

Verfahren zur Veraschung von Nahrungsmitteln und von anderen organischen Stoffen zwecks Bestimmung ihres Phosphorgehalts.

Von

Dr. phil. et med. **Am. Vozárik.**

(Aus der k. k. Universitätskinderklinik in Graz, Vorstand: Prof. Dr. Josef Langer.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Dezember 1911.)

Der Phosphor in den Nahrungsmitteln ist wie bekannt zum Teil in Form von Phosphatiden enthalten, die schon bei Temperaturen unter 100° C. mehr oder minder flüchtig sind. Will man daher zur Bestimmung des Phosphorgehalts diese Stoffe auf trockenem Wege aufschließen, so muß man sie mit basischem Zusatz versetzen, da Phosphorverluste sonst unvermeidlich werden.

Gebräuchlich sind zu dem Zweck zwei Aufschließverfahren, das Sodasalpeterschmelzverfahren und das Sodaveraschungsverfahren.

Bei dem ersteren wird die passend vorbereitete Substanz mit der 10—20fachen Menge an Sodasalpeter in einer Platinschale gemengt und durch Schmelzen des Salzgemenges das Organische der Substanz zerstört.

Bei dem zweiten Verfahren wird die pulverisierte Substanz in einer Platinschale mit 5%iger Sodalösung getränkt und nach dem Eintrocknen eingeäschert.

Bei dem Schmelzverfahren dient Soda und das aus dem Salpeter stammende Ätzkali, bei dem Veraschungsverfahren nur Soda als Phosphorbindemittel.

Beiden Verfahren haften indes nicht unerhebliche Mängel an. Dem Schmelzverfahren vor allem die heftige Reaktion zwischen dem Salpeter und der organischen Substanz,¹⁾ die

¹⁾ H. Malfatti (Beiträge z. Kenntnis d. Nucleine, Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 81 ff., 1892) hat zur Vermeidung einer zu heftigen Reaktion das Verfahren zweckmäßig modifiziert, worauf hier verwiesen sei.

die Zuverlässigkeit der Bestimmung beeinträchtigt, die relativ starke Abnützung der Platinschale, die für die Weiterverarbeitung der Schmelze lästige Nitritbildung und schließlich die große Menge an Fremdsalzen, welche der phosphorsauren Lösung mit der Schmelze zugeführt wird. Bei dem zweitgenannten Verfahren muß insbesondere die Langwierigkeit der mitunter viele Stunden dauernden Veraschung und die Umständlichkeit der Arbeit, wenn sich ein Auslaugen der kohlenhaltigen Asche als Zwischenoperation nötig macht, als Nachteile des Verfahrens bezeichnet werden.

Ich versuchte das Veraschungsverfahren von Eschka¹⁾ für die Phosphorbestimmung in Nahrungsmitteln zu verwenden und fand es mit einigen Änderungen für den Zweck brauchbar.

Dieses Verfahren ist, wie man sehen wird, einfacher als die vorgenannten und bietet auch den Vorteil, daß es die unbequeme Benützung der Platinschale bei der Veraschung entbehrlich macht. Es sei mir daher gestattet, über dasselbe näheres hier mitzuteilen.

Eschka, der das fragliche Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Steinkohlen angegeben hat, läßt 1 g der mehlfingemachten Steinkohlenprobe mit einem Gemenge von 1 g Magnesia und 0,5 g Soda verrieben in einem schief liegenden Platintiegel bei Luftzutritt 1 Stunde glühen, dann unter Zusatz von 1 g Ammoniumnitrat bei aufgelegtem Tiegeldéckel noch weitere 5—10 Minuten der Flamme aussetzen, worauf die Veraschung beendet ist. Der gesamte Schwefelgehalt der Probe ist dann in Form von Sulfaten im Aschenrückstand enthalten und kann in bekannter Weise bestimmt werden.

