

Bildung des Kristallgitters erfolgt und eine bestimmte Sauerstoffmenge beansprucht; denn im reinen Stickstoff oder reinen Sauerstoff blieb die Blaubildung aus.

Wir haben noch einen weiteren Alkaliabbau vorgenommen, indem wir Ultramarinblau längere Zeit bei 400° im Chlorstrom erhitzten, der frei von Chlorwasserstoff war. Hierbei wird schließlich das Ultramarin vollständig zersetzt. Bricht man aber die Chlorbehandlung rechtzeitig, d. h. dann ab, wenn noch 1,5% Natrium übrig sind, so erhält man ein echtes, weißes Ultramarin, welches das Kristallgitter besitzt und sich in einer Natronsalpeterschmelze sofort blau färbt, da das kristalline Gefüge, dessen Bildung an sich nur langsam vor sich geht, hier noch besteht.

Zu erwähnen sind weiterhin einige neue Ultramarinkörper, die wir aus den Schmelzen verschiedener Alkalinitrate mit Ultramarinblau gewannen. Hierbei sind die gegen Natrium ausgetauschten Mengen von Li, K, Rb und Cs den betr. Ionenvolumen umgekehrt proportional. Ferner haben wir ein definiertes Ammonium-Natrium-Ultramarin und daraus durch Umsetzungen mit Nitritlösungen anderer Metalle weitere gemischte Ultramarine, z. B. ein blaues Calcium-Natrium-Ammonium-Ultramarin dargestellt, außerdem noch ein blaues Hydrazoniumultramarin mit 6,8%  $N_2H_4$ .

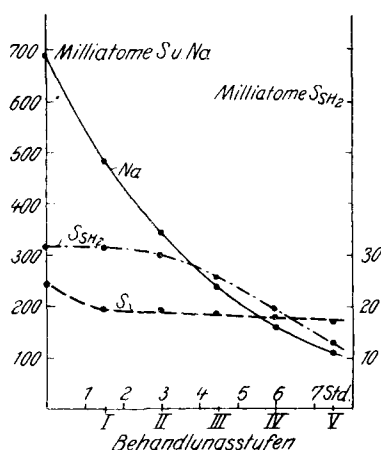


Abb. 2. Abbau von Schwefel und Alkali im Ultramarinblau. ( $SSh_2$  = monosulfidischer Schwefel)

Schließlich ist noch von einem systematischen Abbau zu berichten, der mittels einer wäßrigen Aniliniumchloridlösung, die mit freiem Anilin gesättigt war, von uns an blauem Ultramarin vorgenommen wurde (vgl. Abb. 2). Vom Schwefel wird nur etwa ein Viertel entfernt; der Rest haftet auch nach dem Einsturz des Kristallgitters fest am Alumosilicatgerüst. Der Abbau des Alkalis, dessen stetiger Verlauf durch seine logarithmische Kurve charakterisiert ist, verläuft ähnlich einem Auswaschprozeß, was bei der Bauart

und Stabilität des Ultramaringitters verständlich ist. Auch die blaue Farbe vergeht kontinuierlich und ohne scharfen Umschlag; das Endprodukt des Abbaus ist grau und amorph.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die blaue Ultramarinfarbe tritt nur auf, wenn sulfidischer Schwefel und Alkali

in einem Kristallverband angeordnet sind, dessen Bauart durch das Ultramaringitter bestimmt ist.

Noch sind nicht alle Einzelheiten der Ultramarinstruktur aufgeklärt worden. Es gilt vor allem, die Zusammensetzung des Schwefelanteils und seine Bindungen an das Alumosilicatgerüst zu erforschen. Hierzu würde eine laboratoriumsmäßige, übersichtliche Synthese auszuführen sein, bei der die Schwefelung eines geeigneten Modellsilicats, die zur Bildung von blauem Ultramarin führen müßte, quantitativ zu verfolgen wäre. Ob dies erreicht werden wird, läßt sich nicht mit Sicherheit voraussagen. In der Ultramarinforschung sind in den letzten 8 Jahren bedeutende Fortschritte erzielt worden; es ist zu hoffen, daß auch das letzte Geheimnis um das „blaue Wunder“ bald geklärt sein wird. [A. 70.]

