

Aus dem Institut für Chemie und Lebensmitteluntersuchung, Budapest (Ungarn)

Abhängigkeit des Verdampfens von Alkalosalzen von der Temperatur des Glühens

Von BÉLA LÓRÁNT

Mit 9 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 22. Mai 1967)

Bei der Bestimmung des Aschengehaltes von Lebensmitteln ist ein allgemein einzuhaltendes Prinzip: man darf während des Veraschens 600 °C nicht überschreiten, da sonst der Aschengehalt durch Verdampfen stark abnimmt, daß unrichtige Ergebnisse erhalten werden. Ob man hier über Verdampfung oder über Sublimation sprechen darf, ist eine Frage, da alle Halogenide, Sulfate, Carbonate der Alkalimetalle über dieser Temperatur verflüssigt werden.

In der Literatur findet man nur wenig Angaben, in welchem Maße und bei welcher Temperatur die in Lebensmitteln anwesenden Salze verdampfen. Es schien uns deswegen nötig, diese Frage durch eine einwandfreie Methode zu klären. Wir hielten hierfür die derivativ differential Thermogravimetrie für geeignet, bzw. den Derivatograph zur Durchführung unserer Untersuchungen für brauchbar.

Die folgenden Salze wurden untersucht:

Natriumsalze: Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, Carbonat und Sulfat

Kaliumsalze: Chlorid, Bromid, Jodid und Carbonat

Von anderen Alkalosalzen: Lithiumchlorid, Rubidiumchlorid- und Carbonat, Caesiumchlorid

Salzgemische: Natrium- und Kaliumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumcarbonat

Strontiumchlorid.

DUVAL und seine Mitarbeiter publizierten kurze Referate über einige dieser Salze, es wurden aber nur Daten mitgeteilt, bis zu welchen Temperaturen die angegebenen Salze ein konstantes Gewicht zeigen, ohne Erwähnung, was bei höherer Temperatur erfolgt, oder mit welcher Einwaage sie die erwähnten Daten erhielten¹⁾. Um diese Daten zu ergänzen, haben wir die Derivatogramme mit Einwaagen von 0,1 g gemacht, in der Weise, daß die Salze erst mit einer linearprogrammierten Aufheizungsgeschwindigkeit von 10 °C/min bis 1000 °C aufgeheizt, dann solange an dieser Temperatur gehalten wurde, bis die Verdampfung vollkommen war bzw. die zu einer Aufnahme festgelegte Zeit von 200 min abgelaufen war. Um das System auf dieser Temperatur zu halten, hatte der Apparat eine Temperaturkonstanz von ± 20 °C. Zur Mitteilung der erhaltenen Ergebnisse haben wir die Gewichtsverluste in der Aufheizungsperiode durch die Auswertung der Derivatogramme pro 100 °C Steigerung

¹⁾ Die von DUVAL u. Mitarb. publizierten Daten sind mit angegeben.

angegeben, und geben für die Temperatur 1000 °C auch die Verluste bei dieser Temperatur pro Minute an. Alle Salze waren von analytischer Reinheit.

1. Untersuchung mit Natriumchlorid

Ein geringer Gewichtsverlust begann bei 300 °C und war bei 650 °C beendet. Von da an war die Kurve TG horizontal bis zum nach dem Schmelzpunkt liegenden Anfang des Verlustes. Dieser geringe, einprozentige Verlust ist also keine Sublimation, da in diesem Falle dieser Verlust von 650 °C an auch weiter zu finden wäre.

