

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 46 (1955)

Heft: 2

Artikel: Der Polarograph als Hilfsmittel für Getränkeanalysen. 2. Mitteilung, Die quantitative polarographische Bestimmung von Kupfer in süßen und vergorenen Getränken

Autor: Tanner, H. / Rentschler, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983087>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 18.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Der Polarograph als Hilfsmittel für Getränkeanalysen

2. Mitteilung *)

Die quantitative polarographische Bestimmung von Kupfer in süßen und vergorenen Getränken

Von *H. Tanner* und *H. Rentschler*

(Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

Infolge der immer ausgedehnteren Verwendung von aus Kupfer hergestellten Geräten und Leitungen in Kellereibetrieben tritt dieses Metall in Getränken seit einiger Zeit in verstärktem Ausmass nachteilig in Erscheinung. An dieser Tatsache mögen auch die gegenüber früher häufiger ausgeführten Spritzungen der Obstbäume und Reben mit kupferhaltigen Spritzmitteln beteiligt sein. Die durch eine solche Behandlung erfolgte Beeinflussung der resultierenden Getränke ist allerdings nur in extremen Fällen degustativ wahrnehmbar; dennoch sind offenbar verschiedene, seit einiger Zeit sowohl in alkoholfreien als auch in vergorenen Obst- und Traubensäften auftretende eigenartige Trübungen auf die Anwesenheit erhöhter Kupfermengen zurückzuführen. Leider war die genaue Charakterisierung dieser Trübungen bis heute nur zum Teil möglich.

Vor einigen Jahren ist es uns gelungen, eine besonders in Flaschenweinen auftretende Trübung zu charakterisieren, welche sich nach unseren Untersuchungen durch Verbindung des enthaltenen Kupfers mit schwefliger Säure bildet. Diesen als Kupfersulfittrübung bezeichneten Weinefehler, über den wir an anderer Stelle ausführlich berichtet haben ¹⁾, vermag in Weinen nur dann aufzutreten, wenn deren Kupfergehalte das durchschnittliche Mass von 2 bis 3 mg/l überschreitet und wenn gleichzeitig deren Gehalt an gesamter schwefliger Säure mehr als 100 bis 150 mg/l beträgt. Die sich aus den genannten Komponenten bildende Verbindung, das Kupfer(II)-Sulfit, ist im Wein löslich. Durch Lichteinwirkung infolge photochemischer Reduktion oder durch freie schweflige Säure wird diese Verbindung in das schwerlösliche Kupfer(I)-Sulfit übergeführt, eine rotbraune Verbindung, welche als Ursache für das Trübwerden der Weine erkannt werden konnte. — Eine ähnliche Trübung, welche insbesondere in *alkoholfreien* Obst- und Traubensäften auftritt und die von uns bis heute nicht restlos aufgeklärt werden konnte, beruht auf der Bildung einer aus Kupfer einerseits und einer Polysaccharidkomponente andererseits bestehenden schwerlöslichen Verbindung. Auch diese Trübung tritt stets in Säften mit erhöhtem Kupfergehalt auf; sie kann daran erkannt werden, dass die von ihr befallenen alkoholfreien Säfte einen feinen, jedoch deutlich wahrnehmbaren Schleier aufweisen, welcher beim Stehen des Getränkes am Tageslicht rasch und vollständig verschwindet, so dass ein glanzhelles Getränk resultiert.

*) Erste Mitteilung: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung **96**, 161 (1953).

Was die degustativ wahrnehmbare Beeinflussung der Getränke durch Kupfer betrifft, so treten Gehalte bis zu 10 mg/l fast nie nachteilig in Erscheinung. Dagegen erzeugen stärker kupferhaltige Getränke oft einen deutlichen Metallgeschmack und in extremen Fällen Brechreiz. Wir werden weiter unten auf die Abhängigkeit dieser Erscheinungen vom Kupfergehalt näher eintreten.

In Deutschland scheinen Kupfertrübungen von Getränken von untergeordneter Bedeutung zu sein. Diese Tatsache dürfte darauf zurückzuführen sein dass dort die sog. Blauschönung der Traubensäfte und Weine üblich ist, eine Schönung mit Kaliumferrocyanid, welcher der Grossteil der in den Verkehr gebrachten Getränke unterzogen wird und durch die sowohl ein Überschuss an Eisen als auch an Kupfer und Zink entfernt wird. In der Schweiz ist die Blauschönung der Getränke aus guten Gründen verboten. Eine andere Möglichkeit, durch unsachgemässe Kellerbehandlung allfällig in ein Getränk gelangtes überschüssiges Kupfer zu entfernen, besitzen wir leider nicht. So ist es insbesondere *nicht* möglich, unter Verwendung der für die Wiederherstellung stark eisenhaltiger Weine in der Schweiz provisorisch zugelassenen Salze der Inositphosphorsäure das in Getränken enthaltene Kupfer ebenfalls auszufällen.

