

K. Ulsch⁶⁾ vorgenommen, und die Ammoniakdestillation mit frisch geglähter Magnesia durchgeführt. Im Vergleich mit der direkt ausgeführten Ammoniakdestillation war keinerlei Zunahme festzustellen, so daß auch kein Nitrat in der Lake vorhanden war. Man kann deshalb nur annehmen, daß in diesem Fall durch ein Versehen eine zu kleine Salpetermenge verwendet wurde, so daß tatsächlich im Verlauf des Pökelprozesses die gesamte Salpetermenge zu Nitrit reduziert worden ist, und es entspricht den bisherigen Erfahrungen, daß sich dann dieses Versuchsobjekt genau so verhält, wie eine reine Nitritpökung, deren Nitritgehalt auf ein Minimum sowohl im Fleisch als auch in der Lake zurückgeht. Es scheint auch hervorzugehen, daß das Nitrit im Pökelprozess nur dann verschwindet, wenn kein Salpeter zugegen ist. In sämtlichen normalen Salpeterlaken war neben der starken Nitritbildung auch noch Salpeter nachweisbar, dessen Werte in Tabelle IV zum Teil bestimmt wurden. In den Nitritlaken war weder Nitrit noch Salpeter nachweisbar, eine Oxydation des Nitrats findet demnach nicht statt. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist sowohl bei Salpeter- als auch Nitritlake nahezu konstant und scheint nur von organischen Fleischbasen sich herzuleiten, folglich liegt auch keine Reduktion des Nitrats vor. Vermutlich wird es durch irgendeine Säurewirkung oder Kupplung zersetzt oder gebunden.

In Versuch V, Tabellen Va und b, wurden schließlich auch jene Werte festgestellt, die zur Beurteilung des Pökelprozesses und zum Vergleich der analytischen Werte notwendig sind, nämlich der Wassergehalt des Fleisches, damit alle Werte auf die Trockensubstanz oder einen mittleren Wassergehalt bezogen werden können, die Asche und der Gehalt an Kochsalz. Letzterer ist besonders wichtig zur Beurteilung des Pökelprozesses. Ein Vorzug der großen, gleichartigen Fleischstücke war es, daß man den Durchrötungsvorgang genau beobachten konnte. (Die aufeinanderfolgenden Ziffern entsprechen der Versuchsreihenfolge der Tabellen Va und b, Seitenlänge der Fleischstücke etwa 15 cm.)

Ergebnis der Versuche von Tabelle Va und Vb:

Salpeterpökung	Nitritpökung
1. noch ganz roh	$\frac{1}{3}$ der Fläche gerötet
2. Beginn der Rötung am Rand	Kern von 4 qcm noch roh
3. 3 cm tief gerötet	fast vollständig durchgerötet
4. Kern von 4 qcm noch roh	vollständig durchgerötet
5. Kern von 2 qcm noch roh	vollständig durchgerötet.

Das mit Nitrit gepökelte Fleisch war demnach zehn Tage nach dem Salzen bereits durchgerötet. In diesem Zeitpunkte begann das mit Salpeter gepökelte Fleisch sich vom Rand her erst langsam zu röten.

Die Aufnahme des Kochsalzes ist in beiden Fällen gleich und stetig ansteigend. Es wäre nun zu erwägen, ob der im Versuchsstadium 3 gefundene Salzgehalt von 3,22% bei der Nitritpökung im Innern des Fleisches als genügend für die Konservierung angesehen werden kann, so daß tatsächlich die Nitritpökung nach 10 Tagen beendet wäre. Über den Salzgehalt von Pökelfleisch existieren nur wenige Angaben.