#### Literatur.

##### A. Geschichte des Ultramarins:

H. Röhrig, Farbe u. Lack 1933, S. 465. — R. Winderlich, Chemiker-Ztg. **57**, 971 [1933], **58**, 117 [1934]. — R. Winderlich, Istanbuler Archäologische Mitteilungen, Heft 3, S. 49 [1935].

##### B. Technische Ultramarinherstellung:

L. Bock, Die Fabrikation der Ultramarinfarben (W. Knapp, Halle 1918). — Zerr u. Rübenkamp, Handbuch der Farnefabrikation, 4. Aufl., S. 416 (Union Deutsche Verlagsgesellschaft 1930). — W. Siegel in Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, 1932, Bd. 10, S. 234. — Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, Aluminium, Teil B, Lieferung 2, S. 428 (Verlag Chemie).

##### C. Ultramarinforschung:

1. Verzeichnisse: „Ultramarin“ von R. Hoffmann, Verlag Vieweg 1902, Literatur von 1768—1900 auf S. 143—154. — „Die Konstitution der Ultramarine“ von L. Bock, Verlag Vieweg 1924, S. 38. — C. Doelters „Handbuch der Mineralchemie“ 1917, Bd. II, 2, S. 229 ff., 286, 295. — J. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 74 [1929].
2. Originalarbeiten: F. M. Jaeger, Westenbrink u. van Melle, Chem. Ztrbl. **1927**, II, 11 u. 1785, **1928**, I, 1003, **1929**, I, 2028, 2517, **1929**, II, 977, **1931**, I, 2447. — E. Gruner, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **16**, 74 [1932]; Z. anorg. allg. Chem. **204**, 252 [1932]. — K. Leschewski, H. Möller u. E. Podschus, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 369, 377, [1932] **212**, 420, 425 [1933], **220**, 317 [1934]; Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 250 [1932], **67**, 1684 [1934]; Z. analyt. Chem. **93**, 273 [1933].
3. Handbuch: Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, Aluminium, Teil B, Lieferung 2, S. 426 (Verlag Chemie, Berlin 1934).

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Spektralanalytische Bestimmung

### kleinster Bleimengen in organischem Material, insbesondere Konserven.

Von H. KRINGSTAD.

(Eingeg. 11. Juni 1935).

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie (Direktor: Dr. G. Lunde), Stavanger.

#### Einleitung.

Die Aufgabe, kleinste Mengen von Blei in organischen Substanzen wie Lebensmitteln und biologischen Präparaten nachzuweisen und quantitativ zu erfassen, ist wegen der Giftigkeit dieses Metalles vom größten Interesse.

Besonders ist die Aufmerksamkeit auf die Konserven gelenkt worden, weil diese in einigen Fällen so viel Blei enthielten, daß ihre Gesundheitsschädlichkeit in Frage kommen könnte.

Über die gesundheitsschädliche Bleidosis sind verschiedene Angaben in der Literatur zu finden: Aub, Fairhall,

Minot und Reznikoff<sup>1)</sup> behaupten, daß 1 mg pro Tag in einigen Monaten und 10 mg pro Tag in kurzer Zeit Vergiftungserscheinungen hervorrufen können, während Legge und Goadby<sup>2)</sup> 2 mg pro Tag als die auf die Dauer schädliche Dosis angeben.

Daß das Blei in sehr kleinen Quantitäten ein natürlicher Bestandteil mancher Lebensmittel ist, ist wiederholt

<sup>1)</sup> J. C. Aub, T. Fairhall, A. S. Minot, P. Reznikoff, Ber. ges. Physiol. exp. Pharmacol. **35**, 546 [1926].

<sup>2)</sup> Lead Poisoning and Lead Absorption. — London und New York. 1912.

nachgewiesen: *Chapman* und *Linden*<sup>3)</sup> analysierten verschiedene Crustaceen und fanden: In Hummer 26,6 und 6,2, in Krabben 17,0 und in Steingarnelen 7,5 mg pro kg Trockengewicht, und ebenso haben *Newell* und *McCollum*<sup>4)</sup> in der Asche von Crustaceen und Fischen auf spektralanalytischem Wege Blei gefunden. Sogar in der Milch ist die Anwesenheit dieses Metalles festgestellt worden<sup>5)</sup>.