Das Besondere dieser Veraschungsmethode gegenüber anderen besteht, außer in der Benützung des Tiegels an Stelle von Schale, in der Verwendung der nicht schmelzenden Magnesia als Mittel, um die leichtflüssigen Salze der Asche aufzusaugen und so der Asche eine lockere Beschaffenheit zu geben. Da hierdurch der Verbrennungsluft eine große Angriffsfläche geboten wird, kann die Veraschung schneller und voll-

¹⁾ Dinglers polytechn. Journ., Bd. 212, S. 403, 1874; E. Fischer. Die chem. Technologie d. Brennstoffe, Braunschweig 1897, Bd. 1, S. 116.

ständiger erfolgen und der umständliche Zwischenprozeß des Auslaugens der kohlehaltigen Asche fortfallen.

In ähnlicher Weise wie hier die Steinkohle müssen selbstredend auch andere organische Stoffe mit Vorteil einzuäschern sein, auch muß es möglich sein, in dieser Weise wie den Schwefelgehalt so auch den Phosphorgehalt der Substanz ohne Verluste in der Asche festzuhalten.

Der Versuch bestätigte diese Erwartung, die Methode mußte aber für den vorliegenden Zweck im Einigen abgeändert werden.

Zunächst in der Art des Mischens der Probe mit ihrem basischen Zusatz. Da Nahrungsmittelproben vielfach zäh und schwerzerreiblich sind, das Sodamagnesiumgemisch aber dicht und klümperig ist, so lassen sich beide durch Verreiben in einer Reibschale nicht immer innig mischen. Ich habe daher das Verreiben in der Reibschale durch einfaches Verrühren der Stoffe in dem Tiegel selbst, das Sodamagnesiumgemisch aber durch reine gebrannte Magnesia ersetzt und setzte das Alkali für die Phosphorbindung in Form einer 5%igen Sodalösung der Mischung zu.

Hierbei mußte wegen der sehr voluminösen Beschaffenheit der Magnesia, aber auch wegen ihres Tonerdegehalts, ihre Menge von 1 g auf 0,2 g herabgesetzt werden. In der Folge habe ich auch den Sodazusatz als überflüssig weglassen können, da es sich gezeigt hat, daß auch die gebrannte Magnesia imstande ist, den flüchtigen Phosphatidphosphor zu binden, und es daher nicht nötig ist, der Probe zu diesem Zweck noch Soda zuzusetzen. Ich muß aber bemerken, daß die zu verwendende Magnesia möglichst leicht, voluminös sein soll, da sie nur so beschaffen den phosphorhaltigen Dämpfen eine genügend große Absorptionsfläche darbieten und diese festhalten kann.

Es ist auch zweckmäßig, die käufliche Magnesia vor ihrer Verwendung durch ein Haarsieb durchzulassen, um sie aufzulockern und die stets vorhandenen Klümpchen zu zerteilen.

Dichte oder durch den Veraschungsprozeß dicht gewordene fand ich als zu wenig wirksam. Hat man daher größere Mengen einer phosphorarmen Substanz in zwei oder mehr Portionen

zu veraschen, so ist jede neue Portion mit frischer Magnesia anzusetzen.

Die von mir verwendete hatte ein Gewicht von 4,5 g pro 100 ccm.

Selbstredend soll die Magnesia auch chemisch möglichst rein sein und namentlich keine größeren Mengen an Tonerde, Eisenoxyd und Kalk enthalten.

Die Menge der Magnesia muß ferner im Verhältnis zu der zu veraschenden Substanzmenge stehen und die Substanz selbst eine geeignete Beschaffenheit haben.

Was den ersten Punkt anbelangt, so habe ich für einen 15 g Platintiegel 1 g der Probe von animalischer Herkunft oder 3 g von Vegetabilien auf 0,2 g der Magnesia als passende Substanzmenge gefunden.

Milch und andere wasserreiche Substanz habe ich nach bekannten Verfahren¹⁾ in der Weise für den Versuch vorbereitet, daß ich die erstere nach vorherigem Eindampfen im Wasserbad, die andere aber direkt im Wassertrockenschrank bei 45° C. getrocknet und dann durch Vermahlen und Sieben auf den erforderlichen Feinheitsgrad der Zerkleinerung gebracht habe. Für diesen Zweck habe ich eine zerlegbare, leicht zu reinigende Pfeffermühle mit gläsernem Gehäuse benützt, zum Durchsieben der Probe aber ein Haarsieb von etwa 0,25 mm Maschenweite.