Nothwang⁷⁾ gibt unter anderem folgende Zahlen an:

Rohes Schinken . . .	4,15—5,86% NaCl	58,70—61,89% Wasser
Kasseler Rippespeer . . .	8,70% NaCl	52,51% "
Corned beef . . .	2,04% NaCl	57,32% "

Da diese Werte sich auf geräucherte Ware beziehen, deren Wassergehalt unbedingt geringer sein muß als des nur gepökelten Fleisches, andererseits dadurch der Salzgehalt erhöht ist, wäre anzunehmen, daß im vorliegenden Falle (Nitritpökung 3), da der Wassergehalt der Probe zwischen 73,97% und 64,33% liegt, der gefundene Salzgehalt von 3,22% zur Konservierung vollständig genügen würde. Die Überlegung wird bestätigen, daß das Fleisch einen mittleren Salzgehalt von 5,68% besitzt, der zur Konservierung ausreichen muß. Der Pökelprozess wäre demnach am zehnten Tag bei Nitritzusatz beendet, während bei Salpeterzusatz die dreifache Zeit erforderlich ist. Wenn man die strenge Kälte zu Beginn des Versuches berücksichtigt, kann man wohl bei wärmerem Wetter mit einer noch kürzeren Pökeldauer rechnen, die sich bei Verwendung der „Stupfspritze“ auf wenige Tage verringern müßte.

Daß die Durchrötung des Fleisches von der Nitritbildung oder der Anwesenheit von Nitrit abhängig ist, ist dadurch erwiesen, daß die Rötung bei der Nitritpökung sofort tiefgehend einsetzt. Würde Salpeter als solcher zur Rötung beitragen, so müßte auch bei der Salpeterpökung die Rötung sofort auftreten; sie tritt aber erst ein, bis aus dem Salpeter in genügender Menge Nitrit entstanden ist. Derartige Beobachtungen finden sich leider in der Arbeit Auerbach-Rieß nicht vor.

Schließlich sei noch eine interessante Beobachtung erwähnt, die anlässlich Versuch III an den Laken gemacht wurde, als diese nach Entfernung des Fleisches längere Zeit sich selbst überlassen blieben. Der Nitritgehalt geht nämlich sowohl bei der Salpeterlake als auch bei der Nitritlake ganz bedeutend zurück und verschwindet bis auf nicht meßbare Spuren bereits am 21. Tage. — Die Salpeterlake, die am Ende der Pökung 64,0 mg Nitrit in 100 ccm enthielt, hatte am 15. Tag darauf nur noch 15,20 mg, die Nitritlake, die am Ende der

Pökung 10,75 mg Nitrit in 100 ccm enthielt, hatte 15 Tage später nur noch 0,43 mg in 100 ccm. Demnach hatte die Salpeterlake bereits 76,25%, die Nitritlake bereits 95,89% jenes Nitritgehaltes verloren, der am Schluß der Pökung in den Laken vorhanden war. Nach 20 Tagen waren in beiden Fällen nur noch Spuren vorhanden. Die Laken wurden in bedeckten Gläsern aufbewahrt und reagierten auch am 21. Tag noch sauer. Von hygienischem Interesse dürfte es sein, daß die Salpeterlake bereits nach kurzer Zeit eine dicke Schimmelschicht aufwies, während die Nitritlake auch noch nach 21 Tagen frei von Schimmel blieb. Dieselbe Beobachtung konnte anlässlich Versuch V ebenfalls festgestellt werden.

Zusammenfassung: Der Pökelprozess unter Anwendung vom Salpeter bietet das Bild eines unregelmäßig verlaufenden, von einer Reihe von Zufälligkeiten beeinflussten Vorganges. Dagegen verläuft die Pökung mit Nitrit gleichmäßig. Während bei der Salpeterpökung unter Versuchsbedingungen, die der Praxis soweit als möglich angepaßt wurden, stets bedeutende Nitritmengen, sowohl im Fleisch als auch in der Lake nachgewiesen werden konnten, nahm bei der Nitritpökung der Nitritgehalt stetig ab und belief sich am Ende der Pökung nur auf minimalste Mengen oder Spuren. Keinesfalls wurde auch nur annähernd die von Auerbach-Rieß festgestellte Grenzzahl von 15 mg NaNO₂ in 100 g Fleisch bei der Nitritpökung erreicht, während bei der Salpeterpökung meist überschritten wurde.

