

Zur Untersuchung bleihaltiger Glasuren.

Von

N. Schoorl.

Die in dieser Zeitschrift 49, 137 erschienene Abhandlung von Funk über die Untersuchung bleihaltiger Glasuren veranlasst mich, die Aufmerksamkeit der Nahrungsmittelchemiker auf die sehr empfehlenswerte Vorschrift zu lenken, die von dem Niederländischen Zentralen Gesundheitsamt schon im April 1908 publiziert worden ist (Seite 155—156 der Monathefte des Zentralen Gesundheitsamtes) und deren genaue Übersetzung unten folgt.

Ich habe nur hierbei zu bemerken, dass diese Vorschrift allen Beschwerden von Funk abhilft, auch eventuell Wismuth — obgleich dieses Metall ein unlösliches Chromat gibt — hier durch die Art des Lösungsmittels nicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann.

Die Anwendung des Kaliumchromats statt Schwefelwasserstoff als Reagens auf Blei — zur Unterscheidung von Kupfer — rührt von C. Guldensteden Egeling¹⁾ her; die Vorschrift für die Untersuchung von Kochgeschirren stammt von Professor Dr. H. Wesers Bettink.

Vorschriften für die Untersuchung von Kochgefäßen, welche zur Zubereitung oder Aufbewahrung von Speisen oder Getränken bestimmt sind, auf eine Abgabe von Blei.

Der Gegenstand, der nach Inhalt, Form und Bestimmung (Topf, Pfanne, Kanne, Farbe, Schutzmarke u. a. m.) so genau wie möglich beschrieben werden muss, wird zweimal hinter einander mit kochendem Wasser gefüllt und jedesmal eine Viertelstunde mit dem heißen Wasser in Berührung gelassen. Dann wird er zu $\frac{3}{4}$ gefüllt mit einer Flüssigkeit, welche in einem Liter 40 g wasserfreie Essigsäure, 10 g Kochsalz und sonst Wasser enthält. Die Flüssigkeit nennen wir A.

Der Gegenstand wird nun, während er geschlossen ist, mit der Flüssigkeit A während einer Stunde ausgekocht.

Eignet der Gegenstand sich nicht, ausgekocht zu werden (zum Beispiel eine Milchkanne), so wird er mit der Flüssigkeit A gefüllt,

¹⁾ Pharmaceutisch Weekblad 1907, S. 338; Chem. Zentralblatt 1907, I, S. 1600.

nachdem diese zuvor bis zur Siedetemperatur erhitzt worden ist, zudeckelt und mit der heissen Flüssigkeit eine Stunde in Berührung gelassen.

Die Untersuchung auf Blei geschieht dann folgendermassen:

Die Flüssigkeit wird abgedampft und der trockene Rückstand in 50 *ccm* warmem Wasser aufgelöst¹⁾ und mit kaltem Wasser bis zu demselben Volumen, von dem man ausgegangen war, aufgefüllt. Diese Flüssigkeit nennen wir B.

Zu 100 *ccm* dieser Flüssigkeit B, welche vollständig klar sein und deshalb, wenn nötig, durch Asbest filtriert werden muss, fügt man einen Tropfen einer Lösung von Kaliumchromat (1:10) hinzu.

Eine mehr oder weniger starke Trübung gibt Blei zu erkennen.²⁾

Um Blei quantitativ zu bestimmen, vergleicht man die Intensität der Trübung, welche Kaliumchromat in dieser Flüssigkeit verursacht mit derjenigen, welche durch Kaliumchromat in einer Bleilösung bekannten Gehalts entsteht. Diese Bleilösung wird bereitet, indem man 94,5 *mg* Bleiazetat unter Hinzufügung eines Tropfens Eisessig in Wasser löst und zu einem Liter auffüllt; 1 *ccm* dieser Flüssigkeit, die wir C nennen, enthält 0,05 *mg* Blei. Um jetzt in der Flüssigkeit B das Blei zu bestimmen, verdünnt man 2 *ccm* der Flüssigkeit C in einem Zylinderglas (so wie man es für kolorimetrische Bestimmungen gebraucht) mit Wasser bis auf 100 *ccm*, fügt einen Tropfen Eisessig und einen Tropfen Kaliumchromat hinzu; nach einigen Augenblicken entsteht eine schwache Trübung.

Man untersucht jetzt, wieviel von der Flüssigkeit, die mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt ist, man braucht, um in einem Zylinderglas von demselben Durchmesser, mit einem Tropfen Eisessig und einem Tropfen Kaliumchromat denselben Grad der Trübung entstehen zu lassen. Die beiden Gläser sind hierbei auf einem schwarzen Untergrund zu stellen.

1) Warmes Wasser ist wünschenswert, um, wenn vielleicht ein einigermaßen bedeutendes Quantum Blei in Lösung gegangen ist, das durch Kochsalz darausgebildete und in kaltem Wasser schwer lösliche Bleichlorid zu lösen. Die weitere Verdünnung kann leicht mit kaltem Wasser geschehen.

2) Zeigt sich die Anwesenheit von Blei, dann wird das Gefäss mit einem neuen Quantum der Flüssigkeit A ausgekocht, oder, wenn die Art des Gefässes es nicht erlaubt, mit der heissen Flüssigkeit digeriert. Wenn es notwendig ist, muss dieses Verfahren ein drittes Mal wiederholt und auch in der hier resultierenden Flüssigkeit das Blei bestimmt werden.

Gesetzt, man braucht hierzu 20 *ccm* der Flüssigkeit B, dann enthalten diese 20 *ccm* 0,1 *mg* Blei, übereinstimmend mit 5 *mg* pro Liter. Die Berechnung für andere Quantitäten folgt leicht aus dem Vorhergehenden.

Erläuterungen.

Da sich gezeigt hat, dass sich in Glasuren oft Kupfer befindet und dies beim Kochen mit Essigsäure nebst Blei in Lösung gehen kann, musste das kolorimetrische Verfahren mittels Schwefelwasserstoffs aufgegeben werden, weil auch Kupferlösungen dadurch gefärbt werden, und ohne nähere Untersuchung nicht entschieden werden kann, ob die dunkle Farbe nur durch die Anwesenheit von Blei, oder auch teilweise oder ganz durch gelöstes Kupfer verursacht wurde. Da diese Untersuchung nicht das Auffinden des Kupfers, ebenso wenig dasjenige des Zinks bezweckt (für welche Metalle eine besondere analytische Methode angegeben werden müsste), sondern ausschliesslich zum Nachweis und zur Bestimmung des Bleis dienen soll, ist es notwendig, ein Reagens anzuwenden, das wohl Blei anzeigt, aber beim Kupfer oder Zink keinen störenden Einfluss ausübt. Das Abdampfen ist notwendig, weil in Lösungen, die ziemlich grosse Quantitäten freie Essigsäure enthalten, die Empfindlichkeit der Reaktion abnimmt und bei einem Gehalt von 4 ‰ Essigsäure die Empfindlichkeitsgrenze schon erreicht ist bei 4 *mg* Blei im Liter. Die Reaktion würde dann nicht empfindlich genug sein.

Die Anwendung dieser Vorschrift auf 292 Gebrauchsgegenstände durch das Zentrale Gesundheitsamt hatte zum Resultat, dass 228 dieser Gegenstände — also 78 ‰ — merkbare Quantitäten Blei abgaben.
