

Gebrauch giesst man 10 cc der aufgeschüttelten Aufschwemmung in den Goochtiegel, saugt erst zuletzt, bedeckt mit einem Siebscheibchen, saugt 2 Mal Wasser durch den Tiegel, trocknet und glüht ihn, nachdem man ihn in einen das untere Ende umfassenden Platinschuh eingesetzt hat. Man wägt, benützt den Goochtiegel genau wie gewöhnlich die Asbestfiltrerröhrchen zum Sammeln des Kupferoxyduls, versieht den Tiegel nach dem Auswaschen wieder mit dem Platinschuh, trocknet, glüht dann den schief liegenden Tiegel erst mit kleiner, dann mit voller Flamme unter Vermeidung des Eindringens reducirender Gase in den Tiegel. Hierbei erreicht man eine völlige Ueberführung in Oxyd.

Man kann dasselbe dann leicht noch, wie im Rosetiegel, mit Wasserstoff zu Metall reduciren. Der Verfasser erhielt dabei stets mit der Wägung als Oxyd übereinstimmende Werthe.

#### IV. Specielle analytische Methoden.

##### 1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

**Ueber das Vorkommen und die Bestimmung des Kupfers in organischen Substanzen**, insbesondere in Nahrungsmitteln, liegt eine Reihe zusammenhängender Arbeiten von K. B. Lehmann<sup>1)</sup>, zum Theil unter Mitwirkung von E. Mock, A. Kant und Lang vor. Unter sorgfältiger Berücksichtigung der älteren Litteratur, deren Angaben durch eine sehr grosse Zahl neuer Analysen ergänzt werden, gibt der Verfasser eine übersichtliche Zusammenstellung des Kupfergehalts, der von Natur aus im Getreide und im Brod, in Gemüse und anderen Pflanzen, sowie in niederen Thieren und in den Organen der warmblütigen Thiere und des Menschen vorkommt. Insbesondere die Leber ist durchweg sehr kupferreich. Er geht dann dazu über, den Kupfergehalt der Nahrungsmittel zu besprechen, der zufällig durch Verwendung kupfernen Geschirres in dieselben gelangt und gibt auch hier wieder sehr aus-

<sup>1)</sup> Archiv für Hygiene 24, 1, 18, 73 und 27, 1. — Ueber die älteren Arbeiten desselben Verfassers, J. Mayrhofer's und A. Tschirch's vergl. diese Zeitschrift 32, 519. — Vergl. ferner diese Zeitschrift 1, 119; 5, 260; 18, 43; 21, 480; 22, 37; 24, 140; 27, 83; 28, 645; 29, 367.

fürliche Mittheilungen betreffend Wasser, Bier, Wein, Essig, Branntwein, saure Gemüse, eingemachte Früchte, Butter, Käse, Bouillon, Ragouts. Im Anschluss hieran bespricht der Verfasser einen absichtlichen Kupferzusatz zu Nahrungsmitteln, wie er bei Gemüseconserven behufs Grünfärbung und bei der Brodbereitung behufs günstiger Beeinflussung des Gährungsprocesses bei schlecht backfähigem Mehl vorgenommen wird. Wegen all der wichtigen Einzelergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungsreihen muss ich auf das Original verweisen, ebenso wegen der weiteren Mittheilungen über Geschmack und Farbe kupferhaltiger Nahrung und über die Erfahrungen beim Verzehren derselben.