Man sollte glauben, daß deshalb ein direkter, entsprechend dosierter Zusatz von Nitrit dem Salpeter vorzuziehen wäre, ähnlich dem solange bekämpften Kupferzusatz zwecks Grüns der Konserven, der schließlich durch ein Übereinkommen geregelt wurde. Bekanntlich ist die durch Verordnungen geschaffene derzeitige Rechtslage die, daß jede Kupferung gesetzlich unzulässig ist, daß aber eine Beanstandung nur dann erfolgen soll, wenn der Kupfergehalt eine gewisse Grenze überschreitet. Man wird zugeben, daß das Beispiel der Kupfermünze oder des Kupferkessels auf der einen Seite, das genau bemessene giftige Kupfersalz auf der anderen Seite, der jetzigen Situation in der Pökelindustrie außerordentlich nahe kommt. Keinesfalls wäre demnach die Giftigkeit des Nitrats genügend Grund, um dessen Verwendung ohne Einschränkung zu verbieten, um so mehr, als seine richtige Verwendung vom volkswirtschaftlichen Standpunkte große Vorteile durch die bedeutende Abkürzung des Pökelprozesses zur Folge hätte, während der erwähnte Zusatz des ebenfalls giftigen Kupfersalzes zu Gemüsekonserven doch nur zur Behebung eines Schönheitsfehlers, wenn auch nach langen Kämpfen, bewilligt wurde. Schließlich hielt man sich damit an den weisen Ausspruch des Paracelsus, der schon vor 500 Jahren sagte: „Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift, allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist.“ Weit entfernt, vorliegende Versuche als abgeschlossen zu betrachten, möchte ich bemerken, daß auch Auerbach-Rieß zum Schlusse ihrer Abhandlung darauf hinweisen, daß die bisher gefundenen Unterlagen noch in mehrfacher Richtung ergänzungsbedürftig sind und eine Reihe Faktoren dabei zu berücksichtigen wären. — In Anbetracht der vielen noch ungeklärten Fragen wäre es vielleicht angezeigt, die zu Anfang erwähnten beiden Verordnungen und deren Kontrolle nicht zu rigoros zu behandeln. Es könnte das von Auerbach-Rieß festgestellte Höchstmaß von 15 mg Natriumnitrit in 100 g Fleisch als obere Grenze beibehalten und durch eine neue Verordnung der direkte Zusatz von salpetrigsauren Salzen beim Pökeln gestattet werden unter der Bedingung, daß die 15 mg in 100 g Fleisch nicht überschritten werden. Ausgedehnte Kontrollen werden wahrscheinlich dartun, daß das mit Salpeter gepökelte Fleisch viel öfters beanstandet werden muß, als das direkt mit Nitrit gepökelte.

Bei geräuchertem Fleisch wird in beiden Fällen wohl kaum ein Anstand vorliegen, noch viel weniger in gekochtem Zustande, so daß die Bedenken gegen die Anwendung von Nitrit, je näher dieses dem Magen kommt, desto geringer sein werden. [A. 77.]

Das Verhalten von Salpeter und Natriumnitrit bei der Pökung von Fleisch.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von Dr. Pollak.

Von Dr. FRIEDRICH AUERBACH und Dr. GUSTAV RIESS, Berlin.

(Eingeg. 13./4. 1922.)

In der vorstehenden Abhandlung von Dr. L. Pollak, die uns der Schriftleiter freundlicherweise vor dem Abdruck zugänglich machte, wird wiederholt auf eine frühere Arbeit von uns¹⁾ Bezug genommen und auf den angeblichen Widerspruch zwischen deren Ergebnissen und den Beobachtungen des Verfassers hingewiesen. Dies verlangt eine kurze Richtigstellung.

Unsere damaligen Versuche hatten einen mehrfachen Zweck.

Erstens war ein genaues quantitatives Bestimmungsverfahren für kleinste Mengen Nitrit auszuarbeiten. Es gelang uns, die bekannte Farbenreaktion mit m-Phenylendiamin durch Ausmerzung gewisser erheblicher Fehlerquellen in eine dafür ausgezeichnet brauchbare Form zu bringen, und ferner, die in Pökelfleisch enthaltenen

⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1890, II, S. 926.

⁷⁾ König, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, II. Bd., S. 520, 4. Aufl.

¹⁾ Fr. Auerbach und G. Rieß, Über die Bestimmung kleiner Mengen salpetrigsaurer Salze, besonders in Pökelfleisch. Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt 51, 532 [1919].

Nitritmengen fast quantitativ und frei von störenden Beimengungen zur Analyse zu bringen. Die Brauchbarkeit und außerordentliche Genauigkeit dieses Verfahrens wird auch von Pollak anerkannt.