Der Schmelzpunkt lag an der Kurve DTA bei 793 °C gegenüber dem Literaturwert 800,4 °C. Der Unterschied zwischen beiden Werten ist durch die schnelle Aufheizung begründet, bzw. dadurch, daß die Auswertung eines genaueren Wertes wegen der steil laufenden T -Kurve schwierig ist. Nach den Kurven TG und DTG begann der Gewichtsverlust – nach dem Schmelzpunkt – bei 815 °C. Von da an bis 900 °C war der Verlust 6 mg, zwischen 900 °C und

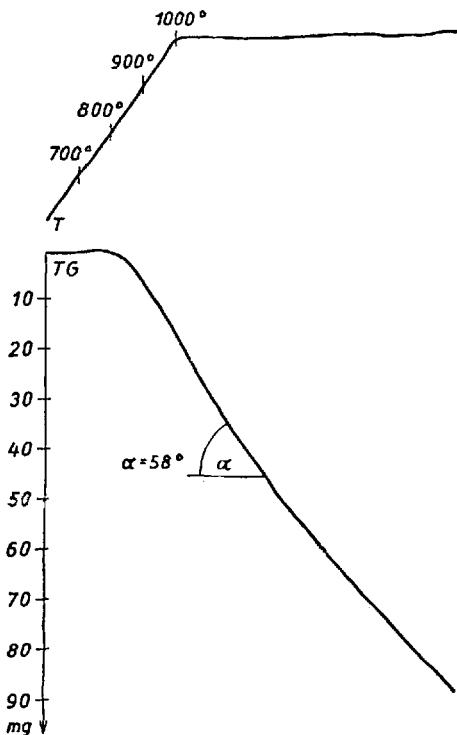


Abb. 1. Aufnahme von Natriumchlorid.

1000 °C 12,8 mg. Da dieser Verlust nach dem Schmelzpunkt beobachtet wurde, darf er nur als Verdampfung bezeichnet werden. Nach der Erreichung dieser Temperatur lief die Kurve TG beinahe gerade weiter, d. h., die auch in einzelnen Zeitabschnitten beobachteten Verlustwerte müssen von beinahe gleichem Wert sein. Der durchschnittliche Verlust bei 1000 °C war 0,7 mg/min.

2. Untersuchung mit Natriumbromid

Die Kurve *TG* zeigte, ähnlich wie beim Kochsalz, von 250 °C bis 690 °C einen Gewichtsverlust von 1 mg. Der Schmelzpunkt lag in der Kurve *DTA* bei 730 °C gegenüber dem Literaturwert 766 °C. Die Verdampfung begann nach den Kurven *TG* und *DTG* bei 790 °C, die Detailwerte sind die folgenden:

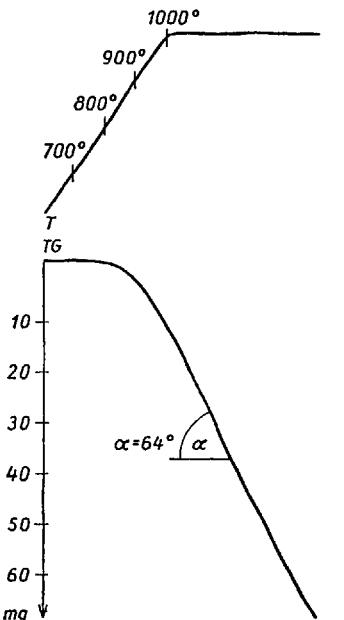


Abb. 2. Aufnahme von Natriumbromid.

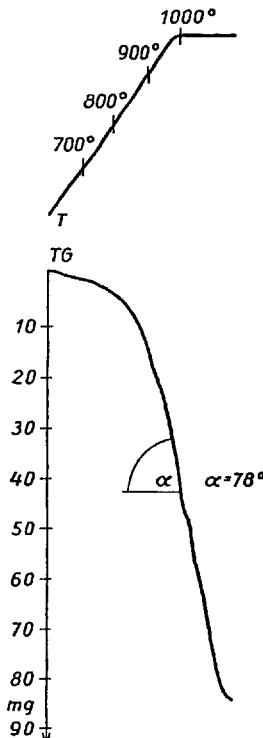


Abb. 3. Aufnahme von Natriumjodid.

bis 900 °C betrug der Verlust 4 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 10 mg, bei 1000 °C 1,06 mg/min. Die Kurve lief nach Erreichen einer Temperatur von 1000 °C geradlinig weiter, dementsprechend waren die pro Zeiteinheiten registrierten Verlustwerte gleich.