Der Bestimmung des Kupfers in organischen Substanzen muss eine vollständige Mineralisirung derselben vorausgehen; ein Auskochen der nur verkohlten Substanz mit Säure lässt nur einen Theil des vorhandenen Kupfers finden, unter Umständen sogar gar keines. Diese Erfahrung Orfila's<sup>1)</sup> bestätigt Lehmann in vollem Umfange. Er fand zur Mineralisirung das folgende Verfahren, dessen Grundzüge ebenfalls von Orfila herrühren, am meisten geeignet. Das kleingeschnittene Material<sup>2)</sup> wird in einer Porzellanschale mit 3 bis 8 cc concentrirter kupferfreier Schwefelsäure befeuchtet und auf einem Asbestteller unter vielfachem Umrühren über kleiner Flamme erhitzt. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Gefahr des Spritzens vorüber und die Masse so weit verkohlt, dass ein ferneres Umrühren unnöthig wird. Man vergrößert nunmehr die Flamme allmählich, so dass nach weiteren 1 bis 3 Stunden eine schwammige Kohle resultirt, die man erkalten lässt und dann zerreibt. Man erhitzt sie danach in der gleichen oder einer kleineren Schale zuerst auf einem eisernen Drahtnetz, dann auf einem eisernen Dreieck mit einer kleinen Flamme, zuweilen schliesslich mit der Flamme eines Terquembrenners. Nach 1 bis 2 Stunden ist der Schaleninhalt grau gefärbt und wird nun mit verdünnter, kupferfreier Salpetersäure<sup>3)</sup> ausgekocht, wobei der grösste Theil der Salze in Lösung geht.

1) Mémoires de l'acad. royale de médecine 8, 522 und Lehrbuch der Toxikologie, deutsch von Krupp 1, 499. — Vergl. auch Ulex, diese Zeitschrift 5, 260.

2) Trockene Vegetabilien 20—50 g, frische Vegetabilien 50—100 g, Thierorgane 20—100 g, thierische Flüssigkeiten womöglich 200—300 g.

3) Nicht mit Salzsäure, deren Anwendung die Gefahr späterer Kupferverluste beim Glühen durch Verflüchtigung von Kupferchlorid involviren würde.

Man filtrirt, glüht den auf dem Filter verbleibenden kohligen Rückstand nach dem Einäschern des Filters wiederum in einem Porzellantiegel, kocht abermals mit verdünnter Salpetersäure aus und wiederholt dies so lange, bis auf dem Filter keine deutlich sichtbaren Mengen mehr zurückbleiben. Bereitet dieses Schwierigkeiten, so kann der Rückstand, nach ein- oder mehrmaliger Extraction mit Salpetersäure, mit Soda und Salpeter verpufft werden, worauf man die Schmelze in Salpetersäure löst. — In einzelnen Fällen hat der Verfasser auch die mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure schwach verkohlte, dann pulverisirte und geglühte Masse direct in eine Schmelze von Salpeter und Soda eingetragen und damit verpufft, in anderen Fällen die Zerstörung der organischen Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat nach Fresenius und Babo vorgenommen. Beide Methoden befriedigten ihn weniger, als die vorstehend in erster Linie beschriebene, weil wegen der nöthigen grösseren Menge Reagentien die Gefahr wächst, Spuren Kupfers von aussen in die Analyse einzuführen. Auch bereitete ihm im letzterwähnten Falle das vollständige Ausfällen des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoffs aus der voluminösen chlorhaltigen Flüssigkeit Schwierigkeiten, denen sich freilich durch Einengen und Wegkochen des Chlors hätte begegnen lassen. Ein directes Mineralisiren mit Salpetersäure ist vom Verfasser wiederholt versucht worden; es hat sich bei festen thierischen Organen kein besonderer Vortheil dieser Arbeitsweise ergeben, wohl aber führt sie bei Harn sehr rasch und gut zum Ziel.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene kupferhaltige Lösung fällte der Verfasser nunmehr direct durch wiederholtes, jedesmal etwa eine Stunde währendes Einleiten von Schwefelwasserstoff, nachdem er sie zuvor mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit einem Tropfen Salzsäure wieder angesäuert hatte. Das abfiltrirte Schwefelkupfer wurde geglüht und in verdünnter heisser Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, etwa hierbei zurückbleibende unlösliche dunkle Partikelchen verpuffte der Verfasser mit Salpeter und kohlensaurem Natron und fügte die Schmelzlösung der vorigen hinzu. Die erhaltene Lösung wurde entweder direct mit Ammoniak gefällt und weiter verarbeitet oder nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt, der entstehende Niederschlag auf's Neue gelöst und dessen Lösung mit Ammoniak versetzt, von dem ausfallenden Niederschlag abfiltrirt und dann zur quantitativen Kupferbestimmung verwendet. Diese führte der Verfasser meist nach colorimetrischen Methoden aus, und zwar benutzte er für Mengen von 1 mg

