Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in diätetischen Nährmitteln

Autor(en): **Hadorn, H. / Beetschen, W.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **57 (1966)**

Heft 3

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983117

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Literatur

1. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **17**, 531 (1963).
2. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **13**, 392 (1964).
3. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **22**, 781 (1964).
4. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **23**, 807 (1964).
5. *Lóránt B.:* Die Nahrung, **1**, 33 (1965).
6. *Lóránt B.:* Die Nahrung, **5**, 573 (1965).
7. *Lóránt B.:* Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung (im Druck).
8. *Paulik F., Paulik J., Erdey L.:* Z. anal. Chem. **160**, 241 (1960).
9. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 340.
10. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 337.
11. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 336.

Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in diätetischen Nährmitteln

Von *H. Hadorn* und *W. Beetschen*
Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

1. Einleitung

Von der 5. Subkommission der Lebensmittelbuch-Kommission wurde seinerzeit das Kapitel «Diätetische Lebensmittel» ausgearbeitet und in Form eines provisorischen Ringbuches an zahlreiche Laboratorien versandt. Von verschiedener Seite wurde die Anregung gemacht, im Kapitel «Kindernährmittel» neben der konventionellen Calciumbestimmung über die Oxalat-Fällung noch eine modernere komplexometrische Methode aufzunehmen. Gleichzeitig sollte eine Vorschrift zur Bestimmung des Magnesiums gegeben werden, da dem Magnesium-Gehalt in der modernen Ernährungslehre vermehrte Beachtung geschenkt wird.

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander sind bereits eine große Zahl von Arbeiten erschienen, woraus man ableiten kann, daß diese Analysen mit Schwierigkeiten verbunden sind. *Schwarzenbach* (1) gibt in seinem Buch «Die komplexometrische Titration» eine sehr schöne Übersicht über die wichtigsten Methoden und diskutiert ihre Vor- und Nachteile. Um Calcium und Magnesium nebeneinander zu bestimmen, sind in der Regel zwei Titrationen erforderlich. In einer ersten Titration, die bei ca. pH = 10 ausgeführt wird, bestimmt man die Summe von Calcium und Magnesium. In einer zweiten Titration bei pH = 12 wird nur das Calcium erfaßt. Als Indikatoren sind verschiedenartige organische Farbstoffe vorgeschlagen worden, die unter Farbänderung Metallkomplexe zu bilden vermögen.

Kindernährmittel enthalten häufig Getreideprodukte oder Milchpulver. Durch beide Komponenten wird der Phosphorsäure-Gehalt des Präparates stark erhöht.

In der Asche derartiger Präparate hat man daher das Calcium und Magnesium neben ziemlich viel Phosphat-Ionen zu bestimmen. Dies führt zu Störungen, da in alkalischer Lösung meistens Calciumphosphat ausfällt. Der Farbumschlag wird dadurch sehr schleppend, in vielen Fällen ist eine saubere Titration überhaupt unmöglich.

Es wurde daher vorgeschlagen, vor der eigentlichen Titration die Phosphorsäure zu entfernen. *Konrad* (2) hat eine Methode speziell für Milchprodukte ausgearbeitet, bei welcher er die Phosphorsäure durch Metazinnsäure ausfällt. Wir haben diese Methode überprüft und sie auf diätetische Lebensmittel übertragen. Die Herstellung der Metastannat-Lösung ist etwas umständlich. Bei hohen und mittleren Erdalkali-Gehalten liefert die Metastannat-Methode richtige Werte, bei geringen Gehalten wird sie ungenau.

Durch einen Kunstgriff, die sogenannte Rücktitration, gelingt es, Calcium und Magnesium auch neben viel Phosphat komplexometrisch zu bestimmen. Der zu untersuchenden Lösung setzt man zunächst eine genau abgemessene Menge 0,02-m Komplexon-Lösung im Überschuß zu. Hierauf wird die Lösung gepuffert. Calcium und Magnesium werden dabei in die Komplexon-Komplexe übergeführt. Weil nun die Konzentration der Calcium-Ionen in der Lösung außerordentlich gering ist (Ca-Komplexon-Komplex), kann kein Calciumphosphat ausfallen. Man titriert nun mit einer 0,02-m Calciumchlorid-Lösung den Komplexon-Überschuß zurück und berechnet aus der Differenz den Calcium- und Magnesium-Gehalt.