Die Schweizerische Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 26. 5. 1936 bestimmt in Art. 347, Abs. 1, dass *Traubenmoste zur Weinbereitung* höchstens 50 mg, *Sauser* höchstens 20 mg und *Weine* höchstens 10 mg Kupfer im Liter enthalten dürfen. Für eigentliche *Süssweine*, trockene und süsse Dessertweine sowie für gespriteten Weinmost dagegen ist ein Höchstgehalt von 20 mg/l toleriert. Bezüglich des *alkoholfreien Traubensaftes* weist Art. 332, Abs. 5, der genannten Verordnung darauf hin, dass dessen Kupfergehalt höchstens 10 mg/l betragen darf. *Unvergorene Kernobstsäfte* sind gemäss Art. 281, Abs. 6, der nämlichen Beschränkung unterworfen wie Traubensäfte.

* Unsere Ausführungen lassen erkennen, dass es für den sich mit der Untersuchung von Getränken befassenden Lebensmittelchemiker von Bedeutung ist, für die analytische Bestimmung des Kupfers ein Verfahren zu besitzen, welches die rasche und exakte Bestimmung dieses Metalls sowohl in zuckerhaltigen als auch in vergorenen Getränken ermöglicht. Gemäss der im Schweiz. Lebensmittelbuch für die Untersuchung von Wein enthaltenen Bestimmungsmethode ²⁾ wird das zu untersuchende Getränk nass verbrannt; in die in Wasser aufgenommene Lösung der Asche wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, das erhaltene Sulfid mit Wasserstoffsperoxyd versetzt und die Lösung zur Trockene verdampft. Nach dem Zusatz von Fehling'scher Lösung II resultiert eine mehr oder weniger stark gefärbte blaue Lösung, deren Farbintensität durch kolorimetrischen Vergleich mit jener von entsprechenden Standardlösungen ermittelt wird. — Für die Bestimmung des Kupfers in *Gemüsekonserven* wird ähnlich verfahren, indem die mit Salpeter- oder Schwefelsäure nass veraschte Probe in Salpetersäure aufgenommen und das erhaltene Kupfer durch Elektrolyse oder kolorimetrisch nach *v. Fellenberg* bestimmt wird. — Beide Verfahren weisen den

Nachteil einer sehr geringen Empfindlichkeit auf; Mengen von weniger als 2 mg Kupfer im Liter können damit kaum erfasst werden. Wohl lassen sich nach dem genannten Verfahren bei Anwendung umfangreicher Getränke- bzw. Konservenproben bessere Resultate erzielen, doch steht der für die Veraschung so grosser Proben benötigte Zeitaufwand in keinem Verhältnis zu der zu erzielenden Genauigkeit des Resultates.

Mit der exakten Bestimmung des Kupfers in Weinen auf polarographischem Weg hat sich erstmals *Humberto de Almeida* ³⁾ befasst. Diesem portugiesischen Forscher ist es gelungen, das in Weinen enthaltene Kupfer polarographisch zu erfassen. Für die Bestimmung geht *Almeida* von 100 ml Wein aus, welche er in bekannter Weise verascht; die polarographische Bestimmung des Kupfers führt er in der gelösten Weinasche aus. — Neuerdings haben sich *Hennig* und *Burkhardt* ⁴⁾ mit der gleichzeitigen quantitativen polarographischen Bestimmung von Kupfer und Zink befasst. Das von diesen Forschern ausgearbeitete Verfahren geht ebenfalls von 100 ml Wein aus, welche verascht werden; es gestattet, aus der Höhe der aufgenommenen Kurven mittels einer Eichgeraden direkt den zugehörigen Metallgehalt abzulesen. Dagegen ist das Verfahren abhängig von der Tropfgeschwindigkeit der Quecksilberelektrode und von der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wird. — Die erwähnten Autoren geben in ihrer Veröffentlichung eine gute Übersicht über die verschiedenen für die Bestimmung von Kupfer und Zink in Weinen bisher bekannt gewordenen Analysenverfahren.

Da wir uns ebenso häufig mit alkoholfreien Traubensäften wie mit vergorenen Weinen zu befassen haben, schienen uns die beiden erwähnten Verfahren für unsere Versuche wenig geeignet. Beide Verfahren weisen den grossen Nachteil auf, dass sich die polarographische Bestimmung des Kupfers in *Abwesenheit* von Zuckern wohl einigermaßen rasch durchführen lässt, dass aber beim Vorliegen zuckerhaltiger bzw. alkoholfreier Getränke infolge des für die Veraschung des Zuckers erforderlichen Zeitaufwandes die Kupferbestimmung allzu zeitraubend und umständlich ist.