3. Untersuchung mit Natriumjodid

Auch bei diesem Derivatogramm wurde zwischen 200 °C und 450 °C ein Verlust von 1 mg gefunden. Von da an gab es bis zu dem Schmelzpunkt – 644 °C – keinen Verlust, danach begann aber sofort die Verdampfung. Diese Stufe ist aber von der des Kochsalzes abweichend. Während bei letzterem die Kurve *TG* gleich nach dem Anfang des Verlustes mit einem konstanten Neigungswinkel verläuft, geht die Kurve *TG* beim Jodid nur nach einem Halbkreis in die geradlinige Periode über. Dieser Halbkreisteil ist auch beim Bromid zu finden, sein Maß steht aber in der Mitte der beiden anderen. Entsprechend der Gewichtsverluste verändert sich der Neigungswinkel der Kurven *TG* zur

Horizontale in der Reihe $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaJ}$, und zwar mit den Werten 58° , 64° und 78° , was gleichfalls zeigt, daß die Verdampfung in dieser Reihe rascher wird. Diese Winkelwerte wurden in der Phase von 1000°C gemessen. Die Verlustwerte waren die folgenden: vom Schmelzpunkt bis 700°C 1,2 mg, zwischen 700°C und 800°C 3,1 mg, zwischen 800°C und 900°C 9,4 mg, zwischen 900°C und 1000°C 25,3 mg, wurde das System um 1000°C gehalten aber 2,4 mg/min.

4. Untersuchung mit Natriumfluorid

Das Salz wurde nach der Kurve *DTA* bei 978°C verflüssigt, während der Literaturwert 987°C ist. Es verlor 2 mg gleichmäßig von ungefähr 200°C an bis 940°C , von da an blieb sein Gewicht unverändert – über den Schmelzpunkt – bis 1000°C . Da begann der eigentliche Verlust, dessen Wert bei 1000°C 0,23 mg/min war. Der Neigungswinkel der Kurve *TG* betrug 25° .

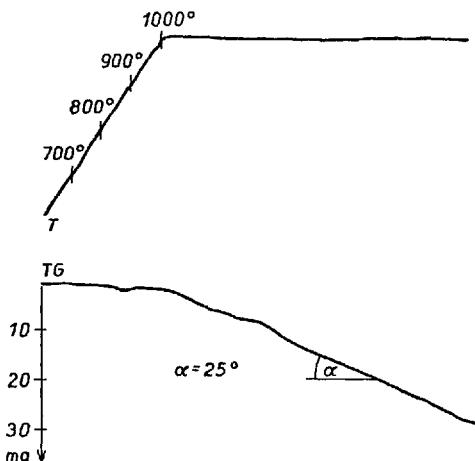


Abb. 4. Aufnahme von Natriumfluorid.

5. Untersuchung von Natriumcarbonat

Der bei 300°C beginnende und bis 600°C dauernde Verlust von 1 mg war mit den bisherigen identisch, von da an blieb er bis zu dem Schmelzpunkt – 832°C (Lit. 860°C) – unverändert. Bis 900°C erhielt man von da an 1,8 mg, zwischen 900°C und 1000°C 1,5 mg Verlust, bei 1000°C betrug der Verlust 0,25 mg/min, der Neigungswinkel der Kurve *TG* war 28° . Dann wurde die Temperatur bis 1200°C weiter erhöht, bzw. dann dort konstant gehalten; zwischen 1000°C und 1100°C war der Verlust 5,0 mg, zwischen 1100°C und 1200°C 7,2 mg, und bei 1200°C 0,33 mg/min. Hier war der Neigungswinkel 35° .