Wir haben beide Methoden an Modell-Lösungen, sowie an verschiedenen Kindernährmitteln ausprobiert. Die Rücktitrationsmethode erwies sich als einfacher und zuverlässiger.

2. Orientierende Vorversuche

Da in der Literatur eine große Zahl verschiedener Methoden zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium beschrieben sind, haben wir einige orientierende Versuche angestellt.

a) Wahl der Indikatoren

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium sind bereits eine Anzahl von Indikatoren vorgeschlagen worden. Für die Summentitration Calcium plus Magnesium hat sich Eriochromschwarz T gut bewährt. Der Farbumschlag ist scharf. Dagegen bereitet die Bestimmung des Calciums neben Magnesium und Phosphaten oft Schwierigkeiten.

Wir prüften die nachstehenden Indikatoren, die speziell für die selektive Bestimmung von Calcium neben Magnesium empfohlen worden sind.

1. *Calconcarbonsäure,* 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naphtalincarbonsäure (Merck, Darmstadt)
2. *HHSNN,* 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphtoesäure (Siegfried, Zofingen)
3. *Thymolphtaleinkomplexon.* Dieser Indikator ist ein Vertreter der Triphe-

nylmethanfarbstoffe mit 2 Methylen-iminodiessigsäureresten (Siegfried, Zofingen)

4. *Eriochromblauschwarz R*, 2-(1-Hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphtol-4-sulfonsäure, Natriumsalz (Fluka, Buchs).

Alle Indikatoren wurden in fester Verdünnung mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 100 verwendet. Die Mischung wurde im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben und gut homogenisiert. Wir haben jeweils eine kleine Spatelspitze voll zur Titrationslösung zugesetzt. Die Färbung soll deutlich sichtbar, aber nicht zu stark sein.

Zu unseren Versuchen haben wir die Asche eines Magermilchpulvers in Salpetersäure gelöst, und die Phosphorsäure mit Kaliummetastannat-Lösung ausgefällt. In aliquoten Teilen der filtrierten Lösung wurde das Calcium mit Komplexon III unter Verwendung verschiedener Indikatoren titriert. Die Tabelle 1 gibt Aufschluß über die Titrationsbedingungen und den beobachteten Farbumschlag.

Tabelle 1 Farbumschlag verschiedener Indikatoren für die Ca-Titration.

Indikator, Handelsname	Titrations-Temperatur	Puffer (pH)	Beobachteter Farbumschlag
Calcon (Merck)	20 ° C	NaOH pH > 12	Umschlag schleppend, über rötlichviolett auf reines blau.
	50 ° C	NaOH pH > 12	In der Wärme erfolgt der Umschlag rascher. Nach Abkühlen der austitrierten Lösung bleibt die blaue Farbe bestehen. Umschlag in der Wärme ziemlich scharf.
HHSNN (Siegfried)	20 ° C	NaOH pH > 12	Umschlag ziemlich scharf von weinrot auf hellblau.
	50 ° C	NaOH pH > 12	Der Farbwechsel ist bei 50 ° C weniger scharf.
Thymolphtalein komplexon (Siegfried)	50 ° C	Ammonpuffer pH = 10	Kein scharfer Umschlag, von farblos langsam auf blaßblau.
Eriochromblauschwarz R (Fluka)	50 ° C	NaOH pH > 12	Umschlag sehr schleppend erst am Schluß ziemlich scharf, von violettrot auf reines Kornblumenblau.

Der HHSNN-Indikator erwies sich als am günstigsten. Er zeigt bei Raumtemperatur einen scharfen Umschlag von rein weinrot nach hellblau. Dieser Indi-

kator soll nach Angaben der Firma Siegfried, Zofingen auch in Gegenwart großer Mengen Magnesium einen einwandfreien Umschlag ergeben.