Für das von uns ausgearbeitete Verfahren der polarographischen Kupferbestimmung benötigen wir nur 10 bzw. 20 ml Getränk. Da unvergorene Säfte in der Regel etwas mehr Kupfer enthalten und überdies umständlicher zu veraschen sind, verwenden wir von den letztern nur 10 ml, während wir für die Untersuchung von vollständig vergorenen Weinen und Obtsweinen von 20 ml ausgehen. Als erstes wird die Getränkeprobe verascht und nach ihrer Überführung in das Chlorid völlig getrocknet. Für die polarographische Bestimmung lösen wir den Rückstand in Salzsäure und nehmen die Kurven unter Zusatz von Äthylendiamin und Ammoniumchlorid auf. Durch den Zusatz des von uns für polarographische Bestimmungen erstmals angewendeten Lösungsmittels Äthylendiamin werden auffallend regelmässige und steile Kurven erhalten, welche es ermöglichen, die erhaltenen Stufen besonders genau zu vermessen (Abb. 1). Nach dem von uns vorgeschlagenen Verfahren werden nicht, wie dies bei der polarographischen Bestimmung nach *Hennig* und *Burkhardt* der Fall ist, für das ein-

und zweiwertige Kupfer getrennte Stufen erhalten, sondern die beiden Kurven fallen zusammen, wodurch die unmittelbare Bestimmung des gesamten vorhandenen Kupfers ermöglicht wird. Dies dürfte auf die komplexe Bindung des Kupfers durch Äthylendiamin zurückzuführen sein. Über alle Einzelheiten möchten wir im nachfolgenden experimentellen Teil ausführlich berichten.