bis 0,2 *mg* die blaue Farbe der Lösungen von Kupferoxydammoniak, für Mengen von 0,2 bis 0,02 *mg* die verschiedene Intensität der Rothfärbung, die auf Zusatz von Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung eintritt. Zur Ausführung der ersteren dieser Methoden dampfte der Verfasser die in der beschriebenen Weise erhaltene Kupferammoniumchloridbeziehungsweise Nitratlösung auf ungefähr 15 *cc* ein, filtrirte von etwa ausgeschiedenen Ammonsalzen ab, fügte circa 1 *cc* Ammoniak hinzu und füllte in einem Reagensglase mittlerer Weite auf 20 *cc* auf. In gleichweiten Gläsern wurden wechselnde Mengen einer Kupferlösung, die in 1 *cc* 0,1 *mg* Kupfer enthielt, mit 10 procentiger Ammonnitrat- oder Salmiaklösung auf 15 *cc* gebracht, dann mit circa 1 *cc* Ammoniak versetzt, mit Wasser auf 20 *cc* gebracht und mit den so erhaltenen Färbungen die der ersten Lösung verglichen. Etwa bis zu 1 *mg* Kupfer liefern zwei um 0,1 *mg* verschiedene Proben deutlich verschiedene Färbung. Die Menge des zuzusetzenden Ammoniaks kann nicht genau festgesetzt werden, ist vielmehr stets den besonderen Versuchsbedingungen anzupassen. Des Verfassers Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dass zwar die Anwesenheit von Salmiak, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Natriumacetat ohne Einfluss auf die Färbung ist, dass aber bei geringen Ammoniakmengen eine rothviolette Farbe resultirt, die bei starkem Ammoniaküberschuss durch violettblau in blau, durch noch mehr Ammoniak in grünblau übergeht. Es ist stets so viel Ammoniak zuzusetzen, dass gerade die reinblaue Farbe der Lösung hervortritt, und dann mit Wasser oder Ammoniakwasser auf 20 *cc* zu verdünnen. Je kupferreicher die Lösung ist, um so mehr Ammoniak wird man also zusetzen müssen.<sup>1)</sup>

Färbten sich die zu untersuchenden Lösungen mit Ammoniak nur sehr schwach blau, so wurden sie mit 1 *cc* Eisessig angesäuert und mit 0,5 *cc* einer einprocentigen Ferrocyankaliumlösung versetzt, worauf die entstehende rothbraune Färbung sofort mit derjenigen verschiedener, entsprechend behandelter, mit 10 procentiger Salmiakbeziehungsweise Ammoniumnitratlösung verdünnter Kupferlösungen verglichen wurde. Die Intensität der Farbe ist in hohem Maasse von der Menge und Concentration der Ferrocyankaliumlösung abhängig, so dass diesbezüglich eine genaue Befolgung der mitgetheilten Vorschrift nothwendig ist. Die Menge des zugesetzten Eisessigs ist ganz ohne Einfluss; die Gegenwart von Ammon-

---

<sup>1)</sup> Zur colorimetrischen Kupferbestimmung mittelst Ammoniaks vergl. G. Bischof jun., diese Zeitschrift 6, 459.

salzen und Natriumacetat beeinflusst die Färbung ebenfalls nicht, doch veranlasst sie eine baldige Trübung der Lösungen und, nach einer halben bis zwei Stunden, eine vollständige Ausscheidung des Ferrocyan-kupfers als braunrother flockiger Niederschlag. Deshalb muss, wie bereits erwähnt, der colorimetrische Vergleich sofort nach Zusatz des Ferro-cyankaliums vorgenommen werden; der Verfasser empfiehlt zur Controle auch die Menge der Niederschläge nach circa 4 stündigem Stehen zu vergleichen.<sup>1)</sup> In Uebereinstimmung mit A. Wagner<sup>2)</sup> fand er, dass noch 0,005 *mg* Kupfer in 1 *cc* Wasser gelöst eine schwach röthliche Färbung geben, um aber 10 *cc* Wasser merklich zu färben, sind 0,02 bis 0,03 *mg* Kupfer nöthig. Von einer Bestimmung kleinerer Mengen als 0,02 *mg* hat er daher abgesehen und diese Spuren, deren Ermittlung E. Mach und K. Portele<sup>3)</sup> mittelst Guajactinctur und Blausäure<sup>4)</sup> noch vorgenommen haben, gänzlich vernachlässigt. Neben den vorstehend beschriebenen colorimetrischen Methoden hat der Verfasser bei Mengen von 1,5 *mg* aufwärts mit gutem Erfolge sich des volumetrischen Ver-fahrens von de Haën<sup>5)</sup> bedient; in vereinzeltten Fällen hat er auch das Kupfer elektrolytisch gefällt. Dagegen hat ihm die Fällung des Kupfers als Oxyd mit Natronlauge in der Siedehitze fast regelmässig zu hohe Resultate gegeben, weshalb er von der Anwendung dieses Ver-fahrens abräth.<sup>6)</sup>