Für sämtliche, in dieser Arbeit aufgeführten Calciumtitrationen wurde der HHSNN-Indikator benutzt.

b) Direkte Titration des Calciums bei Gegenwart von Phosphat

Bei Gegenwart von Phosphat fällt in alkalischer Lösung (pH = 12) meistens Calciumphosphat aus, wodurch die Titration gestört wird. Der Farbumschlag des Indikators ist schleppend und die Werte zu niedrig. Nach der Literatur-Zusammenstellung von *Schwarzenbach* (1) wurde die Störung durch Phosphate ausgiebig studiert. Geringe Mengen von Phosphationen sollen auch eine direkte Titration nicht stören, da wegen Übersättigungserscheinungen die Titration vielfach beendet ist bevor der Niederschlag sich formt. Das hiefür erlaubte Verhältnis P : Ca beträgt nach *Collier* (3) etwa 4 : 1, hängt aber stark von der Verdünnung ab.

Bei eigenen Modellversuchen, bei denen sich in 100 ml der zu titrierenden Lösung je 8 mg Ca befanden, zeigte sich, daß schon relativ geringe Mengen Phosphate stören. Bei Gegenwart von 0,2 bis 0,4 mg P in 100 ml wurde ein etwas schleppender Umschlag beobachtet, die Resultate waren richtig. Bei etwas höheren Phosphat-Gehalten (0,8—1,0 mg P in 100 ml) trübte sich die Lösung beim Zusatz von Lauge, der Umschlag war unscharf und die Resultate fielen zu niedrig aus (relativer Fehler —4 bis —5 %). Bei noch höheren Phosphat-Gehalten (2,5 mg P in 100 ml) wurden völlig unbrauchbare Werte erhalten. Bei extrem starker Verdünnung der Lösung (500—1000 ml) fanden wir etwas bessere Resultate.

Die direkte Titration des Calciums neben Phosphaten gelang uns nicht befriedigend, wir versuchten daher, die Phosphorsäure vor der Titration zu entfernen.

3. Titrationen nach Entfernung der Phosphate durch Metazinnsäure (Metastannat-Methode)

Konrad (2) hat ein relativ einfaches Verfahren zur komplexometrischen Calcium-Bestimmung in Milch und Milchprodukten ausgearbeitet. Er entfernt Eiweißstoffe und die Phosphorsäure durch eine Fällung mit Metazinnsäure und titriert in einem aliquoten Teil das Calcium komplexometrisch.

Vorversuche zeigten, daß diese Methode nicht direkt auf Kindernährmittel übertragen werden konnte. Das Untersuchungsmaterial mußte zuerst verascht werden. Die Asche lösten wir in Salpetersäure, setzten nach der Vorschrift von *Konrad* Kaliummetastannat-Lösung zu und titrierten in einem aliquoten Teil des phosphatfreien Filtrates das Calcium und das Magnesium.

Um die Phosphorsäure vollständig zu entfernen, muß eine genügende Menge Kaliummetastannat-Lösung zugesetzt werden. Nach einer persönlichen Mitteilung von *Konrad* sind für je 1 mg P 1,3 bis 1,5 ml Metastannat-Lösung erforderlich. Dabei ist es wichtig, daß man die Kaliummetastannat-Lösung langsam und unter

ständigem Umschwenken des Kolbens in die salpetersaure Aschenlösung einfließen läßt. 35 ml Kaliummetastannat-Lösung genügten in der Regel, um die Phosphorsäure in der Asche aus 5 g Kindernährmittel vollständig auszufällen. Im Filtrat darf mit Molybdat-Reagens keine Phosphorsäure mehr nachweisbar sein.

a) Calcium-Gehalt der Metastannat-Lösung

In Modell-Lösungen, die bekannte Mengen von Calcium und Phosphat enthielten, fanden wir durchwegs zu hohe Calcium-Gehalte. Es zeigte sich, daß die von *Konrad* empfohlene Kaliummetastannat-Lösung, hergestellt nach der Vorschrift von *Ling* (4) beträchtliche Mengen Calcium enthielt, das sie bei der Aufbewahrung in Glasflaschen aus dem Glas aufgenommen hatte. Wird die frisch bereitete Kaliummetastannat-Lösung in einer Plastic-Flasche aufbewahrt, bleibt der Calciumgehalt niedrig, wie die Resultate in Tabelle 2 zeigen.