Da das Blei ein normaler Bestandteil des menschlichen Organismus zu sein scheint<sup>6)</sup>, sollte gesundheitlich der natürliche Bleigehalt von irgendeinem Lebens- oder Genußmittel keine Rolle spielen.

In denjenigen Fällen aber, wo eine Bleivergiftung durch den Bleigehalt von Nahrungsmitteln hervorgerufen wurde, muß diese deshalb auf bleihaltige Geräte zurückgeführt werden, mit denen die Lebensmittel während der Zubereitung oder Aufbewahrung in Berührung gekommen sind.

Bei der Untersuchung von Ölsardinen fanden *Lampitt* und *Rooke*<sup>7)</sup> teilweise erhebliche Bleimengen. In Tab. 1 sind die Resultate von 596 untersuchten Proben wiedergegeben.

Tabelle 1.  
Bleigehalt von Sardinen in Öl nach *L. H. Lampitt* und *H. S. Rooke*.

Blei in mg pro kg	Anzahl Proben	% der analysierten Proben
0—5	220	37,0
6—10	194	32,6
11—20	112	18,8
21—30	27	4,5
31—40	25	4,2
41—50	7	1,2
51—60	3	—
61—70	3	—
71—80	3	—
81—90	1	—
150	1	—

Um den Ursprung dieses großen Bleigehaltes zu erklären, analysierten sie zuerst den Rohstoff, dann die bis zum Einlegen in die Dosen fertig behandelten und zuletzt die in Dosen gelegten Sardinen.

In den rohen Sardinen haben sie kein Blei nachweisen können, kommen aber zu dem Ergebnis, daß das Röstgerät, auf dem die Fische nach dem bei diesen Produkten angewandten Verfahren (die portugiesische Methode) gedampft werden, für den größten Teil des Bleigehaltes verantwortlich war. Die Verzinnung dieses „Grills“ war, wie die Analysen zeigten, sehr bleireich.

Da die Dosendeckel mit Lötzinn von hohem Bleigehalt zugelötet waren, haben die Verfasser auch untersucht, ob dieses Lötzinn beträchtliche Bleimengen an den Inhalt abgeben kann, kommen aber zu dem Ergebnis, daß die aus dem Lötmetall stammenden Bleimengen im Verhältnis zu denen, die während der Zubereitung zugeführt wurden, gering sind.

Um diese Fragen näher zu studieren, haben wir eine Reihe von Konserven, inländischen und ausländischen Ursprungs, sowie einige von den verwendeten Rohstoffen auf Blei analysiert.

### Methoden.

In der Literatur sind mehrere Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Blei in organischem Material beschrieben. *Francis*, *Harvey* und *Buchan*<sup>8)</sup> haben ein Ver-

fahren zur Analyse von Harn auf Blei ausgearbeitet. Dies ist auch für anderes biologisches Material gut verwendbar, erfordert aber viele chemische Operationen, bis man schließlich das Blei colorimetrisch als Sulfid (nach *Winkler*) bestimmen kann. *Lampitt* und *Rooke* verwendeten bei ihren Analysen sowohl eine chemische wie eine spektralanalytische Methode. Im Hinblick auf die Untersuchung von Konserven sollte das Verfahren von *Macheboeuf*, *Cheftel* und *Blass*<sup>9)</sup> schneller zum Ziele führen. Versuche mit dieser Methode hier im Institut ergaben aber keine brauchbaren Resultate.

Bei der kritischen Untersuchung der verschiedenen Methoden kommen *H. J. Wichmann* und Mitarbeiter<sup>10)</sup> zu dem Ergebnis, daß die elektrolytische Ausscheidung des Bleis als Peroxyd an der Anode und jodometrische Titration des Peroxyds gute Resultate ergibt. Ebenso finden sie die colorimetrische „Dithizonmethode“ bei Mengen von einigen hundertstel Milligramm gut verwendbar.