6. Untersuchung von Natriumsulfat

Das Salz blieb bis 1000°C , und auch, wenn diese Temperatur weiter konstant gehalten wurde, unverändert, d. h., das Glaubersalz gibt bis 1000°C

einen konstanten Aschengehalt für die Lebensmittel. Die Untersuchungsdaten der Natriumsalze sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

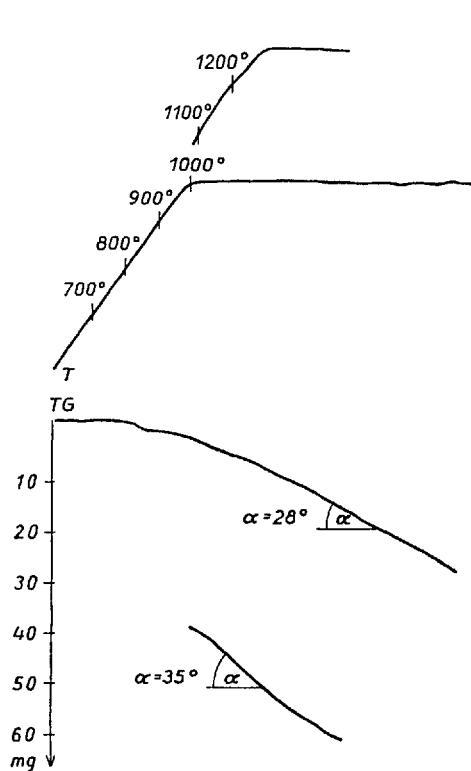


Abb. 5. Aufnahme von Natriumkarbonat.

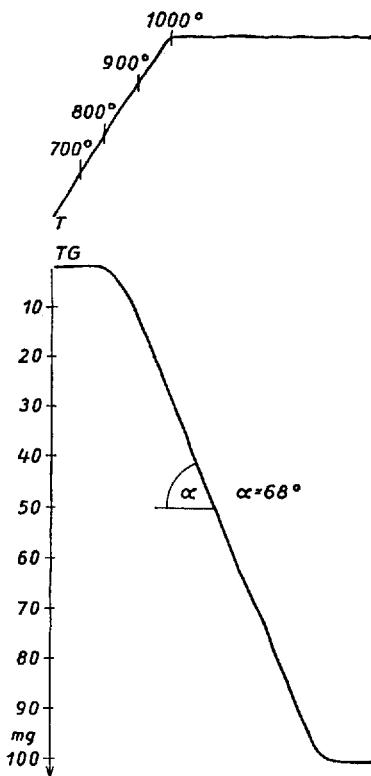


Abb. 6. Aufnahme von Kaliumchlorid.

7. Untersuchung von Kaliumchlorid

Ein beinahe 1 mg betragender Verlust ergab sich zwischen 100 °C und 300 °C, von da an war das Salz bis zu dem an der Kurve *DTA* bei 760 °C liegenden Schmelzpunkt – Lit. 770,3 °C – gewichtskonstant. Der Verlust begann dann nach seinem Schmelzpunkt von 795 °C, die Werte waren: bis 900 °C 10 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 15,4 mg, bzw. bei konstanter Temperatur – um 1000 °C – 1,26 mg/min. Der Neigungswinkel war 68°.

8. Untersuchung von Kaliumbromid

Einen anfänglichen Gewichtsverlust findet man am Derivatogramm nicht, der Schmelzpunkt lag bei 723 °C an der *DTA*-Kurve, nach der Literatur sollte er bei 741,8 °C liegen. Der Gewichtsverlust begann von 860 °C an, die Werte waren die folgenden: bis 900 °C 6,3 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 10 mg, um 1000 °C 1,1 mg/min. Der Neigungswinkel war 66°, d. h., beinahe, wie beim Kaliumchlorid, während zwischen den entsprechenden Natriumsalzen ein

deutlicher Unterschied erhalten wurde. Auch der Verlust bei 1000 °C war höher beim Natriumbromid, als beim Chlorid, hier war es umgekehrt, das Kaliumbromid ergab einen niedrigeren Wert.