Tabelle 2 Calcium-Gehalt von Kalium-Metastannat-Lösungen

In einem 250 ml-Meßkolben in welchem sich 150 ml Wasser und 5 ml Salpetersäure 1+2 befanden, wurden langsam 35 ml der Kaliummetastannat-Lösung zugegeben, und nach dem Auffüllen auf 250 ml filtriert. Je 100 ml des Filtrates (entspricht 14 ml Stannat-Lösung) dienten zur komplexometrischen Calcium-Bestimmung.

Versuch Nr.	Lösung	Verbrauch an 0,02-m AeDTE für 100 ml Filtrat ml	Gefunden in 100 ml Filtrat (entspricht 14 ml Stannat-Lösung) mg Ca	Ca-Gehalt ber. auf 100 ml Stannat-Lösung mg/100 ml
1	Blindwert mit Wasser	0	0	0
2	Metastannat-Lösung I aus Glasflasche	0,70	0,56	4,0
3	Metastannat-Lösung II aus Glasflasche	0,30	0,24	1,7
4	Metastannat-Lösung III aus Plastic-Flasche	0,12	0,10	0,7

Bei niedrigen Calciumgehalten des Untersuchungsmaterials muß der Blindwert der Reagenzien unbedingt berücksichtigt werden, da sonst beträchtliche Fehler entstehen können.

b) Titration von Modell-Lösungen

Nach verschiedenen Versuchen ergab sich die am Schluß dieser Arbeit angegebene brauchbare Arbeitsvorschrift für die Metastannat-Methode. Sie wurde nun an einigen Modell-Lösungen mit bekannten Gehalten an Calcium, Magnesium und Phosphat und schließlich auch an einigen Kindernährmitteln ausprobiert.

Die Modell-Lösungen bereiteten wir wie folgt: In einen 250 ml-Meßkolben wurden je 5 ml Salpetersäure 1+2, 20 mg P, (als Natriumphosphat), sowie wech-

selnde Mengen Calcium (2,5 bis 20 mg) und Magnesium (5 bis 20 mg) einpipettiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf ca. 150 ml wurden langsam unter ständigem Umschwenken des Kolbens 30 ml Kaliummetastannat-Lösung zugegeben. Nun wurde bis zur Marke aufgefüllt, gut gemischt ca. ½ Stunde stehen gelassen und durch ein Faltenfilter filtriert. In 50 ml des Filtrates haben wir zunächst die Summe Ca+Mg, in weiteren 50 ml (bei geringen Ca-Gehalten 100 ml) das Calcium nach der im Abschnitt 5 angegebenen Methode titriert. Die Resultate sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Direkte Titration von Calcium und Magnesium in Modell-Lösungen nach Entfernung der Phosphorsäure (Metastannat-Methode)

	In 50 ml Filtrat theoretisch		Komplexon-Verbrauch für je 50 ml Filtrat		Calcium		Magnesium	
Nr.	Ca mg	Mg mg	Summe Ca+Mg 0,02-m AeDTE ml	Ca 0,02-m AeDTE ml	Gefunden in 50 ml Filtrat mg Ca	relat. Fehler %	Gefunden in 50 ml Filtrat mg Mg	relat. Fehler %
1	4,00	1,00	6,95	4,95	3,97	— 0,75	0,97	—3,00
2	4,00	2,00	9,12	5,01	4,02	+ 0,50	2,00	±0
3	4,00	4,00	13,31	5,01	4,02	+ 0,50	4,04	+1,00
4	3,00	4,00	12,02	3,69	2,96	— 1,33	4,05	+1,25
5	2,00	4,00	10,74	2,43	1,95	— 2,50	4,04	+1,00
6	1,00	4,00	9,44	1,12*	0,90	—10,00	4,05	+1,25
7	0,50	4,00	8,80	0,62*	0,50	± 0	3,98	—0,50

* Um die Genauigkeit zu erhöhen wurden hier die Calciumtitrationen in 100 ml Filtrat ausgeführt.