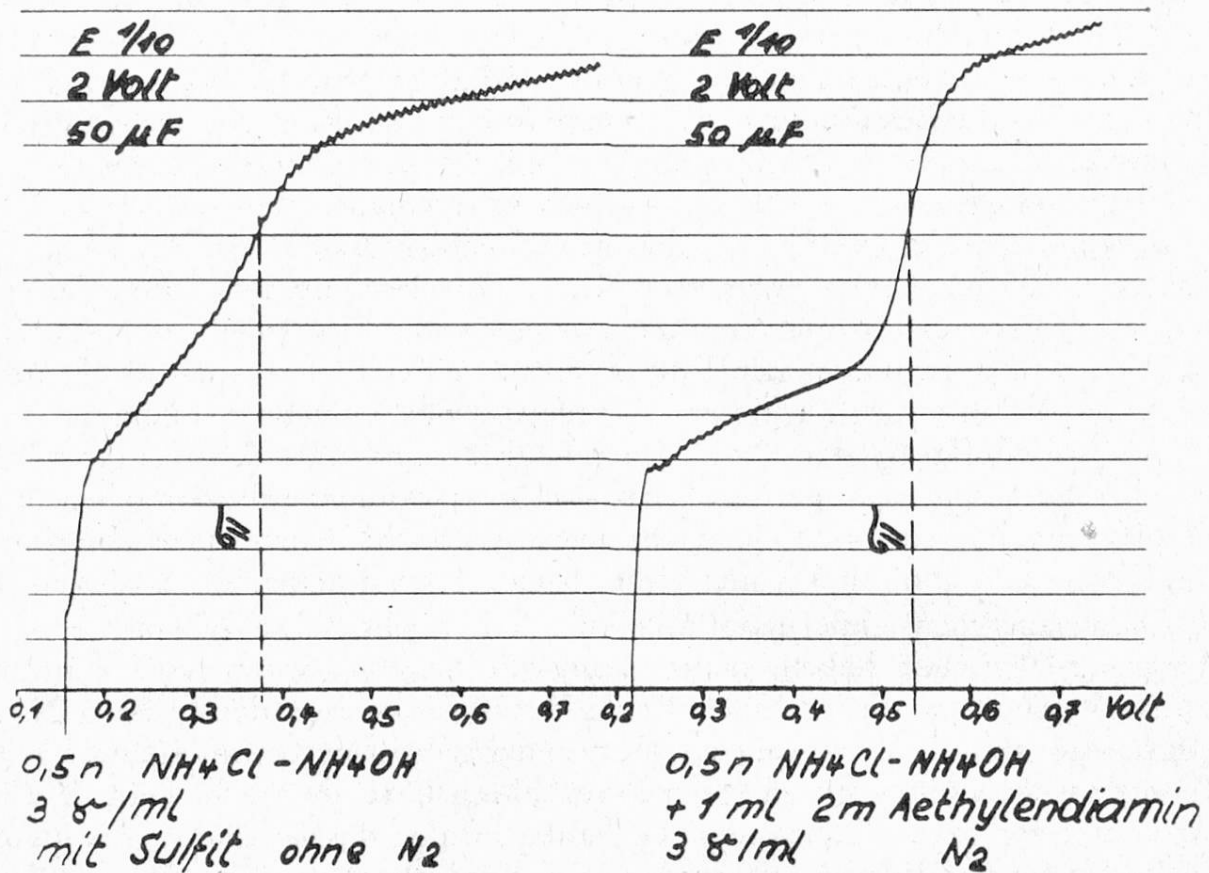


Abb. 1

Links: Ohne Zusatz von Äthylendiamin erhaltene Kupferstufe
 Rechts: Unter Zusatz von Äthylendiamin erhaltene Kupferstufe

Im Verlauf unserer Arbeiten haben wir zahlreiche weisse und rote Traubenmoste ab Presse, in welchen gemäss Art. 347 der Schweiz. Lebensmittelverordnung bis zu 50 mg/l Kupfer enthalten sein dürfen, untersucht. Wir ermittelten die nachfolgenden Zahlenwerte:

		Kupfergehalt mg/l			Kupfergehalt mg/l		
<i>Weisser</i>	Traubenmost	A	8,2	<i>Roter</i>	Traubenmost	M	1,35
	do.	B	5,9		do.	N	3,3
	do.	C	3,6		do.	O	7,0
	do.	D	6,0		do.	P	1,6
	do.	E	5,7		do.	R	7,8
	do.	F	5,9		do.	S	7,0
	do.	G	4,6		do.	T	2,6
	do.	H	5,0		do.	U	2,2
	do.	I	5,5				

Der obigen Zusammenstellung kann entnommen werden, dass die von uns gefundenen Werte ganz wesentlich unter den für Traubenmoste ab Presse zulässigen Höchstwerten liegen und sogar durchwegs den für Traubensäfte festgelegten Maximalgehalt von 10 mg/l unterschreiten. Wir möchten daraus folgern, dass sowohl die für Traubenmoste ab Presse festgelegte Höchstgrenze von 50 mg/l als auch jene von 20 mg/l für Sauser ohne Bedenken fallen gelassen und die für Traubensäfte geltende Höchstmenge von 10 mg/l auch auf die ersteren Getränke ausgedehnt werden könnte.

Wir erachten unsere Forderung zur Beschränkung der Höchstgehalte von Traubenmosten ab Presse und von Sauser an Kupfer auf 10 mg/l als umso berechtigter, als uns verschiedentlich weisse Traubenmoste ab Presse zur Untersuchung eingesandt worden sind, welche offenbar von stark mit Kupferspritzmitteln behafteten, ungewaschenen Trauben herrührten, die schon degustativ einen stark erhöhten Kupfergehalt erkennen liessen und *ungeniessbar* waren. Obschon sich die Kupfergehalte solcher Moste innerhalb der für sie festgelegten Werte bewegten und weniger als 50 mg/l betrugten, konnten sie von uns auch nicht in kleinen Mengen getrunken werden, ohne innert kurzer Frist zum Erbrechen zu führen. Wohl scheidet sich Kupfer im Verlaufe der Gärung in Form von unlöslichen Salzen sehr weitgehend spontan ab, so dass in den resultierenden Jungweinen erfahrungsgemäss höchstens noch ca. 10 % des ursprünglich vorhandenen Kupfers gefunden werden. Dennoch ist es nicht zu verantworten, dass solche Moste als Sauser in den Konsum gelangen. Durch Beschränkung des Maximalgehaltes an Kupfer auf 10 mg/l, mit Gültigkeit sowohl für Traubenmoste ab Presse wie auch für Traubensäfte und für Sauser, kann dieser Gefahr begegnet werden.

Wir haben die Absicht, mittels des von uns für die Bestimmung des Kupfers in Getränken ausgearbeiteten Verfahrens sowohl Süssmoste und Traubensäfte als auch Obstweine und Weine des Handels auf ihre Kupfergehalte zu untersuchen. Die Analyse der im Handel erhältlichen alkoholfreien weissen Traubensäfte schweizerischer Provenienz ist bereits abgeschlossen; eine Zusammenstellung der in diesen Säften ermittelten Kupfergehalte sei nachfolgend angeführt. Wir haben darauf verzichtet, die untersuchten Traubensäfte mit den

Namen der Hersteller zu bezeichnen; auf Anfrage geben wir jedoch den Verarbeitungsbetrieben gerne Auskunft über die in ihren Säften gefundenen Kupfergehalte.

