

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 Luftkohlensäure.

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 Luftkohlensäure 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].

haben wir die Menge der Bicarbonatlösung auf etwa 0,5 cm<sup>3</sup> eingeschränkt. Um aber die Konzentrationsveränderung der Lösung zu vermeiden, haben wir die Flüssigkeit langsam durchströmen lassen, und die Sättigung der strömenden Lösung wird derart erreicht, daß Gas und Lösung durch dieselbe lange Capillare strömen (Abb. 1).

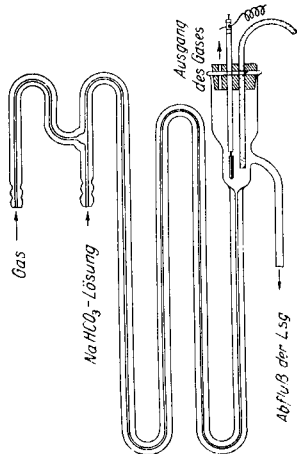


Abb. 1.

Der Abstand von zwei nacheinander folgenden Flüssigkeitströpfchen hängt von dem Verhältnis der Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeit ab. In unserer Versuchsanordnung betrug dieser Abstand etwa 5 cm, entsprechend dem Wert 50 für das Verhältnis der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Am besten waren die folgenden Geschwindigkeiten: für die Flüssigkeit... 2 cm<sup>3</sup>/h und für das Gas... 100 cm<sup>3</sup>/h

Das kontinuierliche Arbeiten wurde allerdings dadurch gestört, daß das Chinhydron nicht in dem Gefäß blieb. Das Chinhydron konnte auch nicht in der Vorratsflasche mit der Bicarbonatlösung gemischt werden, weil es sich schnell oxydierte. Wir haben deshalb ein Rohr mit Chinhydronfüllung in der Zufuhrleitung der Bicarbonatlösung angeschlossen. (Abb. 2).

Die Bicarbonatlösung wurde auf diese Weise mit Chinhydron gesättigt. Die ersten so gemessenen p<sub>H</sub>-Werte stimmten mit früheren Messungen genau überein, aber dann nahm das Potential um 2 mV zu und blieb dann dabei stehen. Das mit Bicarbonatlösung gespülte Chinhydron kann folglich zur Bestimmung des p<sub>H</sub>-Wertes angewandt werden, wenn entweder die Korrektur 2 mV

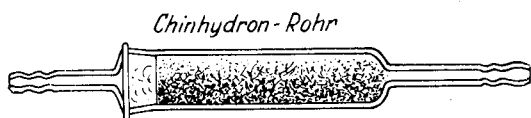


Abb. 2.

berücksichtigt oder wenn in beiden Elektroden dasselbe Chinhydron angewandt wird. Aus diesem Grunde haben wir zwei gleiche Elektrodengefäße, durch die derselbe Flüssigkeitsstrom fließt, mit Chinhydron gesättigt. Durch den einen Apparat leitet man das zu untersuchende Gas und durch den anderen eine bekannte Mischung, z. B. 100%ige Kohlensäure, und die E. M. K. der Kette (E) wird gemessen. Aus der Gleichung 1) leitet sich nun ab:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \log \frac{H_1}{H_2} - \log \frac{H_2}{H_1} + \log \frac{(s + \bar{H}' - \bar{OH}')_1}{(s + \bar{H}' - \bar{OH}')_2} \text{ oder}$$

$$2) \log \frac{P_1}{P_2} = E \cdot \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} + a,$$

$$F = 96500 \text{ coul.}; R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{Grad} \cdot \text{mol}}; T = \text{abs. Temperatur}$$

a bekommt, je nach dem CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bezugsgases (P<sub>1</sub>) und der Konzentration der Bicarbonatlösung (s), folgende Werte bei Zimmertemperatur:

P <sub>1</sub> .....	1 at	1 at
s .....	10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>
a .....	0,01	0,15

Diese Werte für a gelten allerdings nur, wenn P<sub>2</sub> < 0,02 at ist. Wenn aber P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> < 0,02 at sind, so kann a = 0 gesetzt werden.