Der Komplexonverbrauch für die Summentitration (Ca+Mg) ist in der Regel richtig. Die Calcium-Werte liegen meistens richtig, wenn die Calcium- und Magnesium-Gehalte ungefähr gleich groß sind, oder wenn das Calcium überwiegt. Im umgekehrten Fall, wenn wenig Calcium neben viel Magnesium zu bestimmen ist, wird die Calcium-Bestimmung gestört. Mit dem ausfallenden Magnesiumhydroxid wird ein Teil des Calciums mitgefällt, während der Titration wird auch der Indikator adsorbiert oder ausgefällt, wodurch der Umschlag unscharf wird.

Einigermaßen bewährt hat sich die von *Lewis* und *Melnik* (5) empfohlene Arbeitsweise, wobei man zur sauren Lösung etwa 95 % des zur Titration erforderlichen Komplexon zusetzt, erst jetzt alkalisch macht, den Indikator zugibt und auf den Farbumschlag titriert. Bei unbekanntem Calcium-Gehalt erfordert diese Methode eine Vortitration. Trotz dieses Vorgehens fanden wir bei niedrigem Calcium-Gehalt und ungünstigem Verhältnis von Ca : Mg zu niedrige Calcium-Werte.

c) Calcium- und Magnesium-Bestimmung in Kindernährmitteln

Nach der gleichen Methode haben wir einige Nährmittelpräparate analysiert. Etwa 5 g des Untersuchungsmaterials wurden verascht, die Asche in 5 ml Salpetersäure 1+2 gelöst und in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt. Anschließend wurde die Phosphorsäure mit Kaliummetastannat-Lösung ausgefällt und in aliquoten Teilen des Filtrates das Calcium und das Magnesium direkt titriert. (Siehe Arbeitsvorschrift Metastannat-Methode).

Tabelle 4

Vergleich der Calcium- und Magnesium-Bestimmung nach 2 verschiedenen Methoden

Nr.	Untersuchungsmaterial	Direkte Titration nach Ausfällung der Phosphate (Metastannat-Methode)		Rücktitrations-Methode ohne Entfernung der Phosphate (Mittelwerte)	
		Ca mg %	Mg mg %	Ca mg %	Mg mg %
1	Vollkornprodukt aus Weizen, Gerste, Hirse, Roggen	33	102	30	93
2	Hirsemehl	7,7	100	8,5	116
3	Gemüseflocken	95	117	92	119
	mit Vollkorngetreide	90	122		
4	Reismehl	13	20	12	22
5	Kraftnährmittel	362	131	356	137
		372	126		
6	Kraftnährmittel	548	122	533	135
		538	124		

Die gleichen Nährmittelproben wurden nach der später beschriebenen Rücktitrations-Methode analysiert. Die nach den beiden Methoden gefundenen Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Bei relativ hohen Calcium- und Magnesium-Gehalten (100—500 mg%) liefert die Metastannat-Methode gut reproduzierbare Werte, die mit den nach der Rücktitrations-Methode erhaltenen übereinstimmen. Bei niedrigen Erdalkali-Gehalten (ca. 10 mg%) wird die Metastannat-Methode ungenau. Wenn der Magnesium-Gehalt stark überwiegt, wirkt auch das in alkalischer Lösung ausfallende Magnesiumhydroxid störend, indem es Calcium und Indikator adsorbiert.