Kupfergehalte weisser Traubensäfte des Handels

Fortlaufende Nr.	Kupfergehalt in mg/l	Fortlaufende Nr.	Kupfergehalt in mg/l
1	3,8	14	4,1
2	4,5	15	4,6
3	3,7	16	7,2
4	7,9	17	2,0
5	5,7	18	8,5
6	6,9	19	2,7
7	4,2	20	2,1
8	3,4	21	4,5
9	10,6 !	22	4,1
10	3,4	23	5,7
11	5,9	24	5,8
12	3,9	25	1,7
13	4,9	26	5,0

Aus den gefundenen Zahlenwerten ist ersichtlich, dass die Kupfergehalte der von uns untersuchten weissen Traubensäfte im Mittel 3—6 mg/l betragen. Während das für solche Säfte zulässige Höchstmass von 10 mg/l nur in einem einzigen Fall schwach überschritten ist, sind darunter auch erstaunlich niedrige Werte von 1,7 bzw. 2,0 mg/l. Aus der vorliegenden Untersuchung ist ersichtlich, dass das für Traubensäfte amtlich festgelegte Höchstmass von 10 mg Kupfer pro Liter durchaus zu Recht besteht. Die tiefere Ansetzung der Höchstmenge würde wohl dann und wann einen Traubensaft-Hersteller in Verlegenheit bringen. Auf Grund von Kupferbestimmungen ist es somit möglich, zu beurteilen, ob in einem Betrieb jede Berührung mit kupfernen Geräten und Leitungen unterbleibt oder ob ein Kontakt der Getränke mit Kupfer wahrscheinlich ist.

Experimentelles

1. Apparat und Elektrolysiergefäss

Als Polarographen verwenden wir die Apparatur der Firma Leybold, Köln, Modell 35. — Der Aufbau des von uns benützten Elektrolysiergefässes ist aus der nachfolgenden Abbildung ersichtlich *).

*) Das Elektrolysiergefäss wurde in der vorliegenden Form erstmals von *A. Bussmann*, Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil, für die Bestimmung von Zink in Pflanzenteilen verwendet. Wir sprechen dem Genannten für die Überlassung des Gefässes unseren besten Dank aus.

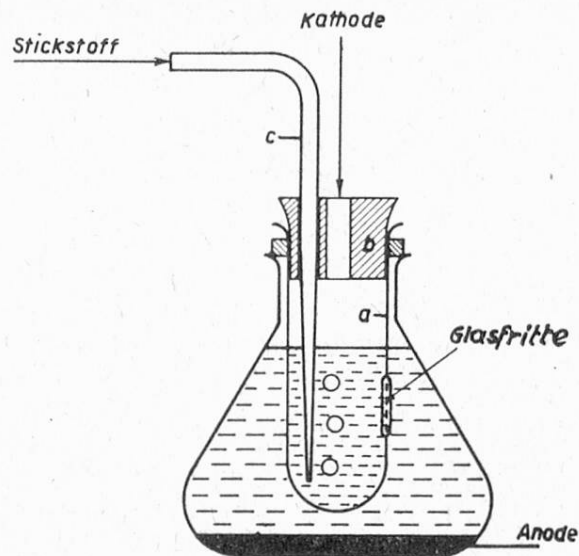


Abb. 2

Elektrolysiergefäß für die polarographische Kupferbestimmung

2. Vorbereitung der Getränkeprobe für die polarographische Kupferbestimmung

10 ml unvergorener Trauben- oder Obstsaft bzw. 20 ml Wein oder Obstwein werden in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft und anschliessend unter wiederholtem Aufnehmen in wenig Wasser vorsichtig verascht. Die weisse Asche wird in 3 ml konz. Salzsäure aufgenommen, die Lösung erneut zur Trockene verdampft und der Rückstand während 3 Stunden bei ca. 300° getrocknet. — Letzterer wird unter gelindem Erwärmen in 1 ml n-Salzsäure gelöst, mit Wasser in ein 10 ml-Messkölbchen übergeführt und nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mittels n-Ammoniumhydroxyd neutralisiert. Hierauf werden 2 ml des Grundelektrolyten *) zugesetzt und der Kolben mit Wasser bis zur Marke gefüllt. Nach gutem Durchmischen werden 5 ml der resultierenden Lösung in das für die polarographische Kupferbestimmung verwendete Elektrolysiergefäß abpipettiert.