Zur Kontrolle der spektralanalytischen Bestimmungen haben wir sowohl das elektrolytische wie das „Dithizon-Verfahren“ verwendet und gute Übereinstimmung gefunden. Die Vorteile der Spektralanalyse bei diesen Analysen sind offenbar. Wegen der großen Empfindlichkeit dieser Methode kann man mit einer kleineren Menge der organischen Substanz auskommen. Dazu sind die chemischen Operationen auf ein Minimum beschränkt, was erstens eine große Zeitersparnis bedeutet und zweitens die Gefahr der Verunreinigung der Probe verringert. Die verwendeten Chemikalien sind natürlich vorher spektralanalytisch auf Abwesenheit von Blei zu prüfen.

### Eigene Untersuchungen.

#### Veraschung der organischen Substanz.

Die Veraschung geschah auf nassem Wege. 20—30 g der homogenisierten Probe werden in *Kjeldahl*-Kolben aus Quarz- oder Duran-Glas mit 15—20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure bis zur Verkohlung erhitzt. Nach kurzer Abkühlung wird tropfenweise rauchende Salpetersäure bis zur eintretenden Aufschäumung zugesetzt und wieder vorsichtig erlützt bis SO<sub>3</sub>-Dämpfe erscheinen. Der Kolben wird während des Erhitzens ab und zu gedreht, so daß der Inhalt immer mit Säure gut durchnäßt bleibt. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation läßt das Aufschäumen beim Zusatz von Salpetersäure nach. Man läßt nun abkühlen, gibt etwa 5 cm<sup>3</sup> rauchende Salpetersäure zu und erhitzt eine Zeitlang mäßig, bis der größte Teil der NO<sub>2</sub>-Dämpfe verschwunden ist, dann stärker bis zum Auftreten von SO<sub>3</sub>-Dämpfen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Flüssigkeit im Kolben klar ist. Zum Schluß wird noch etwa 20 min erhitzt, bis die Flüssigkeit fast farblos ist. In dieser Weise ist die Veraschung von 30 g fettreicher Substanz in 4—5 h beendet.

#### Ausfällung des Bleis mit Kupfer.

Der Kolbeninhalt wird nun heiß (etwa 70°) in einen *Erlenmeyer*-Kolben in 200 cm<sup>3</sup> doppelt destilliertes Wasser tropfenweise hinübergeliefert und der *Kjeldahl*-Kolben mit Wasser gespült. Wenn dabei Calciumsalze ausfallen, setzt man etwas Salzsäure zu und kocht, bis alles in Lösung gegangen ist. (Kleine Mengen von Unlöslichem werden sorgfältig mit zur Analyse gebracht.)

Nach Zusatz von 3—4 g Citronensäure und 10 mg Kupfer (als Nitrat) wird die Lösung durch Zusatz von NH<sub>3</sub> auf pH = 2,5 gebracht (Indicator: Thymolblau), und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem die Sulfide sich abgesetzt haben, wird filtriert und das Filtrierpapier mit den Sulfiden in dem früher benutzten *Kjeldahl*-Kolben mit 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure verascht.

<sup>9)</sup> *M. A. Machéboeuf*, *H. Cheftel*, *J. Blass*, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 194 [1933].

<sup>10)</sup> *H. J. Wichmann*, *C. W. Murray*, *M. Harris*, *P. A. Clifford*, *J. H. Loughrey*, *F. A. Vorhes jr.*, J. Ass. off. agric. Chemists XVII, 108 [1934].

<sup>3)</sup> *A. C. Chapman*, *H. Linden*, Analyst **51**, 563 [1926].

<sup>4)</sup> *J. M. Newell*, *E. V. McCollum*, U. S. Dep. Commerce, Investigation Report Nr. 5, Vol. 1.

<sup>5)</sup> *Chr. Zbinden*, „Le Lait“, Febr. 1931.

<sup>6)</sup> *G. Roche Lynch*, *R. H. Slater*, *T. G. Oster*, Analyst **59**, 787 [1934].

<sup>7)</sup> *L. H. Lampitt*, *H. S. Rooke*, Analyst **58**, 787 [1933].

<sup>8)</sup> *A. G. Francis*, *C. O. Harvey*, *J. L. Buchan*, Analyst **54**, 725 [1929].