Dieses Verfahren wird durch Abb. 3 veranschaulicht. Hier kommt es nicht auf eine genau bekannte Bicarbonatkonzentration an. Auch brauchen wir uns nicht an eine bestimmte Temperatur zu halten, wenn nur die Thermo-statentemperatur überall gleich ist. Die Tabelle gibt

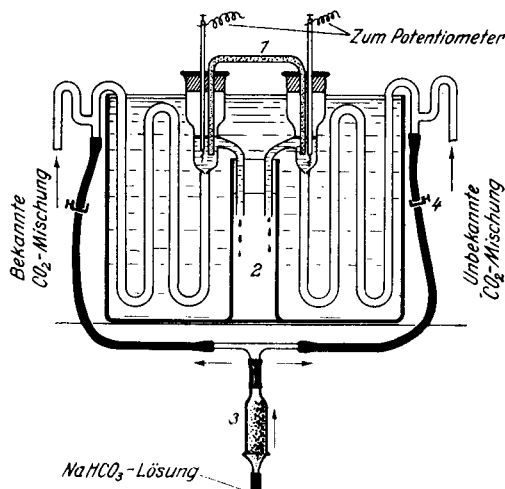


Abb. 3.

einige auf diese Weise und nach anderen Methoden ausgeführte CO<sub>2</sub>-Bestimmungen wieder.

Tabelle. CO<sub>2</sub>-Gehalte in Prozenten.

pH-Bestimmungsmethode <sup>1)</sup>	Kondensationsmethode nach Kauko <sup>6)</sup>	Methode nach Pettenkofer <sup>7)</sup>
0,144	0,143	
0,210		0,209
0,239	0,236	0,241
0,261	0,255	0,261
1,28	1,21	1,23

Wir haben gewöhnlich durch die eine Elektrode 100%ige Kohlensäure, die aus Kalkstein und Salzsäure entwickelt werden kann, geleitet und in der Gleichung 2) P<sub>1</sub> = 100% gesetzt und dann P<sub>2</sub> direkt in Prozenten berechnet. Bei den Absorptionsversuchen der Kohlensäure kann man durch die eine Elektrode die Gasmischung vor und durch die andere nach der Absorption leiten und so die absorbierte Menge bestimmen<sup>8)</sup>.

Die Bestimmung kann in einer Minute und mit einigen Kubikzentimeter Gas ausgeführt werden, wenn die Elektrode sich vorher in einem Gas befand, das einen nahezu gleichen CO<sub>2</sub>-Gehalt hatte wie das zu untersuchende Gas. Anderenfalls vergehen einige Minuten Zeit, bis das Platin sich in das neue Gleichgewicht einstellt. Diese Verzögerung kann durch Anwendung kleiner Pt-Stifte sehr verringert werden, aber dann wird der Widerstand so groß, daß die E. M. K. der Kette z. B. mit Hilfe der Elektronenröhrenmethode bestimmt werden muß.

Wir haben hier die Anwendung der Chinhydron-elektrode beschrieben, weil sie einfach in der Anwendung ist. Es können natürlich auch andere Elektroden und ganz besonders die Glaselektrode angewandt werden, und wir bemühen uns jetzt, der Glaselektrode zu diesem Zweck eine passende Form zu geben.

Die praktischen Versuche sind von stud. chem. Sternberg mit Verständnis und großer Geschicklichkeit ausgeführt worden. [A. 72.]

<sup>6)</sup> Y. Kauko, J. Carlberg u. V. Mantere, Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Luft, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 33 [1935].

<sup>7)</sup> Zitiert nach W. Hempel, Gasanalytische Methoden. Vierte Auflage, S. 282.

<sup>8)</sup> Yrjö Kauko, V. Mantere, Zur Kenntnis der Sorption des Schnees, Suomen Kemistilehti (Acta chem. fenn.) **7**. B. 97.