Ich habe ferner auch von der unbequemen Anwendung von Ammoniumnitrat abgesehen und es vorgezogen, statt dieser lieber die Veraschung länger dauern zu lassen.

Die Ausführung des Versuchs gestaltet sich im einzelnen wie folgt:

1 g bzw. 3 g der feinvermahlenden Substanz werden mit 0,2 g gesiebter Magnesia im Platintiegel mittels eines Glasstäbchens sorgfältig gemengt und bei schief gelegtem offenen Tiegel zur Verkohlung gebracht. Die Bunsenflamme wird, indem man sie gegen den Tiegelrand richtet, so eingestellt, daß die

¹⁾ Vgl. J. König, Die menschl. Nahrungsmittel, 3. Aufl. (1893), Bd. 2, S. 54, und Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb. d. physiol.-chem. Analyse, 8. Aufl. (1909), S. 554.

Verkohlung gleichmäßig fortschreitet und der Versuch bis zur Beendigung der Verkohlung, d. h. bis sich keine leuchtend brennende Gase mehr entwickeln, sich selbst überlassen werden kann. Dann verschiebt man die Flamme nach dem Tiegelboden zu, deckt den Tiegel in schiefer Lage mit dem Deckel halb zu, so daß die Verbrennungsluft den Tiegelraum von unten nach oben, um den oberen Deckelrand herum, durchstreichen kann, und sucht den Tiegel in starke Glut zu bringen. Der Versuch kann dann wieder sich selbst überlassen werden, bis die Veraschung vollendet ist.

Die Dauer der Veraschung von Stoffen animaler Herkunft schwankte bei meinen Versuchen zwischen einer halben und 2 Stunden, bei vegetabilen Proben aber, die zum Teil eine koksartig zusammengebackene, schwerverbrennliche Kohle geben, zwischen 2 und 3 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Bei wenig kokenden Stoffen, wie Fleisch, Milch, Kartoffel u. a., kann die Dauer nicht unwesentlich dadurch abgekürzt werden, daß man — nach erfolgter Verkohlung der Probe — die Kohle zur Rotglut bringt, dann nach Wegziehen der Flamme verglimmen läßt und diese Manipulation mehrmals wiederholt. Auch Umrühren der kohlehaltigen Asche mittels eines Platindrahts beschleunigt die Veraschung. Die Veraschungsdauer hängt im übrigen auch von der Veraschungstemperatur und anderen Momenten der Versuchsanordnung ab und kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken.

Die Asche, die bei dieser Methode erhalten wird, stellt ein loses, bei vegetabilen Proben auch lockeres Pulver dar, welches, da es der Tiegelwand niemals fest anhaftet, leicht aus dem Tiegel zu bringen ist.

Die Bestimmung des Phosphorsäuregehalts der Asche kann dann titrimetrisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.

Nachstehend seien die Bestimmungsergebnisse von einigen Proben mitgeteilt, die auf verschiedene Weise verascht bzw. aufgeschlossen wurden, und zwar wurden die Proben der ersten Spalte ohne allen Zusatz verascht, die der zweiten mit Zusatz von Sodamagnesia und die der dritten mit Zusatz von Magnesia allein. Die Proben der vierten Spalte wurden nach dem zu-

verlässigen Neumannschen Säureverfahren¹⁾ als Kontrollverfahren mit Salpeterschwefelsäure aufgeschlossen. Die Phosphorsäure bestimmte ich bei allen Proben nach einem Verfahren, als welches ich das urantitrimetrische gewählt habe. Über das Nähere dieser Bestimmung vergleiche man die Seite 448 ff. des nachfolgenden Aufsatzes über die Behandlung des schwefelsauren Aufschlusses der Proben die Fußnote.