1) Zur colorimetrischen Kupferbestimmung mit Ferrocyankalium vergl. Nessler und Barth, diese Zeitschrift **22**, 37.

2) Diese Zeitschrift **20**, 351.

3) Tiroler landwirthschaftl. Blätter 1887.

4) Diese Zeitschrift **9**, 100; **18**, 476.

5) Vergl. R. Fresenius. Anleit. zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. Bd. I. S. 335.

6) Im hiesigen Laboratorium wird bei der Bestimmung des Kupfergehaltes in Conserven die nach der oben mitgetheilten Vorschrift des Verfassers hergestellte salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht und ein etwa ausgeschiedener Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird dann mit Ammoniak und kohleusaurem Ammon unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses 12 Stunden in der Wärme stehen gelassen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Wasser sehr gut ausgewaschen, dann auf dem Filter in Salzsäure gelöst und die Lösung noch einmal gefällt und filtrirt. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Schwefelwasserstoff anfangs bei 70°, dann in der Kälte gefällt, und der Niederschlag in bekannter Weise in Kupfersulfür übergeführt, als solches gewogen und nach dem Wiegen auf seine Reinheit geprüft. Als Einwaage verwendet man 300 *g* Substanz.

Bei sämtlichen einschlägigen Arbeiten ist selbstverständlich die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass alle Reagentien, wie auch das verwendete Filtrirpapier frei von Kupfer sind. Besondere Aufmerksamkeit erheischt das destillierte Wasser; dem Verfasser ist welches vorgekommen, das 1,1 mg Kupfer in 1 l enthielt.<sup>1)</sup> Auch dürfen kupferne Wasserbäder, Drahtnetze und Trockenschränke bei solchen Untersuchungen keine Verwendung finden; das Ersetzen der Messingbrenner durch eiserne war für den Verfasser undurchführbar<sup>2)</sup>, doch hat er sich durch genügend zahlreiche Versuche davon überzeugt, dass durch die Anwendung derselben, wie durch die sonstigen Manipulationen keine nachweisbaren Kupfermengen in die Analyse gelangen. Weiter ist auch in ausreichender Weise der Beweis dafür erbracht worden, dass nach des Verfassers Arbeitsmethode alles vorhandene Kupfer quantitativ gefunden wird.

V. Vedrödi<sup>3)</sup> glaubte in ungarischem Weizen und Paprika Kupfermengen bis zu 720 mg, beziehungsweise 1300 mg in 1 kg nachgewiesen zu haben. Eine Nachprüfung dieser aus dem Rahmen der bisherigen Kenntnisse völlig herausfallenden Angaben, die Lehmann in der vorbesprochenen Arbeit unternahm, bestätigte diese Resultate nicht, er-

---

1) Das Vorkommen stark kupferhaltigen destillierten Wassers kann ich aus eigener Erfahrung bestätigen; das Kupfer war in diesem Fall als Kupferoxydammoniak vorhanden. Desgleichen wies auch Em. Deltour (Bull. de l'assoc. belge des chimistes 6, 55) Kupfer in destilliertem Wasser nach. L. G.