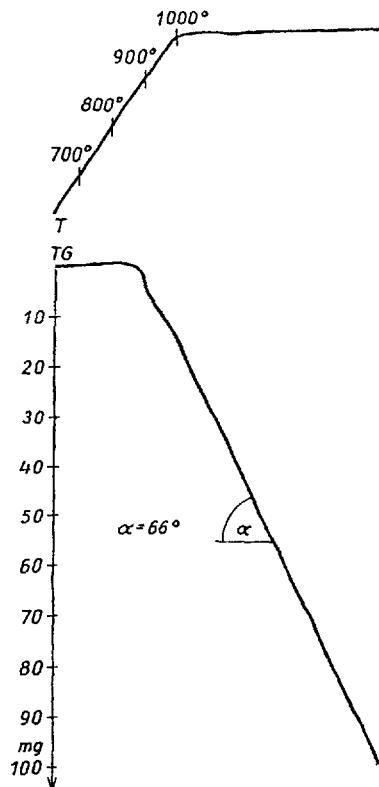


Abb. 7. Aufnahme von Kaliumbromid.

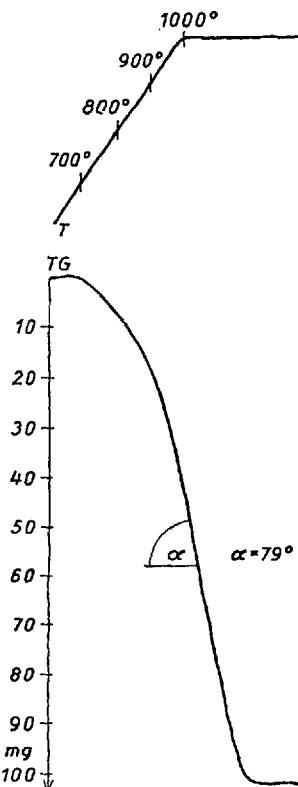


Abb. 8. Aufnahme von Kaliumjodid.

9. Untersuchung von Kaliumjodid

Zwischen 100 °C und 500 °C war die Verlustphase 1 mg, von da an zeigte das Salz eine Gewichtskonstanz bis zu der Temperatur 680 °C, wonach der Verlust begann. Der Schmelzpunkt lag bei 660 °C (Lit. 723 °C). Der Neigungswinkel der Kurve TG zur Abszisse war 79°, beinahe wie beim Natriumjodid. Die erhaltenen Verluste waren: bis 800 °C 7,3 mg, zwischen 800 °C und 900 °C 10,3 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 23,4 mg und um 1000 °C 2,56 mg/min, etwas höher als der betreffende Wert von Natriumjodid.

10. Untersuchung von Kaliumcarbonat

Von 200 °C an bis zu dem Schmelzpunkt bei 850 °C – Lit. 896 °C – verlor das Salz 1 mg von seinem Gewicht, dann bis 900 °C 0,9 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 3,5 mg, um 1000 °C 0,22 mg/min. Der Neigungswinkel war nach der Kurve TG 23°, etwas niedriger als beim Natriumsalz.

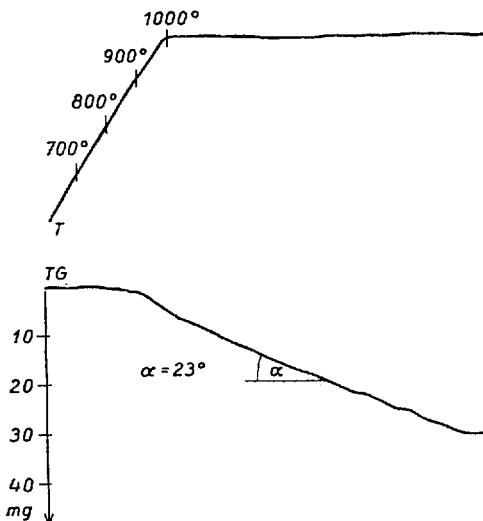


Abb. 9. Aufnahme von Kaliumkarbonat.

Die Ergebnisse, welche bei den Untersuchungen der Kaliumsalze erhalten wurden, sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

11. Untersuchung von Rubidiumchlorid

Dieses Salz und die folgenden haben wir der Vollständigkeit halber unter die untersuchten Stoffe eingereiht; sie kommen in den Lebensmitteln nur in Spuren vor. Das Caesium- und Strontiumchlorid sind aber nicht nur natürlicherweise in den Lebensmitteln anwesend. Diese Metalle sind Spaltungsprodukte des Urans-235, zu ihrer Bestimmung dienen spezielle Methoden. Durch die Untersuchung ihres Verdampfens wollten wir die Hitzeverluste während den Manipulationen ihrer Bestimmung Kenntnis erhalten.