Die Wirkung des basischen Zusatzes macht sich bei den untersuchten Nahrungsmittelproben verschieden stark bemerkbar. Sie ist bei dem, eine saure Asche liefernden Eidotter am stärksten; der Phosphorverlust bei der Veraschung ohne basischen Zusatz beträgt hier 84%. Dann folgen Mais mit 26%, Milch und Fleisch mit 8—10% und Reis mit 4% Verlust. Erbsen-, Weißsemel- und Kartoffelaschen haben den ganzen Phosphorgehalt der Proben auch ohne basischen Zusatz festgehalten und der Wert des letzteren beschränkte sich hier lediglich auf die Beschleunigung der Veraschung.

Alle diese Stoffe geben nach meiner Ermittlung eine alkalisch reagierende Asche. Der Unterschied in ihrem Ver-

¹⁾ A. Neumann, Einfache Veraschungsmethode, Diese Zeitschrift, Bd. 37, 113 ff. (1902).

Ich habe bei dieser Methode 0,5 bis 1 g von animalen und 3 bis 4 g von vegetabilen Proben im Kjeldahl-Kolben mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit der erforderlichen Menge an Salpetersäure von 1,40 spez. Gew., die in Portionen von je 5 ccm zugesetzt wurde, siedend oxydiert, bis eine fast farblose Lösung erhalten wurde. Bei den vegetabilen Proben führte ich die Oxydation mit 3 bis 4 g Ammoniumnitrat zu Ende. Mitunter behielten aber die Lösungen dieser Proben eine rotgelbe Farbe, die in diesen Fällen von aus dem Glase des Kolbens gelöstem Eisen herrührte.

Zur Überführung der schwefelsauren Lösung in die essigsäure habe ich die Hauptmenge der Schwefelsäure mit 10%, den Rest mit 2%igem Ammoniak gegen Phenolphthalein als Indikator neutralisiert und mit 0,5 bis 1 ccm des 2%igen Ammoniaks im Überschuß versetzt. Dann neutralisierte ich die Lösung mit $\frac{n}{s}$ -Essigsäure und säuerte sie mit 2 bis 3 ccm dieser Säure an.

Die Lösungen durften für diese Operation nicht rotgelb gefärbt sein und mußten sorgfältig gekühlt werden, da der Indikator sonst versagte.

Die weitere Behandlung der Lösungen geschah nach dem in der nachfolgenden Arbeit auf S. 450 mitgeteilten Verfahren.

halten gegenüber dem basischen Zusatz dürfte daher außer mit Unterschieden im Gehalt an Phosphatiden insbesondere mit ihrem mehr oder weniger großen Eigengehalt an basischen Mineralbestandteilen zusammenhängen.

P_2O_5 -Gehalt in 100 Teilen Trockensubstanz.

	Substanz eingeäschert			Substanz oxydiert mit Salpeterschwefelsäure P_2O_5 %
	ohne Zusatz P_2O_5 %	mit Soda- und Magnesia-zusatz P_2O_5 %	mit Magnesia-zusatz P_2O_5 %	
Rindfleisch I, mager	1,80	—	2,00	2,01
" II, "	—	—	1,97	1,99
Kuhmilch I	1,87	—	2,03	—
" II	—	—	1,96	1,99
Hühnereidotter	0,45	2,73	2,74	—
Weißsemmel (Wecken)	0,36	0,36	0,36	—
Weizengrieß (Tafelgrieß)	0,28	0,29	0,31	0,31
Maisgrieß (Polentam.)	0,19	0,25	0,26	0,26
Reis (feinster Glasreis)	0,24	0,27	0,25	0,25
Kartoffeln	0,64	0,64	—	—
Erbsen, geschält	1,24	—	1,24	—

Den Wirksamkeitsunterschied zwischen der reinen Magnesia und der Sodamagnesia betreffend, habe ich schon früher gesagt, daß sich solcher nicht ergeben hat; beide Zusätze sind gleich wirksam. Die mit ihnen erzielten Ergebnisse selbst stimmen mit denen der Kontrollmethode überein.