Der Kolbeninhalt wird in eine gewogene Quarz- oder Pt-Schale gebracht und der Kolben zuerst mit etwas Wasser, dann mit heißer Ammonacetatlösung und zuletzt wieder mit Wasser gespült. Die Flüssigkeit wird eingedampft und die Schwefelsäure abgeraucht. Die in dieser Weise gewonnenen, trockenen Sulfate wurden spektralanalytisch untersucht.

#### Ausführung der Spektralanalyse.

Die Aufnahme der Spektren geschah in der von R. Mannkopf und Cl. Peters<sup>11)</sup> beschriebenen Weise.

Wir verwendeten einen Quarz-Spektrographen von C. Zeiss mit einer Dispersion im mittleren Ultraviolett von etwa 10 Å pro Millimeter.

Als Elektroden dienten Spektralkohlen größter Reinheit. Die Kathode war mit einer Bohrung von 6 mm Tiefe und 1 mm Durchmesser (10 mg CuSO<sub>4</sub> fassend) versehen. Der Lichtbogen wurde mit 110 V Spannung und 10 A Stromstärke betrieben. Die Exponierungszeit betrug 30 sec.

Die quantitative Schätzung wurde durch Vergleich mit Spektren von Eichmischungen (PbSO<sub>4</sub> in CuSO<sub>4</sub>) ausgeführt, und zwar in der Weise, daß der Gehalt zuerst grob geschätzt wurde, dann wurden die Spektren der Probe und die Spektren von den in Frage kommenden Prozentsätzen der Eichsubstanzen auf derselben Platte aufgenommen, indem zwischen zwei Stufen der Eichreihe das Spektrum der Probe photographiert wurde.

Die folgenden Bleilinen wurden benutzt: 2872,2 Å, 2833,07 Å, 2663,17 Å, 2614,20 Å. Die Bleilinen 2833,07 und 2614,20 sind noch bei einem Gehalt von 0,005 % PbSO<sub>4</sub> im CuSO<sub>4</sub> deutlich zu beobachten. Wird dieser Bleigehalt als die unterste Grenze bei unseren Analysen gesetzt, so ist ein Gehalt an 0,04 mg Blei pro kg in 30 g des organischen Materials noch bestimmbar.

Um die Brauchbarkeit der Methode festzustellen, wurden einige Analysen von organischer Substanz mit bekannten Bleimengen ausgeführt.

Tabelle 2.

Bestimmung von Blei in organischer Substanz mit zugesetzter bekannter Bleimenge.

Blei in mg pro kg	
Zugesetzt	Gefunden
2	2
3	2,5
4	3,5
5	4
10	8
16	18

#### Ergebnisse der Analysen.

Die Analyse von den in der Sardinenindustrie verwendeten Fischen sowie von einigen anderen Meeresfischen ergab, daß Blei stets in verschwindend kleinen Mengen vorhanden war (Tab. 3). Es ist behauptet worden, daß Seetiere, besonders die Crustaceen, beträchtliche Bleimengen enthalten, und daß diese aus dem Meerwasser stammen.

Tabelle 3.

Der natürliche Bleigehalt einiger Meerestiere.

	mg Blei pro kg	
	frisch	Trockensubstanz
Clupea Sprattus (Sprotte) ....	0,1	0,3
Clupea harengus (Hering). — (Mehrere Proben) .....	0,1—0,2	0,3—0,6
Pond. borealis { Ganzes Tier	0,5	—
(Krabben) { Fleisch ....	0,6	—
{ Kruste .....	0,5	—
Homarus vulga- { Fleisch ....	0,2	0,8
ris (Hummer) { Panzer ....	0,3	—
Cancer pagurus { Fleisch ....	0,1—0,2	0,4—0,8
(Taschenkrebs) { Panzer ....	0,3—0,5	—

<sup>11)</sup> R. Mannkopf, Cl. Peters, Z. Physik 70, 444 [1931].

Wir haben diese Behauptungen nicht bestätigen können. Unsere Befunde weichen von denen von Chapman und Linden erheblich ab (siehe oben).

Der Bleigehalt der untersuchten Fische betrug höchstens einige Zehntel Milligramm pro kg (frisch).

Tabelle 4.