Den Schmelzpunkt ergibt die Kurve DTA bei 702 °C (Lit. 717 °C), der Verlust war bis 750 °C nach der Kurve TG unbedeutend, von da an betrug er bis 900 °C 3,4 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 9,7 mg, um 1000 °C 1,17 mg/min. Die Kurve TG ergab einen Neigungswinkel von 67°.

12. Untersuchung von Rubidiumcarbonat

Nach der Kurve TG entstand erst von 920 °C an ein Verlust. Dieser betrug um 1000 °C 0,25 mg/min, d. h., mit den vorigen Carbonaten identisch. Danach wurde die Temperatur weiter erhöht. Dabei erhielt man zwischen 1000 °C und 1100 °C 5,8 mg, zwischen 1100 °C und 1200 °C 14 mg, und um 1200 °C 1,18 mg/min Verlust, also wesentlich mehr, als beim Natriumcarbonat. Der Schmelzpunkt war niedriger – bei 850 °C –, als in der Literatur angegeben: 873 °C. Der Neigungswinkel war bis 1000 °C 27°, bis 1200 °C 67°.

13. Untersuchung von Caesiumchlorid

Gegenüber dem Literaturwert – 645 °C – erhielten wir für den Schmelzpunkt 635 °C. Der Verlust begann nach der Kurve TG von 712 °C. Die Werte

sind die folgenden: zwischen 700 °C und 800 °C 1 mg, zwischen 800 °C und 900 °C 4 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 21 mg, bzw. um 1000 °C 2,64 mg/min, von identischer Größe mit den untersuchten Chloridwerten. Der Neigungswinkel betrug 79°.

14. Untersuchung von Lithiumchlorid

Man fand an der Kurve *DTA* den Schmelzpunkt bei 602 °C, er sollte bei 614 °C liegen. Die Kurve *TG* ergab von 200 °C an einen gleichmäßigen lang-samen Verlust, bis 630 °C war dieser 1 mg; von da an betrug der Verlust bis 700 °C 0,4 mg, zwischen 700 °C und 800 °C 0,9 mg, zwischen 800 °C und 900 °C 1,9 mg, und zwischen 900 °C und 1000 °C 7,0 mg, bzw. um 1000 °C erhielt man 0,77 mg/min. Bis zu dieser Temperatur war der Neigungswinkel 56°.

15. Untersuchung von Strontiumchlorid

Auch hier liegt der Schmelzpunkt niedriger – 840 °C –, als in der Literatur angegeben ist (874 °C), hier begann auch der Verlust. Die zu erwartenden kleinen Verlustwerte waren bis 1000 °C 1,4 mg, um 1000 °C 0,026 mg/min. Auch 1200 °C wurden durch weitere Aufheizung erreicht, während dieser betrug der Verlust 3,2 mg, um 1200 °C 0,22 mg/min. Der Neigungswinkel war bis 1000 °C nur 4°, bis 1200 °C aber 23° (Tab. 3).