4. Rücktitration ohne Entfernung der Phosphate

Wie bereits erwähnt, lassen sich Calcium und Magnesium bei Gegenwart von Phosphaten titrieren, indem man zur sauren Lösung eine gemessene Menge Kom-

plexon III-Lösung im Überschuß zugibt und erst dann auf den gewünschten pH-Wert puffert. Eine Fällung von Calciumphosphat wird verhindert, weil das Calcium an Komplexon gebunden ist. Nun titriert man den Komplexon-Überschuß mit einer 0,02-m Calciumchlorid-Lösung zurück. Dieses Verfahren wurde von *Mälkki* (6) zur Calcium-Bestimmung in Milch empfohlen.

a) Titration der Summe von Calcium und Magnesium

Die Bestimmung der Summe von Calcium und Magnesium bietet praktisch keine Schwierigkeiten. In unserem Fall fügt man zu 100 ml der zu titrierenden, salzsauren Lösung eine genau abgemessene Menge (10 oder 20 ml) der 0,02-m Komplexonlösung im Überschuß zu. Nun wird mit Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer auf pH = 10 eingestellt, und der Komplexon-Überschuß nach Zusatz von Eriochromschwarz T mit 0,02-m Calciumchlorid zurücktitriert. (Umschlag von blau auf rotviolett). Wenn die Lösung kein Magnesium enthält, muß man zur Erzielung eines einwandfreien Indikator-Umschlages etwas Magnesium-Komplexonat zugeben. Bei Abwesenheit von Magnesium ist der Umschlag des Eriochromschwarz T schleppend.

b) Titration kleiner Mengen Calcium neben viel Phosphat mit AeDTE-Komplexon

Um zu prüfen, ob auch kleine Mengen von Calcium neben Phosphat genau bestimmt werden können, führten wir einige Modellversuche mit reinen Lösungen durch.

Zu 100 ml der zu titrierenden salzsauren Lösung, welche 20 mg P in Form von Natriumphosphat enthielt, fügten wir bekannte Mengen Calcium zu. Die Lösung wurde zunächst mit 5,00 ml 0,02-m AeDTE-Komplexon-Lösung versetzt (Überschuß), dann gegen Methylrot als Indikator neutralisiert und mit 2,0 ml Natronlauge 30 % alkalisch gemacht (pH > 12). Nach Zusatz von etwas HHSNN-Indikator wurde mit einer 0,02-m $CaCl_2$-Lösung der Komplexon-Überschuß zurücktitriert. Die Lösungen blieben klar, der Umschlag war scharf und die gefundenen Resultate stimmen gut mit den theoretischen Werten überein, wie aus der Tabelle 5 zu entnehmen ist. Bei sehr kleinen Calcium-Gehalten (1 bis

Tabelle 5

Calciumbestimmung durch Rücktitration bei Anwesenheit von viel Phosphat

100 ml Lösung enthielten je 20 mg P (als PO_4''') und 1—2,5 mg Ca

Zugegeben mg Ca	Gefunden mg Ca	Abweichung vom theoret. Wert in mg Ca	Relative Fehler in %
0,99	0,97	—0,02	—2
1,49	1,44	—0,05	—3
1,98	1,97	—0,01	—0,5
2,48	2,48	0	0

1,5 mg) beträgt der relative Fehler 2 bis 3 %. Bei höheren Gehalten werden die Resultate genauer.

c) Titration von Calcium neben Magnesium und Phosphat mit AeDTE-Komplexon

Die Titration erfolgt im Prinzip gleich wie in der vorhergehenden Versuchsreihe. Ist viel Magnesium neben Calcium anwesend, etwa im Verhältnis Ca : Mg = 1 : 10, so stört der mit Natronlauge ausfallende Magnesiumhydroxid-Niederschlag. Der Indikator, in unserem Fall HHSNN wird vom Magnesiumhydroxid teilweise adsorbiert, so daß bei der Rücktitration kein scharfer Farbwechsel beobachtet werden kann. Nach Versuchen von *Tichomirova* (7) und *Bieber* (8) läßt sich durch einen Zusatz von Weinsäure die Ausfällung des Magnesiumhydroxids vermeiden.

