

Zur Prüfung von Gebrauchsgegenständen auf Arsenfreiheit

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 6

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983277>

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.

Wir haben diese Vergleichswerte hier mitgeteilt, weil es immer von Interesse ist, zu wissen, was eine Methode in verschiedenen Laboratorien leistet.

Die *Methode der Fettbestimmung nach Salzsäureaufschluss* ist folgende:

10 g gröber oder feiner gemahlene Teigware werden verwendet, wobei die Rückstände von der Mahlung für die Lezithin-Phosphorsäure benützt werden können. Man bringt das Material in ein 200 cm³ fassendes Becherglas, versetzt mit ca. 100 cm³ ungefähr normaler Salzsäure (10 cm³ konzentrierte HCl auf 100 cm³ verdünnt), kocht unter Umrühren vorsichtig auf, erhält 5 Minuten lang in leichtem Sieden, filtriert durch eine Porzellan-siebplatte von 5 cm Durchmesser, die mit etwas aufgeschwemmter Cellulose bedeckt ist und wäscht nach vollständigem Absaugen 3 mal mit etwas 20%iger Kochsalzlösung aus, um die Säure zu entfernen.

Der aus Fett und Protein bestehende Rückstand wird samt dem Filter in eine Reibschale gegeben und mit dem doppelten Volumen wasserfreiem Natriumsulfat und etwas Sand gründlich verrieben. Nach ungefähr 10 Minuten langem Stehen gibt man das Pulver auf eine mit Filtrierpapier bedeckte trockene Siebplatte, giesst ungefähr 20 cm³ Aether darauf, saugt ab und wäscht 6—8 mal mit kleinen Aethermengen nach. Der Rückstand wird neuerdings verrieben, wenn nötig unter Zusatz von noch etwas Natriumsulfat, und nochmals in gleicher Weise extrahiert. Die Aetherlösung wird abdestilliert, der Rückstand mit etwas Petroläther aufgenommen, die Lösung gründlich auszentrifugiert und in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert. Der Rückstand wird bis zu konstantem Gewicht bei 103—105° getrocknet und gewogen.

Zusammenfassung.

1. Die Aetherextraktion hängt bei den Teigwaren sehr von dem Mahlungsgrad ab und zwar mehr, als die Alkoholextraktion bei der Bestimmung der Lezithin-Phosphorsäure.

2. Es wird eine sich an die Methode von *Berntrop* anlehrende Methode der Fettbestimmung beschrieben.

3. Es werden einige vergleichende, in zwei Laboratorien ausgeführte Bestimmung von Fett, Lezithin-Phosphorsäure und Jodzahl angegeben.

Zur Prüfung von Gebrauchsgegenständen auf Arsenfreiheit.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Wenn bei einem Lebensmittel oder Gebrauchsgegenstand Grenzzahlen aufgestellt sind, welche nicht über- oder unterschritten werden dürfen, empfiehlt es sich u. U. im Interesse einer raschen Kontrolle, Methoden anzuwenden, welche gerade auf diese fragliche Menge eingestellt sind. Die

Bestimmung des genauen Gehaltes ist in solchen Fällen oft von geringerer Bedeutung oder sie kann gegebenenfalls nachher durch eine genauere Methode noch nachgeholt werden.

Die Eidg. Lebensmittelverordnung verlangt für Gebrauchsgegenstände, wie Farben für Lebensmittel, Kautschuk oder Metalle, welche mit Lebensmitteln in Berührung kommen, Einwicklungsmaterial, Schwefel zur Kellerbehandlung von Weinen etc. Arsenfreiheit. Als arsenfrei wird ein Material betrachtet, welches weniger als 0,2 mg Arsen in 1 g enthält. Dies ist also die Grenzzahl, auf welche in diesem Falle zu achten ist.

Ich versuchte nun, die vor einiger Zeit veröffentlichte Methode zur Arsenbestimmung¹⁾ so zu modifizieren, dass mit Leichtigkeit festgestellt werden kann, ob die fragliche Arsenmenge bei einem Material überschritten wird oder nicht. Dabei habe ich mich auf die Menge von 20 γ (0,02 mg) Arsen festgelegt. Es muss somit in allen Fällen 0,1 g Material in Arbeit genommen werden. Sind darin mehr als 20 γ Arsen vorhanden, so enthält 1 g Material mehr als 0,2 mg Arsen.

Die Verbrennung und das Ueberdestillieren des Arsentrichlorids geschieht ähnlich, wie in der zitierten Arbeit angegeben ist. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein und beobachtet, ob eine Gelbfärbung von Arsentrisulfid auftritt. Niederschläge entstehen nur bei sehr hohen Gehalten. In solchen Fällen ist das Material von vorneherein zu beanstanden; es wird sich aber empfehlen, die genaue titrimetrische Bestimmung (l. c.) auszuführen.