3. Die Aufnahme der Kurven

Auf das oben beschriebene Elektrolysiergefäß (Abb. 2) wird ein zweifach gelochter Korkzapfen aufgesetzt und zum Zwecke der Gaseinleitung ein ausgezogenes Glasröhrchen bis auf den Gefäßboden eingesteckt. Nun wird während 3 Minuten ein durch Waschen mit alkalischer Pyrogallollösung von Sauerstoff restlos befreiter Stickstoff eingeleitet, und zwar mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 Blasen pro sec. Hernach wird die als Kathode verwendete Quecksilber-

*) Der Grundelektrolyt wird durch Auflösen von 4 Mol Äthylendiamin (240 g) und 2 Mol Ammoniumchlorid (107 g) in 1 Liter Wasser bereitet.

kapillare in die zweite Bohrung des Zapfens eingesetzt (siehe Abb. 2) und das Gaseinleitungsrohr bis über den Flüssigkeitsspiegel gehoben. Die Lösung ist nun für die Aufnahme der Kurven bereit.

An das Potentiometer des Polarographen legen wir eine Spannung von 2 Volt an und nehmen die Kurven bei einer Empfindlichkeit von 1/10, bei grösseren Kupfergehalten von 1/20, auf. Zur Dämpfung des Galvanometers wird ein Kondensator von 50 μ F vorgeschaltet. Das Anlegen einer Gegenspannung ist nicht nötig. Die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers beträgt 2,5 sec, die Temperatur der Lösung $20 \pm 1^\circ$. Mit der Aufnahme des Polarogrammes wird bei 0,35 Volt begonnen. Die Abscheidungsspannung des Kupfers beträgt 0,54 Volt, so dass die Aufnahme der Kurven jeweils bei 0,78 Volt abgebrochen werden kann. Das Gaseinleitungsrohr wird nun erneut bis zum Gefässboden eingetaucht, die Quecksilberkapillare herausgezogen und eine der gewählten Empfindlichkeit entsprechende Menge einer Eichlösung mit einem Kupfergehalt von 10 bzw. 20 γ /ml zugesetzt. (Bei einer Empfindlichkeit von 1/10 werden 10 γ , bei einer solchen von 1/20 20 γ zugegeben.) Anschliessend leitet man erneut während 1 Minute sauerstofffreien Stickstoff ein, setzt die Quecksilberkapillare wiederum ein und wiederholt nach dem Hochziehen des Gaseinleitungsrohres die Aufnahme der Kurve unter den gleichen Bedingungen wie das erste Mal. — Es ist empfehlenswert, die beiden Kurven jedesmal doppelt aufzunehmen, weil dadurch eine bessere Genauigkeit des Verfahrens erreicht werden kann. — Abbildung 3 zeigt verschiedene von uns bei der Kupferbestimmung in Traubensäften aufgenommene Kurvenpaare, wobei es sich bei jedem Paar um Kurven *vor* und *nach* dem Zusatz der Eichlösung handelt. Aus dieser Abbildung ist der durch die Verwendung von Äthylendiamin als Grundelektrolyt hervorgerufene steile Verlauf der Kurven, welcher ein sehr exaktes Ausmessen ermöglicht, klar ersichtlich.