16. Untersuchungen von Salzpaaren

In der Wirklichkeit kommen diese Salze nicht allein vor, sondern es ist vielmehr wahrscheinlich, daß man nebeneinander von mehreren Kationen mit identischem Anion, bzw. verschiedenen Anionen gebildete Salze findet. In solchem Falle liegt der Schmelzpunkt des Salzgemisches bei wesentlich niedrigerer Temperatur. Es erschien uns daher zweckmäßig auch solche Fälle zu untersuchen. Eine der wahrscheinlichsten Gruppierungen besteht aus Kalium- und Natriumchlorid. Wir untersuchten ein Gemisch, das aus 0,06 g Kochsalz und 0,04 g Kaliumchlorid hergestellt war, also in einer Menge, daß die Summe mit 0,1 g einer den bisherigen Untersuchungen entsprechenden Menge gleich war. Gegenüber dem schon früher beobachteten Schmelzpunkt des Natriumchlorids – 793 °C –, bzw. des Kaliumchlorids – 760 °C – lagen in diesen Derivatogrammen bei 658 °C, bzw. bei 682 °C endotherme Spitzen, welche man für den Schmelzpunkt annehmen konnte. Die Werte waren die folgenden: bis 900 °C betrug der Verlust 1,0 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 3,0 mg, zwischen 1000 °C und 1100 °C 11,0 mg und von 1100 °C bis 1200 °C 22,0 mg, bzw. um 1200 °C 3,0 mg/min. Diese Werte verglichen mit denselben bei separater Untersuchung der Salze zeigen eindeutig, daß die früheren Werte wesentlich höher waren, als im Falle des Salzgemisches, obwohl die Verdampfung (auch in diesem Falle handelt es sich um solche) bei wesentlich niedrigerer Temperatur angefangen hatte. Um die Richtigkeit der erhaltenen Werte zu bestätigen, wurde die Untersuchung mit denselben Salzmengen wiederholt, jedoch so, daß die Temperatur nur bis auf 1000 °C erhöht wurde. Hierbei war der Verlust nur 0,4 mg/min, die Detailwerte waren mit den früheren identisch.

Auch ein Salzgemisch von 0,05 g Kaliumchlorid und 0,05 g Natriumcarbonat wurde untersucht, und zwar deswegen, weil es bekannt ist, daß die Alkalosalze

Tab. 1. Verdampfungsverluste der Natriumsalze während der Aufheizung

| Benennung des Salzes | Niegenges- winkel Grad | Anfang des Verlustes °C | mg Verluste zwischen Celsiusgraden | | | um 1000 pro min | um 1200 pro Min |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------|---------|--------------------|--------------------|
| | | | 600-700 | 700-800 | 800-900 | | |
| NaF | 25 | 1000 | — | — | — | 0,23 | — |
| NaCl | 58 | 815 | — | — | 6 | 0,70 | — |
| NaBr | 64 | 790 | — | — | 4 | 1,06 | — |
| NaJ | 78 | 644 | 1,2 | 3,1 | 9,4 | 2,40 | — |
| Na ₂ CO ₃ | 28/35 | 800 | — | — | 1,8 | 0,25 | — |
| Na ₂ SO ₄ | 0 | — | — | — | — | 5,0 | 7,2 |

Tab. 2. Verdampfungsverluste der Kaliumsalze während der Aufheizung

| KCl | 68 | 795 | mg Verluste zwischen Celsiusgraden | | | um 1000 pro min | um 1200 pro Min |
|--------------------------------|----|-----|------------------------------------|----------|-----------|--------------------|--------------------|
| | | | 900-900 | 900-1000 | 1000-1200 | | |
| KBr | 66 | 860 | — | — | 10 | 1,26 | — |
| KJ | 79 | 680 | — | 7,3 | 6,3 | 1,1 | — |
| K ₂ CO ₃ | 23 | 850 | — | — | 10,3 | 2,55 | — |

Tab. 3. Verdampfungsverluste der untersuchten Salze 11-15

| RbCl | 67 | 750 | mg Verluste zwischen Celsiusgraden | | | um 1000 pro min | um 1200 pro Min |
|---------------------------------|-------|-----|------------------------------------|----------|-----------|--------------------|--------------------|
| | | | 900-900 | 900-1000 | 1000-1200 | | |
| Rb ₂ CO ₃ | 27/67 | 920 | — | — | 3,4 | 9,7 | — |
| CsCl | 79 | 712 | — | 1,0 | — | 2,3 | 1,18 |
| LiCl | 56 | 630 | 0,4 | 0,9 | 4,0 | 21,0 | 14,0 |
| SrCl ₂ | 4/23 | 840 | — | — | 1,9 | 7,0 | — |