Ist eine mehr oder weniger gut sichtbare Gelbfärbung der Lösung eingetreten, so giesst man diese durch ein Filterchen von bestimmten Dimensionen einige male hintereinander hindurch, damit das kolloidale Sulfid gut zurückgehalten wird. Das Filterchen hat nun eine gelbliche Farbe angenommen, die oft so schwach ist, dass sie nur durch Vergleichung mit einem frischen, feuchten Filter wahrgenommen werden kann. Wir vergleichen sie mit der Färbung eines Filterchens von denselben Dimensionen, durch welches wir eine Lösung von Kaliumchromat bestimmter Konzentration gegossen haben.

Wollen wir über diese Schätzung hinaus noch die approximative Arsenmenge in den Fällen kennen lernen, wo sie mehr oder weniger als 20 γ beträgt, so verdünnen wir eine Kaliumchromat-Stammlösung bestimmten Gehaltes so weit, dass sie ein Filter gleich stark färbt, wie unser Arsentrisulfid. Aus dem Grad der Verdünnung können wir dann den Arsengehalt in einer Tabelle ablesen.

Ueber die Vorbehandlung ist Folgendes zu sagen: Metalle, die sich in Salpetersäure lösen, wie Kupfer, Zink, Messing, werden am besten zuerst damit erhitzt bzw. gelöst und dann mit Schwefelsäure abgeraucht. Bei durch konzentrierte Salpetersäure schwer angreifbaren Metallen, wie Blei und Zinn, empfiehlt sich die Verwendung einer Mischung von Salpetersäure

¹⁾ Mitt., 20, 321, 1929.

und Schwefelsäure zur Lösung bzw. Oxydation des Metalls. In gewissen Fällen, z. B. bei Kupfer, erhielt ich auch mit Schwefelsäure allein ein richtiges Resultat; bei Zinn hingegen wurde auf diese Weise zu viel Schwefelsäure zu elementarem Schwefel reduziert, welcher später störte. Jedenfalls hat die Verwendung von Schwefelsäure allein in keinem Fall irgendeinen Vorteil. Selbstverständlich darf keine Salzsäure benutzt werden, da sonst das Arsen schon bei der Auflösung als Trichlorid entweichen würde.

Bei Erdfarben, Farblacken, auch bei organischen Farbstoffen, Kautschuk oder irgendwelchen andern organischen Materialien erfolgt die Verbrennung mit Schwefelsäure und Perhydrol. Bei den Erdfarben handelt es sich natürlich weniger um eine Verbrennung, als um ein Aufschliessen. Bei kompakteren Materialien, wie Geschirrglasuren raucht man mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ab. Auch Schwefel wird mit einer Mischung dieser Säuren einige Minuten gekocht, nach dem Erkalten verdünnt, filtriert und das Filtrat wieder abgeraucht. Eine vollständige Oxydation des Schwefels durch die Mischung der beiden Säuren ist nicht leicht durchzuführen; sie ist aber auch nicht notwendig.

In allen Fällen werden 1,5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure verwendet, da die nachfolgende Destillation des Arsentrichlorids auf diese Menge eingestellt ist.

Im Folgenden seien die Resultate wiedergegeben, die ich bei verschiedenen Materialien erhielt. Es sind auch einige Dinge aufgeführt, welche mit Lebensmitteln nicht direkt in Berührung kommen sollen, wie rohe Schwefelsäure und Salzsäure, deren Gehalt aber aus andern Gründen interessieren dürfte.

Säuren, Schwefel, Metalle

	mg As pro g		mg As pro g
Rohe Schwefelsäure	0,06	Zinndübe	0,65
Rohe Salzsäure	0,002	Messingpfanne	0,14
Schwefel	0,05	Blei « <i>Kahlbaum</i> »	0
Magnesiumband	0,1	Blei, rein, in Stangen	0
Aluminiumfolie	0,1	Bleiplombe	0,2
Zinkpulver	0,1	Bleischrot	0,31
Stanniol	0,6	Kupferspäne	0,12
Stanniol	0,3	Kupferputzballen	0

Alte Künstlerfarben (Anfang 19. Jahrh.)

Ocre jaune foncée	0,15	Vermillon de Chine	0,5
Ocre pâle	0,08	Laque de Munich	0,2
Ocre d'Italie	1,3	Garance foncée	0,1
Ocre de Chine calc.	0,25	Terre verte de Verone	0,3
Terre de Sienne nature	63,5	Laque vert	325
Brun Vandyk	0,15	Bleu de Prusse	0,15
Terre de Cologne	0,08	Outremer-Guimet	0,1
Rouge de Perse	0,08		

Moderne Körperfarben

	mg As pro g		mg As pro g
Zinkweiss	0	Grün	0,1
Gelb	0,4	Pariserblau	0
Orange	0	Ultramarinblau	0,25
Krapplack	0,15	Mennige	0

Geschirr

Porzellanteller mit brauner Glasur	0 g As auf 30 cm ² Oberfläche
Fayence, rote Glasur	0 » » » 20 » »
Steingut, gelb und grün	0 » » » 11 » »

Zu beanstanden wären die beiden Stanniolproben als Einwicklungsmaterial und das Bleischrot, falls es etwa zum Reinigen von Flaschen benützt würde. In Zinn scheint demnach ein höherer Arsengehalt ziemlich leicht vorzukommen.