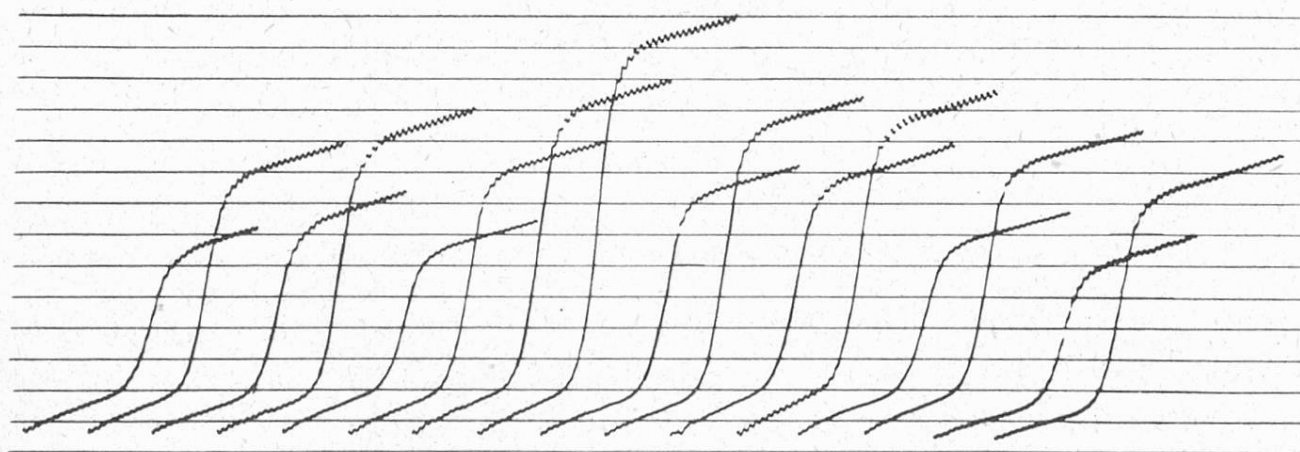


Abb. 3
Das Ausmessen der Kurven

4. Das Ausmessen der Kurven und die Berechnung des Resultates

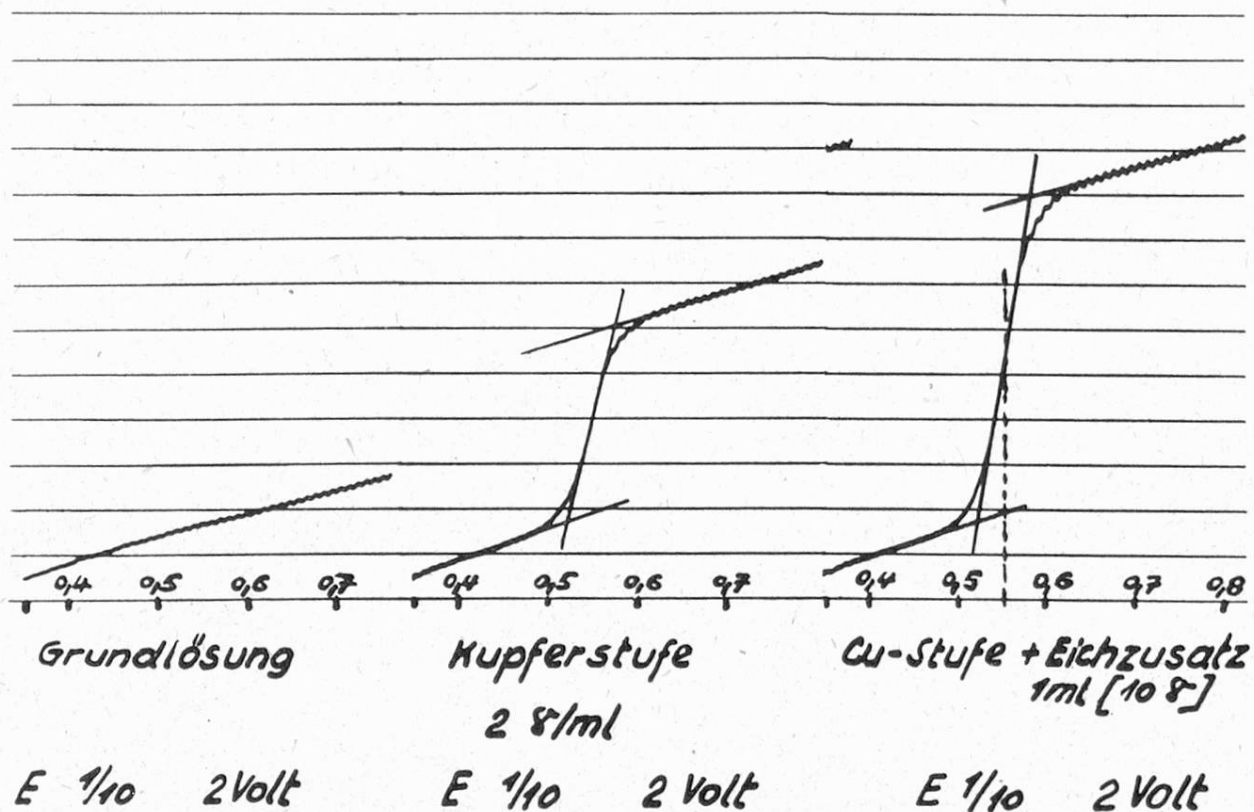


Abb. 4

Kurvenpaare ohne und mit Eichzusatz

Das Ausmessen der Kurven ist mit grosser Sorgfalt vorzunehmen (siehe Abb. 4). Bei richtiger Wahl der Empfindlichkeit lässt sich diese Arbeit mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm durchführen; die exakte Ausmessung wird übrigens durch die Verwendung einer Metallspitze anstelle eines Bleistiftes für das Anlegen der Tangenten an die Kurvenenden wesentlich erleichtert. — Sofern von 20 ml Getränk ausgegangen wird, dient uns für die Berechnung des Resultates die folgende Formel:

$$\text{Cu (in } \gamma/\text{ml)} = \frac{a \cdot c}{b + (b-a) \cdot \frac{e}{d}}$$

Wird von 10 ml Getränk ausgegangen, so ist der erhaltene Wert mit der Zahl 2 zu multiplizieren.