Tab. 4. Verdampfungsverluste der Alkalichloride

| NaCl | 815 | mg Verluste zwischen Celsiusgraden | | | um 1000 pro min | um 1200 pro Min |
|------|-----|------------------------------------|----------|-----------|--------------------|--------------------|
| | | 900-900 | 900-1000 | 1000-1200 | | |
| KCl | 795 | — | — | 6 | 10 | 15,4 |
| RbCl | 760 | — | — | — | 3,4 | 9,7 |
| CsCl | 712 | — | 1,0 | 4,0 | 21,0 | 2,64 |
| LiCl | 630 | 0,4 | 0,9 | 1,9 | 7,0 | 0,77 |

neben organischen Stoffen auch Carbonate liefern, d. h., Carbonate in der Asche auch tatsächlich gefunden werden. In diesem Falle erhielten wir bis 900 °C 3,8 mg, zwischen 900 °C und 1000 °C 6,4 mg, bzw. um 1000 °C 0,81 mg/min Verlust. Der Schmelzpunkt des Systems lag bei 600 °C.

Die Untersuchungen der Salzgemische bestätigten, daß die Verluste während des Aufheizens niedriger sind, als im Falle der separaten Untersuchung der Komponenten. Dies bedeutet, daß die Werte, welche wir bei den Untersuchungen 1–15 erhalten haben, höher sind als bei den Salzgemischen.

In der Tab. 4 haben wir zum besseren Vergleich die Daten der untersuchten Alkalichloride zusammengestellt, und zwar in fallender Reihe hinsichtlich der Temperaturen, ab der die Verdampfung beginnt.

| | | | |
|---------------------------------|------------------|-----|-------------|
| NaCl | Anal. Chim. Acta | 2, | 97 (1948) |
| KCl | Anal. Chim. Acta | 2, | 105 (1948) |
| KBr | Anal. Chim. Acta | 23, | 541 (1960) |
| KJ | Anal. Chim. Acta | 15, | 223 (1956) |
| Na ₂ SO ₄ | Anal. Chim. Acta | 2, | 97 (1948) |
| K ₂ CO ₃ | Anal. Chem. | 32, | 1566 (1960) |
| Na ₂ CO ₃ | Anal. Chim. Acta | 13, | 32 (1955) |
| RbCl | Anal. Chim. Acta | 2, | 110 (1948) |
| Rb ₂ CO ₃ | Anal. Chem. | 32, | 1566 (1960) |
| CsCl | Anal. Chim. Acta | 2, | 205 (1948) |

Anschrift des Verfassers:

Dr. BELA LORANT, Institut für Chemie und Lebensmitteluntersuchung, Városház u. 9–11, Budapest V (Ungarn)

Aus dem Institut für Tierzucht und Tierfütterung der Universität Bonn
(Direktor: Prof. Dr. H. Havermann)

Kobalt- und Vitamin B₁₂-Stoffwechsel

VII. Resorption, Retention und intestinaler Abbau des ⁶⁰Co-2-Methyladenin-cobamids (Faktor A) beim Huhn

Von B. MARQUERING und K. H. MENKE

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 15. Juni 1967)

Untersuchungen über die bakterielle Synthese von Corrinoiden im Darmtrakt haben ergeben, daß sowohl im Pansen von Rindern (1–3) und Schafen (4) als auch im Blinddarm von Schweinen (5, 6) und Hühnern (7, 8) vorwiegend Purincobamide gebildet werden. Innerhalb dieser Gruppe dominiert das 2-Methyladenin-cobamid (MAC). Die enterale Synthese der Corrinoiden ähnelt somit weitgehend der bei anaerober Vergärung von Faulschlamm (9, 10). Im Gegensatz zum 5,6-Dimethylbenzimidazol-cobamid (Vitamin B₁₂) haben Purincobamide jedoch nur bei Mikroorganismen eine biologische Wirkung (11). Beim Tier sind sie völlig wirkungslos (11–13). In vitro werden Purincobamide zwar ebenso wie Vitamin B₁₂ an den Intrinsic Factor gebunden, die indirekt