Bleigehalt in mg pro kg	Anzahl Proben	% der Gesamtzahl
0,0—0,5	30	53,6
0,5—1,0	16	28,5
1,0—2,0	7	12,5
2,0—3,0	1	1,8
5,0	1	1,8
6,0	1	1,8

Von den 56 untersuchten norwegischen Brisling- und Heringsardinen in Olivenöl enthielten ungefähr 18% mehr Blei als man mit Sicherheit dem natürlichen Bleigehalt zuschreiben kann. Diese Bleimengen müssen deshalb entweder von der Emballage, die aus verzinnnten Blechdosen bestand, oder von den während der Fabrikation verwendeten Geräten stammen.

Das Zinn, das zur Verzinnung der Blechemballage verwendet wird, enthält kleine Bleimengen, die 20—40 mg pro 100 g Zinn betragen können<sup>12,13)</sup>.

Praktisch ist damit zu rechnen, daß nur ein kleiner Teil des in der Verzinnung vorhandenen Bleis herausgelöst werden kann. In alten, mittelgut erhaltenen Ölkonservendosen kann man gewöhnlich mit einem Auflösungsgrad von etwa  $\frac{1}{10}$  der Zinnschicht rechnen. Nehmen wir an, daß das von der Emballage zugeführte Blei dem Gehalt des aufgelösten Zinns entspricht, so würde in dem Inhalt 0,15—0,2 mg Blei pro kg vorhanden sein, das von der Emballage stammt. Der kleine Bleigehalt der Verzinnung sollte darum auch kaum als Bleiquelle in Betracht kommen. Immerhin kann dieser Bleigehalt in den verschiedenen Zinnsorten des Handels stark variieren. (In einer darauffolgenden Arbeit wird über den Gehalt an Blei in Handelszinn verschiedener Herkunft berichtet.)

Da, wo der Bleigehalt mehr als 1 mg pro kg beträgt, darf man darum annehmen, daß Blei während der Fabrikation zugeführt worden ist. Die Untersuchung von den in den Fabriken verwendeten Geräten ergab, daß einige ältere bleihaltige Apparate, mit denen die Fische vor dem Rauchprozeß teilweise in Berührung kommen, sporadisch kleine Bleimengen abgeben könnten. Nachdem diese Apparate entfernt worden sind, haben wir in keinem Fall mehr als einige Zehntel bis 1 mg Blei pro kg in norwegischen Ölsardinen gefunden. Dieser Gehalt ist dann dem natürlichen Bleigehalt der Fische und den aus der Verzinnung der Büchse stammenden kleinen Bleimengen zuzuschreiben.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Ölsardinen nicht norwegischen Ursprungs bestätigen die Befunde von Lampitt und Rooke, daß die nach der portugiesischen Methode behandelten Sardinen einen auffallend hohen Bleigehalt aufwiesen, der größtenteils während der Fabrikation zugeführt sein muß.

Wir glauben aber, daß das bleireiche Lötzinn, mit dem die Deckel der Dosen gelötet sind, auch eine Rolle spielt. Als ein Beweis hierfür betrachten wir die Analysen der

<sup>12)</sup> G. Lunde, E. Mathiesen, Tidskr. for Hermetikindustri 19, 346 [1933].

<sup>13)</sup> Die Zinnmenge an der Innenseite einer gewöhnlichen Sardinendose mit etwa 120 g Inhalt beträgt 300—400 mg. Rechnet man mit einem Bleigehalt von 0,05 % im Zinn, und setzt man weiter voraus, daß alles Blei herausgelöst wird, so entspricht das 0,15 bis 0,20 mg in der Ware, d. h. 1,5—2 mg pro kg.

Tabelle 5. Bleigehalt einiger Sardinen nicht norwegischen Ursprungs.

Ursprung	Deckel	Blei mg/kg	Zahl der Proben
I	Zugelötet mit gewöhnlichem Lötzinn .....	7—10	1
		10—15	1
		20—30	4
		30—50	1
II	Gefalzt .....	0,0—0,5	5
	„ .....	0,5—1,0	1
	Gelötet .....	5—6	2

amerikanischen Ölsardinen (II in der Tabelle 5). Bei diesen darf man annehmen, daß die Vorbehandlung unter den gleichen Bedingungen stattgefunden hat. Die Ergebnisse zeigen, daß die Konserven, deren Dosen mit gelötetem Deckel versehen waren, Bleimengen von mehr als 5 mg pro kg enthielten, während diese in den Konserven in zugefalteten Dosen unbedeutend waren.