Zweitens sollte ermittelt werden, wieviel Nitrit bei der erlaubten Pökellung mit Salpeter in das Pökelfleisch gelangt, damit nicht aus jedem Befund von Nitrit in fertigem Pökelfleisch auf eine verbotene Anwendung salpetrigsauren Salze beim Pökeln geschlossen werde. Unsere Versuche wurden teils in großem Maßstabe in der Praxis, teils im Laboratorium ausgeführt. In den beiden praktischen Versuchsreihen wurde trocken, d. h. durch Einreiben mit einem Salzgemisch gepökelt, dessen Salpetergehalt das eine Mal 0,05%, das andere Mal 0,08% des Fleischgewichts betrug, das ist das Doppelte und Dreifache der erfahrungsgemäß erforderlichen Salpetermenge; bei den Laboratoriumsversuchsreihen wurde das eine Mal trocken mit der ausreichenden Menge von nur 0,038%, das andere Mal naß (d. h. durch Einlegen in Salzlake) mit der ungewöhnlich hohen Menge von 0,2% Salpeter gepökelt. Der analytische Befund zeigte, daß die äußeren Schichten der in den praktischen Versuchen 2–3 kg, in den Laboratoriumsversuchen 1 kg schweren Rindfleischstücke nach verschiedener Pökeldauer stets weniger als 15 mg (im höchsten Falle 13 mg) Nitrit (berechnet als NaNO_2) auf 100 g Fleisch enthielten.

Die einzige hiermit unmittelbar vergleichbare Versuchsreihe von Pollak (Tab. Vb) stimmt mit diesen Ergebnissen gut überein; denn es wurden nur 0,24–5,30 mg, in einer einzelnen Analyse (bei 11° Lakentemperatur) 15,90 mg NaNO_2 in 100 g Fleisch gefunden, obwohl auch hier die ungewöhnlich große Menge von 0,2% Salpeter angewendet wurde.

Wenn Pollak in den übrigen Versuchsreihen (Tabelle I–IV) nach Salpeterpökellung größere Mengen Nitrit im Fleisch gefunden hat, so gehen die Ursachen für diese Abweichungen aus seinen eigenen Angaben hervor. Denn abgesehen davon, daß es sich hier um Schweinefleisch handelte, wurde bei diesen Versuchen nicht in Kühlräumen, sondern bei 12–15°, für Tabelle I sogar in noch wärmerem Räume gepökelt, während bei unseren im Sommer in einer Militärkonservenfabrik angestellten Versuchen die Temperatur des Pökelfraumes nur 0–4° betrug und unsere Laboratoriumsversuche im Winter in einem ungeheizten Räume angestellt wurden. Ferner wurde bei den Versuchen Pollaks für Tabelle I > 0,7% des Fleischgewichts (!) an Salpeter benutzt, und dazu noch das so salpeterreiche Salzgemisch nach Anbohren der Fleischstücke in deren Inneres hineingebracht; bei den Versuchen der Tabelle II und III wurden immer noch 0,2% Salpeter und das gleiche Pökelfverfahren angewandt, schließlich bei Tabelle IV kleine Fleischstücke von nur 200 g Gewicht. Insofern kann also von einem Gegensatz zu unseren Befunden nicht gesprochen werden.

Unter den Verhältnissen der Praxis scheint sich jedenfalls bisher die Grenzzahl von 15 mg NaNO_2 in 100 g Fleisch (bei deren Überschreitung übrigens nur ein Verdacht auf Verwendung von Natriumnitrit ausgesprochen werden soll) bewährt zu haben, denn Fälle ungerechtfertigter Beanstandung von Pökelfleisch sind uns nicht bekannt geworden²⁾. Damit, daß man andererseits bei Verwendung sehr geringer Nitritmengen Pökelfleisch erhalten kann, das durch seinen niedrigen Nitritgehalt der Beanstandung entgeht, ist von vornherein gerechnet worden.