Wir haben eine Versuchsreihe angesetzt, in welcher die zu titrierende salzsaure Lösung je 10 mg P (als Phosphat) und wechselnde Mengen Calcium und Magnesium enthielt. Die Lösung wurde mit Wasser auf ca. 100 ml verdünnt, dann 5,00 ml 0,02-m AeDTE-Komplexon- und 1 ml 20%ige Weinsäure-Lösung zugegeben. Nach dem Neutralisieren wurde mit 2 ml 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht (pH > 12) und der Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung und HHSNN-Indikator zurücktitriert. Bei dieser Titration, besonders bei kleinen Mengen Calcium neben Magnesium beobachteten wir bei der Rücktitration des überschüssigen Komplexons mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung einen vorzeitigen Farbumschlag des HHSNN-Indikators. Nach längerem Stehen der austitrierten Lösung verschwand die rötlich-violette Farbe und es stellte sich wieder die hellblaue Ausgangsfarbe des Indikators ein. (Rückläufiger Indikatorumschlag). Durch leichtes Erwärmen der Lösung wurde der Farbumschlag etwas schärfer. Die erhaltenen Calcium-Werte lagen jedoch zu hoch (siehe Tabelle 6), was sich mit den

Tabelle 6

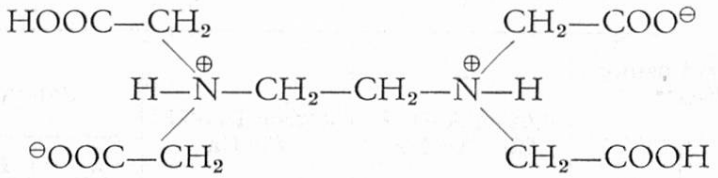
Bestimmung von Calcium neben Magnesium und Phosphat durch Rücktitration (AeDTE-Komplexon)

		Modell-Lösung I	Modell-Lösung II
Zusammensetzung (in 100 ml Lsg)			
P als PO_4'''	mg	10	10
Mg	mg	1,00	4,00
Ca	mg	1,00	4,00
Titration in der Kälte			
Ca gefunden	mg	1,08 (+8 % relat. Fehler)	4,08 (+2 % relat. Fehler)
Titration bei ca. 50 °			
Ca gefunden	mg	1,27 (+27 % relat. Fehler)	4,13 (+3 % relat. Fehler)

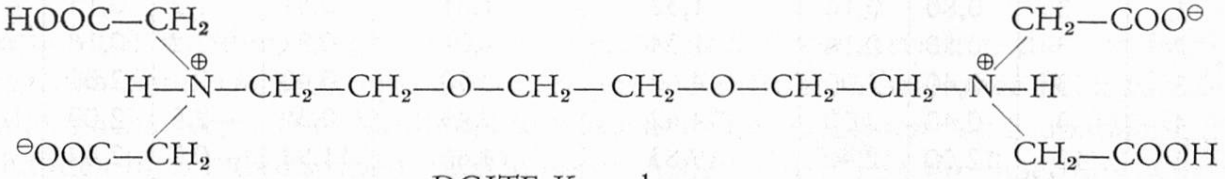
Beobachtungen anderer Autoren (10) deckt. (Vergleiche auch *Schwarzenbach* S. 141).

d) Verwendung von DGITE-Komplexon für die Bestimmung von Calcium neben Magnesium und Phosphat

Für die meisten komplexometrischen Bestimmungen wird AeDTE-Komplexon (Aethylendiamin-tetraessigsäure) verwendet. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß mit dieser Titrierlösung bei der Bestimmung von Calcium neben Magnesium etwas zu hohe Calciumgehalte gefunden werden. Für die Calciumtitration neben Magnesium wurde erstmals von *Schmid* und *Reilly* (9) ein neues Komplexon vorgeschlagen, nämlich die Bis-(amino-äthyl)-glykoläther-N,N,N'N'-tetraessigsäure (DGITE).



AeDTE-Komplexon



DGITE-Komplexon

Wie aus obigen Formeln ersichtlich, sind im DGITE-Komplexon die beiden Stickstoffatome durch eine 8gliedrige Kette von 6 CH_2Gruppen und 2 ätherartig gebundene O-Atome getrennt. Im üblichen AeDTE-Komplexon befinden sich zwischen den beiden N-Atomen nur 2 CH_2-Gruppen.