## Ein Apparat zur potentiometrischen Bestimmung der Luftkohlendure.

Von Prof. Dr.-Ing. YRJÖ KAUKO.

Propädeutisch-Chemisches Institut der Universität, Helsingfors.

(Eingeg. 19. Juni 1935.)

Der Verfasser<sup>1)</sup> hat eine Methode zur Bestimmung der Luftkohlendure empfohlen, nach der die zu untersuchende Luft durch eine Bicarbonatlösung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geleitet und dann das  $p_H$  der Lösung bestimmt wird. Zwischen dem  $CO_2$ -Druck der Luft und dem  $p_H$  der Bicarbonatlösung besteht die folgende Beziehung:

$$1) \log P = \log \bar{H} + \log (s + \bar{H} - \bar{OH}') - \log c_0 + \log f_3$$

$P$  ist der  $CO_2$ -Druck in Atmosphären,

$\bar{H}$  ist die Aktivität der H-Ionen in der Bicarbonatlösung,

$\bar{H}$  und  $\bar{OH}'$  sind die Konzentrationen der betreffenden Ionen,

$s$  ist die sogenannte Alkalinität der Lösung und wird durch die folgende Gleichung definiert:  $s + \bar{H} = \bar{OH}' + \bar{HCO}_3' + 2\bar{CO}_3''$

$c_0$  ist die Löslichkeit der Kohlensäure in Mol pro Liter bei 1 at. Druck,  $f_3$  ist der Aktivitätskoeffizient der  $HCO_3$ -Ionen.

Wenn das  $p_H$  der Lösung mit der Genauigkeit  $\pm 0,01$  bestimmt wird, so ermittelt sich der  $CO_2$ -Gehalt der Luft mit der Genauigkeit  $\pm 2,3\%$ .

Zur praktischen Ausführung der Kohlensäurebestimmung verwandten wir für  $CO_2$ -Gehalte von 100 bis zu 0,10% eine Bicarbonatlösung, die  $NaHCO_3$   $10^{-3}$  Mol/l, und für  $CO_2$ -Gehalte bis zu 0,010%  $NaHCO_3$   $10^{-4}$  Mol/l enthielt. Wenn in beiden Fällen so viel KCl zugesetzt wird, daß die ionale Konzentration  $10^{-1}$  wird, so nimmt  $p_H$  in beiden Fällen höchstens den Wert 7,7 an, so daß die Anwendung der Chinhydronelektrode möglich ist<sup>2)</sup>. Sehr oft haben wir uns in unseren Messungen der Bicarbonatkonzentration  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l bedient und  $CO_2$ -Gehalte von sogar 0,020% mit Sicherheit bestimmen können.

Bei Anwendung derselben  $NaHCO_3$ -Lösung müssen  $c_0$  und  $f_3$  konstant sein. Wir haben die Summe  $(\log f_3 - \log c_0)$  bei 20° sehr sorgfältig experimentell bestimmt und den Wert +7,690 gefunden; somit erhalten wir bei 20° die folgende Gleichung:

$$\log P = \log \bar{H} + \log (s + \bar{H} - \bar{OH}') + 7,69.$$

Wenn nun eine  $10^{-3}$ -molare Bicarbonatlösung angewandt wird, so sind  $\bar{H}$  und  $\bar{OH}'$ -Werte neben  $s$  zu vernachlässigen, und wir können schreiben:

$$\log (s + \bar{H} - \bar{OH}') \sim \log s = -3^3).$$

<sup>1)</sup> Yrjö Kauko, Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von  $p_H$ -Messungen, diese Ztschr. 47, 164 [1934].

<sup>2)</sup> K. Buch, H. W. Harvey, H. Wattenberg u. S. Gripenberg, Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser, Rapports et procès-verbaux des réunions, Vol. 79, 16 [1932].

<sup>3)</sup> Bei einem  $CO_2$ -Druck von 1 at ist  $\log (s + a_1) = -2,990$ , aber bei 0,5 at ist  $\log (s + a_1)$  schon  $= -2,995$ .