2) Im hiesigen Laboratorium werden bei derartigen Arbeiten seit Jahren gläserne Bunsenbrenner benutzt, die man sich mit minimalen Unkosten und geringer Mühe leicht selbst herstellen kann. Um ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr von 6 mm lichter Weite wird eine kreisrunde Gypsplatte von 7 cm Durchmesser und 2 cm Höhe derart gegossen, dass der eine Schenkel radial aus derselben heraussteht, der andere, in eine nicht zu feine Spitze ausgezogene, aus dem Centrum der Gypsplatte vertical etwa 4 cm in die Höhe ragt. Die Gypsplatte dient als Brennerfuss, der radiale Schenkel als Schlauchansatzstück, der verticale als Gasaustrittöffnung. Die letztere concentrisch umfassend ist in die Gypsplatte vor dem Erhärten noch eine kurze Spirale von starkem Eisendraht eingesteckt, die durch ihre Federkraft ein in diese Spirale eingeschobenes 12,5 cm langes Stück Verbrennungsrohr von 12 mm lichter Weite festhält. Dasselbe dient als Brennerröhre und lässt sich in der Spirale vertical auf- und abschieben, wodurch eine Regulirung des Luftzutrittes zum Brenner ermöglicht wird. Als Form für die Gypsplatte kann zum Beispiel eine Pappschachtel dienen. Die Construction dieses Brenners ist derjenigen nachgebildet, die Stöckmann in dieser Zeitschrift 13, 27 angegeben hat; vergl. auch P. Ebell, daselbst 18, 257. L. G.

3) Chemiker-Zeitung 17, 1932.

gab vielmehr Werthe, die bei 7,5 *mg*, beziehungsweise 25—50 *mg* lagen. Vedrödi hält in zwei neueren Publicationen<sup>1)</sup> seine Angaben aufrecht und meint die Differenzen auf die Verschiedenheiten der Untersuchungsmethode zurückführen zu können. Er äscherte die betreffenden Objecte im Porzellantiegel in einem Muffelofen ein, fällte die filtrirte Salzsäurelösung der Asche mit Schwefelwasserstoff, röstete den getrockneten Niederschlag im Muffelofen, befeuchtete ihn mit Salpetersäure, glühte darauf und betrachtete den erhaltenen Rückstand als reines Kupferoxyd. Die von Lehmann gerügte mangelhafte Uebereinstimmung der Controlanalysen gleicher Proben<sup>2)</sup> glaubt der Verfasser auf eine differente Zusammensetzung der einzelnen Körner zurückführen zu können.

Im Anschluss an Vorstehendes verweise ich noch auf eine Arbeit von J. Brandl<sup>3)</sup>, in der zahlreiche neue Experimentaluntersuchungen zur Frage nach der toxikologischen Bedeutung des Kupfers mitgetheilt sind.

**Ueber normale Bestandtheile der Bierwürze, die als abnorm angesehen werden können,** berichtet J. Brandl.<sup>4)</sup> Hierher gehört neben Oxalsäure, schwefliger Säure, Borsäure und einem alkaloidähnlichen Körper vor Allem eine Substanz, die eine scheinbare Salicylsäure-reaction bedingt. Dieselbe findet sich in wässrigen Auszügen aus Caramelmalz und konnte aus dem Condensate der Röstdämpfe einer Malzkaffee-fabrik im Grossen dargestellt werden. Brandl nennt sie Maltol. Das Maltol hat die Formel  $C_6H_6O_3$ , es löst sich in Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt, es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung in der Wärme, es kann aus Aether oder Chloroform leicht in Krystallen erhalten werden und schmilzt bei 148° C. Mit Eisenchlorid gibt seine Lösung eine prachtvolle purpurviolette Färbung. Von der Salicylsäure lässt es sich durch sein Verhalten gegen frisch bereitetes Millon'sches Reagens (auf 1 *cc* Quecksilber 9 *cc* concentrirte Salpetersäure und Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser) unterscheiden. Sehr verdünnte Salicylsäurelösung gibt mit einigen Tropfen dieses Reagens gekocht eine

1) Chemiker-Zeitung **20**, 399 und 584.

2) Bei Weizen lagen zum Beispiel Differenzen von 80 *mg* bis 720 *mg* Kupfer in 1 *kg* vor.

3) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **13**, 104.

4) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen **16**, 303, 417 und **17**, 131; durch Dingler's polytechn. Journ. **295**, 164.