Drittens sollte das Schicksal des Nitrits beim Pökeln von Fleisch mit Nitrit verfolgt werden. Bei unseren Versuchen, die in mehreren Laboratoriumsversuchsreihen parallel mit den Salpeterversuchen angestellt wurden, zeigten sich stets erhebliche Nitritmengen im Fleisch, die während der Pökeldauer in zwei Versuchsreihen zunahmen, in einer dritten (wenigstens in den äußeren Schichten) abnahmen; Pollak hat neben einzelnen Zunahmen überwiegend Abnahmen beobachtet. Auch hierin kann ein Widerspruch nicht erblickt werden, zumal die allmähliche Zersetzung des Nitrits im Fleisch offenbar von verwickelten Bedingungen beeinflusst wird. Die absoluten Mengen des in das Fleisch gelangenden Nitrits hängen natürlich in erster Linie von der zur Pökellung verwendeten Nitritmenge ab. Sie betrugen im höchsten Falle bei unseren Versuchen:

bei Pökellung mit 0,019% NaNO_2	14,6 mg NaNO_2 in 100 g
„ 0,05 „ „	24,5 „ „ „ 100 g
„ 0,10 „ „	45,1 „ „ „ 100 g

bei Pollaks Versuchen:

bei Pökellung mit 0,008% NaNO_2	6,7 mg NaNO_2 in 100 g
„ 0,029% „	21,3 „ „ „ 100 g
„ 0,05 „ „	27,6 „ „ „ 100 g

also eine befriedigende Übereinstimmung!

Wenn Pollak aus der Gegenüberstellung unserer und seiner eigenen Befunde den Eindruck gewinnt, daß die seinigen „zugunsten“, die unserigen „zuungunsten der Nitritpökellung“ ausgefallen seien (eine solche Bewertung lag gar nicht in unserer Absicht), so wird das völlig erklärt durch die von ihm angewandten hohen Salpeter- und niedrigen Nitritmengen und durch die von ihm gewählten Pökellungsbedingungen, die einer Zersetzung des Salpeters zu Nitrit besonders günstig waren.

Was schließlich die Zweckmäßigkeit der deutschen Verordnungen betrifft, die den Gebrauch salpetrigsauren Salze bei der Pökellung ver-

bieten, so überschreitet diese Frage wohl den Rahmen dieser Zeitschrift. Wir müssen uns daher mit dem Hinweis auf einen wesentlichen Beweggrund für die gesetzlichen Verbote begnügen: Ein Stoff, wie Natriumnitrit, der schon in Bruchteilen eines Grammes gesundheitsschädliche Wirkungen ausüben kann, gehört nicht in die Lebensmittelbetriebe, in die Gastwirtschaften und Küchen hinein. Die gegen- teiligen Berechnungen Pollaks gehen davon aus, daß dieser Stoff nur in weitgehender Verdünnung mit Kochsalz in die Hände der Verbraucher gelangen soll: eine solche Einschränkung wäre aber in der Praxis mit großen Schwierigkeiten verbunden. [A. 96.]

Metallanalytische Trennungsmethoden mit Hilfe von Verbindungen der Benzolreihe.

I. Mitteilung.

Trennung des Aluminiums von Eisen durch ortho-Phenetidin.

Von Ing. Dr. K. CHALUPNY und Ing. Dr. K. BREISCH.

Mitteilung aus der metallurgischen Versuchsanstalt der Berndorfer Metallwarenfabrik A. Krupp, A.-G., Berndorf (N.-Ö.).

(Eingeg. 3./3. 1922.)

Von unserem Chef, Herrn Dr. R. Krulla auf dieses Gebiet aufmerksam gemacht, der uns auch in liebenswürdigster Weise seine bisher auf diesem weiten Arbeitsfeld gemachten Erfahrungen mitteilte, haben wir es vorerst unternommen, die Einwirkung von ortho-Phenetidin auf Aluminiumsalzlösungen und die analytische Verwendbarkeit dieser Reaktion zu studieren.

Untersucht man das Verhalten verschiedener neutraler Lösungen der wichtigeren Schwermetalle gegenüber alkoholischer ortho-Phenetidinlösung, so kann man feststellen, daß Mangan-, Zink-, Magnesium- und Ferrosalze weder in verdünnten noch konzentrierteren Lösungen Niederschläge oder Färbungen zeigen, dagegen Kupfer- und Nickel- salze in konzentrierteren Lösungen mißfarbene Niederschläge geben. Bei Kobaltsalzen tritt diese Erscheinung in weitergehendem Maße schon in verdünnten Lösungen auf, ohne daß vollständige Fällung eintritt. In verdünnten Ferrisalzlösungen wird allmählich alles Eisen als Ferrihydroxyd gefällt, in konzentrierteren tritt sofortige Oxydation des Phenetidins ein unter Violettfärbung, die immer dunkler wird und schließlichem Auftreten schwarzer Flocken von Kondensations- produkten.