## Zusammenfassung.

Durch Verwendung der Spektralanalyse (Lichtbogenmethode) wird der Bleigehalt von einigen Lebensmitteln mariner Herkunft sowohl in rohem wie in verwertetem Zustande bestimmt.

Der natürliche Bleigehalt beträgt höchstens einige Zehntel Milligramm pro kg. Ölsardinen norwegischen Ursprungs enthielten kleine Bleimengen, die in einem Teil der untersuchten Proben höher waren, als man dem natürlichen Bleigehalt zuschreiben kann. Ölsardinen nichtnorwegischer Herkunft enthielten in einigen Fällen erhebliche Bleimengen. Der Ursprung des Bleis wird auf bleihaltige Geräte zurückgeführt, die während der Fabrikation verwendet worden sind. Außerdem kann das Lötzinn bei den mit gelötetem Deckel versehenen Dosen Blei an den Inhalt abgeben.

Während eines Aufenthaltes in Göttingen hat mir Prof. V. M. Goldschmidt Gelegenheit gegeben, in seinem Institut mit Dr. Cl. Peters zusammen einige Spektralanalysen auszuführen. Beiden spreche ich dafür meinen besten Dank aus. [A. 68.]

Auch in der  $10^{-4}$ -molaren Bicarbonatlösung ( $s = 10^{-4}$ ) können  $\bar{H}$  und  $\bar{OH}'$  für  $CO_2$ -Gehalte  $< 0,50\%$  vernachlässigt werden, weil  $p_H > 6$  ist, und wir können schreiben:

$$\log (s + \bar{H} - \bar{OH}') \sim \log s = -4$$

Es müssen folglich nur in  $10^{-4}$ -molaren Bicarbonatlösungen die  $\bar{H}$ -Konzentrationen für  $CO_2$ -Gehalte  $> 0,50\%$  berücksichtigt werden.

Die Bicarbonatlösung muß sehr sorgfältig hergestellt und die Temperatur von 20° genau eingehalten werden, weil auch kleine Abweichungen erhebliche Fehler verursachen.

Auf diese Weise haben wir im Verlauf von ein paar Jahren sehr viele  $CO_2$ -Bestimmungen schnell und mit großer Genauigkeit ausgeführt. Doch gibt es noch einige Schwierigkeiten, auf die hier aufmerksam gemacht sei.

Nach MacInnes und Belcher<sup>4)</sup> haben Winkler, Cody, Elsey und Berger gezeigt, daß die Löslichkeit der Kohlensäure desto größer war, je größer die Geschwindigkeit der Gasdurchströmung war. Auch wir haben beobachtet, daß das gemessene  $p_H$  desto kleiner sein konnte, je größer die Gasgeschwindigkeit war. Diese Abhängigkeit wurde aber vollständig dadurch aufgehoben, daß die Temperatur sorgfältig durch Anwendung eines Thermostaten konstant gehalten wurde. Die Gasströmung ist nämlich oft mit einer adiabatischen Ausdehnung und mit der Abkühlung des Gases verbunden. Dieser tieferen Temperatur entspricht schon an und für sich ein kleinerer  $p_H$ -Wert, aber auch eine größere Löslichkeit der Kohlensäure, die sich auch nach der Wiedereinstellung der ursprünglichen Temperatur als Übersättigung geltend machen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Umstand bei vielen Gleichgewichtsuntersuchungen in dem System Kohlensäure-Wasser zu manchen Fehlern Veranlassung gegeben hat<sup>5)</sup>.

Wir haben in unseren Versuchen etwa 5 cm<sup>3</sup> der Bicarbonatlösung angewandt, zum Erreichen der Gleichgewichtslage waren etwa 200 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Gasmischung und etwa 5 min Zeit nötig. Um nun mit kleineren Gasmengen und kürzerer Zeit auszukommen,

<sup>4)</sup> Duncan A. MacInnes u. Donald Belcher, The thermodynamic ionization Constants of Carbonic Acid, J. Amer. chem. Soc. 55, 2630 [1933].

<sup>5)</sup> Yrjö Kauko, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäuregleichgewichtes, Ann. Acad. Sci. fenn. A 39, Nr. 3, S. 30 [1934].