Von den alten Künstlerfarben fällt die Terre de Sienne nature und ganz besonders die Laque verte durch hohen Arsengehalt (6,35 und 32,5%) auf. Letztere Farbe ist nichts anderes als Schweinfurtergrün.

Selbstverständlich wurde die Bestimmung bei diesen hohen Arsengehalten mit entsprechenden Mengen wiederholt und titrimetrisch ausgeführt.

Zum Schluss sei die *Methode* zusammenfassend wiedergegeben:

0,1 g Material wird in einem kleinen Kjeldahlkolben mit 1,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure versetzt. Die Menge der Salpetersäure richtet sich nach der Art des Ausgangsmaterials. Bei Metallen wird genügend genommen, um die Lösung bzw. Oxydation zu ermöglichen; bei organischen Materialien kann die Salpetersäure auch durch Perhydrol ersetzt werden, welches man in kleinen Portionen zugibt, so dass es immer im Ueberschuss vorhanden ist. Man löst oder verbrennt, raucht ab, verdünnt mit Wasser und raucht nochmals ab, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen.

Die Lösung wird nun in ein kleines Destillierkölbchen mit herabgebogenem Schenkel²⁾ gebracht und mit demselben Volumen Wasser nachgespült. Nach dem Erkalten fügt man 2,5 cm³ konzentrierte Salzsäure, ca. 0,25 g kristallisiertes Ferrosulfat und ca. 0,02 g Kaliumbromid hinzu und destilliert in ein Reagensglas, welches 3 cm³ Wasser enthält und in ein Gefäss mit kaltem Wasser eintaucht. Vom Augenblick des Siedens an (Heisswerden des Ansatzrohrs) wird noch 20 Sekunden destilliert.

In das Destillat wird während einiger Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. 2,5 γ Arsen (1 γ = 0,001 mg) geben sich bereits zu erkennen durch eine leichte Opaleszenz, die aber nur sichtbar ist, wenn man das Reagensglas gegen einen dunkeln Hintergrund hält, 5 γ liefern eine deutliche Opaleszenz, 10 γ geben schon eine gelbliche Trübung.

²⁾ Siehe *Th. von Fellenberg, Mitt.*, 20, 326, 1929.

Man filtre la suspension de sulfure par un filtre de 3 cm de diamètre 3—4 fois, jusqu'à ce que le filtrat soit clair. La coloration restée sur le filtre est comparée à celle d'un filtre de même dimension, par lequel on a filtré une solution de potassium chromate, que l'on a diluée de 0,9 cm³ de solution à 1% sur 10 cm³. Si la coloration du filtre de sulfure est plus forte que celle du filtre de chromate, le matériel en question est défectueux.

Pour une estimation plus précise de la teneur, on se sert de la table suivante. Le chiffre de chromate indique combien de cm³ de solution à 1% de potassium chromate doivent être dilués à 10 cm³ pour que la coloration corresponde à la teneur en arsenic.

Chromatzahl	γ As	Chromatzahl	γ As
0,3	10	1,6	28
0,5	13	1,0	32
0,7	17	2,5	44
0,9	20	3,0	50
1,2	25		

Les pâtes aux œufs présentent-elles, au cours du temps, un amoindrissement en acide lécithinphosphorique.

Par Dr P. BALAVOINE, Chimiste-adjoint du Chimiste cantonal, Genève.

Cette question a été l'objet de plusieurs publications dont les conclusions divergentes ont été résumées par Popp¹⁾. S'appuyant sur ses propres expériences, cet auteur en est arrivé à conclure que la rétrogradation de l'acide lécithinphosphorique ne se produit que dans des marchandises mal fabriquées, trop humides ou conservées dans de mauvaises conditions. Ces résultats ont été, en somme, confirmés dans des travaux ultérieurs^{2), 3)}. Heiduschka et Scheller avaient conservés des marchandises passablement humides dans des flacons fermés; on peut dire que ce ne sont pas des conditions normales et habituelles de conservation des pâtes alimentaires et cela vient confirmer la conclusion de Popp, que dans des conditions convenables ces marchandises ne subissent pas de perte en acide lécithinphosphorique.

De mon côté j'ai eu l'occasion de pouvoir mettre en observation pendant une assez longue période de temps, deux lots de pâtes aux œufs frais, qui, dans leur emballage ordinaire de papier, ont été placés dans une armoire d'une chambre ni trop sèche, ni trop humide, c'est-à-dire remplissant les conditions d'un magasin normal. Voici mes résultats analytiques:

¹⁾ Z. f. öff. Chemie, 1908, 453.

²⁾ A. Heiduschka et E. Scheller. Z. f. öff. Chemie, 1910, 16, 22.

³⁾ Th. v. Fellenberg. Trav. Ch. Alim. et Hyg., 1930, 21, 212.