
14,783	55,34	46,46

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer und Eisen in Milch und sämtlichen Milcherzeugnissen angegeben. Die störenden Begleitstoffe Fett, Eiweiss und Kohlehydrate werden durch nasse Veraschung mit Schwefel- und Salpetersäure beseitigt, wofür ein Apparat konstruiert wurde, der diese Reaktion sehr schnell und sicher ablaufen lässt. Die Bestimmung der Metalle erfolgt mittelst kolorimetrischer Reaktionen.

Das Verfahren lässt sich auch sehr gut bei andern Nahrungsmitteln anwenden und die beschriebene Aufschlussmethode ist zur Bestimmung anderer Spurenmetalle wie Mangan und Kobalt brauchbar.

Résumé

On décrit une méthode de dosage de petites quantités de cuivre et de fer dans le lait et tous ses dérivés. Les substances perturbatrices telles que graisses, protéines et hydrates de carbone sont éliminées par désagrégation à l'aide du mélange sulfonitrique; on a construit à cet effet un appareil permettant d'obtenir une réaction rapide et sûre. Les métaux sont déterminés par réactions colorimétriques.

Le procédé peut très bien être appliqué à d'autres denrées alimentaires et la méthode de décomposition décrite utilisée pour déterminer d'autres éléments oligodynamiques tels que le manganèse et le cobalt.

Literatur

- 1) *Greenleaf*: J. Ass. off. agric. Chem., Wash. **25**, 385 (1942).
- 2) *Jackson*: Industr. Engng. Chem. (Anal. ed.) **10**, 302 (1938).
- 3) *Williams*: J. Dairy Res. **3**, 86 (1931).
- 4) *Roberts, Beardsley und Taylor*: Industr. Engng. Chem. (Anal. ed.) **12**, 365 (1940).
- 5) *Mc Dowell*: J. Dairy Res. **15**, 70 (1948).
- 6) *Den Herder und Krol*: Nederlands Melk- en Zuiveltjidskrift **4**, 42 (1950).
- 7) *Ritter und Nusbaumer*: Schweiz. Milchzeitung Nr. 12 (1938) und *Ritter*: Schweiz. Milchzeitung Nr. 91—93 (1935), Nr. 59—60 (1936).