Es bedeuten:

- a Stufenhöhe vor Eichzusatz in mm
- b Stufenhöhe nach Eichzusatz in mm
- c Konzentration der Eichlösung in γ/ml
- d Anzahl ml zugesetzte Eichlösung
- e Volumen der ursprünglich in das Elektrolyisiergefäss gefüllten Lösung in ml

Die Berechnung des Kupfergehaltes aus den ermittelten Kurven sei an dem nachfolgenden Beispiel erläutert. Unter Verwendung von 10 ml Traubensaft seien die folgenden Werte ermittelt worden:

- a Stufenhöhe des Kupfers = 21,0 mm
- b Stufenhöhe nach Zusatz von 10 γ Kupfer/ml = 35,0 mm
- c Konzentration der Eichlösung = 10 γ /ml
- d Anzahl ml zugesetzter Eichlösung = 1 ml
- e Volumen der ursprünglich in das Elektrolyisiergefäß eingefüllten Lösung = 5 ml

Berechnung des Resultates:

$$\text{Cu (in } \gamma/\text{ml)} = \frac{21,0 \cdot 10}{35,0 + (35,0 - 21,0) \cdot \frac{5}{1}} = 2,0 \gamma/\text{ml oder } 2,0 \text{ mg/l}$$

Da in unserem Beispiel von 10 ml Traubensaft ausgegangen wurde, ist der erhaltene Wert mit der Zahl 2 zu multiplizieren:

$$2 \cdot 2 = 4 \gamma/\text{ml} = \underline{4 \text{ mg/l}}$$

Der untersuchte Traubensaft weist somit einen Kupfergehalt von 4 mg/l auf.

5. Überprüfung des Verfahrens

Aus der nachfolgenden Tabelle ist die Überprüfung des von uns vorgeschlagenen polarographischen Bestimmungsverfahrens ersichtlich. Wie der letzten Kolonne der Tabelle zu entnehmen ist, sind die aufgetretenen Fehler in keinem Falle grösser als 3,5 0/0; wir erzielen somit eine Genauigkeit, welche im Vergleich zu den bisher bekannten Bestimmungsverfahren als gut bezeichnet werden kann.

Getränkeart	Cu im ursprünglichen Getränk gefunden mg/l	Zugesetzte Cu-Menge mg/l	Gefunden nach Cu-Zusatz mg/l	Berechnet mg/l	Fehler in 0/0
Wein	1,25	2,0	3,2	3,25	- 1,5
Wein	0	2,0	2,07	2,0	+ 3,5
Wein	0	4,0	3,94	4,0	- 1,5
Wein	2,15	10,0	12,4	12,15	+ 2,0
Traubensaft	1,37	1,0	2,40	2,37	+ 1,0
Traubensaft	2,62	1,68	4,3	4,3	0
Traubensaft	3,4	0,7	4,0	4,1	- 2,5
Traubensaft	1,26	2,0	3,28	3,26	+ 0,5
Traubensaft	4,0	4,0	7,8	8,0	- 2,5

Zusammenfassung

Es wird über ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in süßen und vergorenen Obst- und Traubensäften berichtet. Für die Bestimmung werden ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit nur 10 bzw. 20 ml Getränk benötigt, so dass sich dessen Veraschung rasch durchführen lässt. Durch erstmalige Anwendung von Äthylendiamin als Grundelektrolyt werden besonders gut ausgeprägte und leicht ausmessbare Kurven erhalten. — Sowohl Traubenmoste ab Presse als auch zahlreiche weisse Traubensäfte des Handels wurden auf ihren Kupfergehalt geprüft; die ermittelten Werte sind durchwegs ganz wesentlich niedriger als die gesetzlich festgelegten Maximalgehalte (50 bzw. 10 mg/l); sie betragen im Durchschnitt 3—6 mg/l.

Résumé

On décrit un dosage polarographique du cuivre dans les jus de fruits et de raisins fermentés ou non. Sans que la précision en soit affectée, le dosage est fait avec 10 à 20 ml de jus, d'où calcination rapide. On a utilisé pour la première fois l'éthylènediamine comme électrolyte de base, ce qui a permis d'obtenir des courbes bien accentuées et facilement mesurables. On a dosé le cuivre dans des moûts de raisin prélevés au pressoir ainsi que dans de nombreux jus de raisin blancs du commerce. Les valeurs trouvées sont notablement inférieures aux maxima légaux (50, resp. 10 mg/l); elles sont en moyenne de 3 à 6 mg/l.

Summary

Description of a method for the polarographic determination of the copper content of fermented and unfermented grape musts. 10—20 ml of must are required for the determination. By using ethylenediamine as electrolyte very good curves are obtained. The copper values found were comprised between 3 and 6 mg per liter of must.

Literatur

- 1) *H. Rentschler* und *H. Tanner*, Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau **60**, 298 (1951).
- 2) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 300; *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **23**, 70 (1932).
- 3) *Anais do Instituto do Vinho do Porto* **1943**, 124.
- 4) Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung **98**, 25 (1954).