Aluminiumsalzlösungen — gleichgültig, ob als Sulfat oder Chlorid, ergeben mit alkoholischer Phenetidinlösung Niederschläge von braun bis gelblich-weiß, je nach der Reinheit des verwendeten Phenetidins. Das von uns verwendete käufliche Phenetidin, eine braune Flüssigkeit, die sich mit rotbrauner Farbe in Äthylalkohol löst, lieferte mit Aluminiumsalzen einen ziemlich dunkelbraunen Niederschlag. Die Fällung des Aluminiums ist vollständig, was sich durch folgende Prüfung ergab: Das Filtrat wurde zur Entfernung des Phenetidins mit Äther ausgeschüttelt, mit reiner, aluminiumfreier Natronlauge versetzt und nach Zugabe von Ammonchlorid erwärmt. Es zeigte sich keine Spur von Aluminiumhydroxyd. Aus dem oben Gesagten ergibt sich die Möglichkeit, Aluminium von Eisen zu trennen, sobald das Eisen in der Ferrostufe vorliegt, und keines der oben genannten störenden Metalle zugegen ist.

Wir untersuchten nun das Verhalten von Aluminiumsalzlösungen gegen Phenetidin vom analytischen Standpunkt aus etwas eingehender. Der Niederschlag bildet sich nur in einer neutralen Aluminiumsalz- lösung, dann aber nach Zugabe des Phenetidins sowohl in kalter als auch in erwärmter Lösung sehr rasch in ziemlich voluminöser flockiger Form. Am Beginn des Filtrierens zeigt er häufig Neigung, durchs Filter zu laufen, was durch mehrmaliges Aufgießen des Filtrats, am besten durch Zugabe einer kleinen Menge Filterbrei behoben werden kann; außerdem nimmt die Filtration längere Zeit in Anspruch, ungefähr so wie bei Aluminiumhydroxyd, gefällt mit Ammoniak. Wir fanden es am zweckmäßigsten, eine alkoholische Phenetidinlösung ungefähr im Verhältnis 1:20 zu verwenden (hergestellt durch Auflösen von 5 g Phenetidin in 100 ccm Alkohol); auch der billigere Methylalkohol kann mit demselben Erfolg verwendet werden. Gießt man nun die entsprechende Menge Phenetidinlösung in die Probeflösung, so daß nun eine sehr verdünnte alkoholische Flüssigkeit vorliegt, so erscheinen schon kurz nach der Zugabe an der Oberfläche dunkle Tröpfchen von wieder ausgeschiedenem Phenetidin. Auf derselben Ursache beruht auch das Eintreten einer nachträglichen Trübung der anfangs ganz klaren Filtrate; hier scheidet sich das Phenetidin in Form kleinster, schwebender, lichtgelber Tröpfchen ab, was leicht zu der irrthümlichen Meinung führen kann, daß ein nachträgliches Ausfallen von Aluminium stattgefunden hat. Vorzuziehen ist es, die Fällung in erwärmter Lösung vorzunehmen (wobei man zu dieser etwas Alkohol zusetzt, um zu rasche Ausscheidung des Phenetidins zu verhindern), da dann das Filtrieren rascher vonstatten geht, ohne daß eine verstärkte Löslichkeit in der heißen, alkoholischen Lösung bemerkbar ist. Das Waschen des Niederschlags kann mit heißem Wasser, am besten etwas ammonnitratthaltigem erfolgen. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag färbt sich infolge der regen Oxydation des zurückbleibenden Phenetidinüberschusses dunkelbraun und liefert beim Veraschen des Filters Aluminiumoxyd.

²⁾ Unter anderm wurden in einer Auslandsfleischbeschau stelle innerhalb eines Jahres unter 111 untersuchten Proben von Pökelfleisch nur 6 befunden, deren Nitritgehalt die Grenze von 15 mg um wenige Milligramm überstieg.