Das DGITE-Komplexon ist für die Calciumtitration in Gegenwart von Magnesium besonders interessant, weil die Unterschiede zwischen der Stabilität der Ca- und Mg-Komplexe wesentlich größer sind als beim üblichen Komplexon (AeDTE). Der Ca-Komplex ist um einige Zehnerpotenzen stabiler, als der Mg-Komplex (s. *Schwarzenbach* S. 9). Setzt man das DGITE-Komplexon als Titriermittel ein, so liegen nach *Burg* und *Conaghan* (10) die Calcium-Werte auch bei Gegenwart von Weinsäure und viel Magnesium richtig.

In diesem Zusammenhang muß noch erwähnt werden, daß der Endpunkt mit dem HHSNN-Indikator nur scharf ist, wenn die Mg-Konzentration mindestens gleich groß ist wie die Ca-Konzentration. Magnesiumarmen Probelösungen muß deshalb vor der Titration des Calciums etwas Magnesium in Form einer $MgCl_2$-Lösung zugefügt werden. Das Magnesium scheint in bisher noch nicht geklärter Weise in den Endpunkt-Mechanismus des Ca-HHSNN-Komplexes einzugreifen.

Wir haben bei allen weiteren Versuchen für die Calcium-Bestimmung eine 0,02-m DGITE-Komplexon-Lösung benützt. Eine gemessene Menge wurde im Überschuß zugesetzt, hierauf die Lösung alkalisch gemacht (pH > 12) und der Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung unter Verwendung von HHSNN-Indikator zurücktitriert.

Nach der am Schluß dieser Arbeit angegebenen Arbeitsvorschrift wurden 3 verschiedene Modell-Lösungen, die genau bekannte Mengen Calcium, Magnesium und Phosphat enthielten, titriert. Die gefundenen Werte stimmten durchwegs sehr gut mit den theoretischen überein, wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7

Bestimmung von Calcium und Magnesium neben Phosphat in Modell-Lösungen (AeDTE und DGITE-Komplexon)

Test-Lösung	100 ml Modell-Lösung enthalten			0,02-m AeDTE für Ca+Mg	0,02-m DGITE für Ca	Calcium		Magnesium	
	P	Ca	Mg			Gefunden	Relative Fehler	Gefunden	Relative Fehler
Nr.	mg	mg	mg	ml	ml	mg Ca	%	mg Mg	%
1	3	0,80	0,16	1,32	1,01	0,81	+1,2	0,15	—6
2	3	0,80	0,16	1,34	1,01	0,81	+1,2	0,16	+6
3	3	0,40	2,00	4,62	0,50	0,40	0	2,00	0
4	3	0,40	2,00	4,62	0,49	0,39	—2,5	2,00	0
5	12	12,00	2,40	19,83	14,86	11,91	—0,7	2,42	+0,8

e) Analyse von Mehl mit bekannten Zusätzen von Magnesium und Calcium

Um die am Schluß dieser Arbeit angegebene Arbeitsvorschrift an einem Naturprodukt, das vor der komplexometrischen Titration verascht werden mußte, zu erproben, haben wir Versuche an Mehl ausgeführt.

5,000 g Halbweißmehl wurden in eine Platinschale abgewogen. Damit keine saure Asche entsteht wurde das Mehl mit 10 ml 0,1-n alkoholischer Kalilauge vermischt, auf dem Wasserbad getrocknet und anschließend verascht. Zu den abgewogenen Mehlproben Nr. 2 bis 7 wurden zusammen mit der Lauge bekannte Mengen Calcium und Magnesium in Form von Salzlösungen hinzugefügt. Die Veraschung und die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium erfolgten genau nach der Arbeitsvorschrift. (Siehe Methodik).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die «theoretischen» Werte für Calcium und Magnesium der Mehlproben Nr. 2 bis 7 berechneten wir aus der Summe des natürlichen Calcium und Magnesium-Gehaltes (Versuch 1) und den zugesetzten Mengen Erdalkalien. Die Analysen-Resultate stimmten durchwegs sehr gut mit den berechneten Werten überein. Die Abweichungen vom theoretischen Wert schwankten zwischen —3,1 und +1,9 % relativ.

Tabelle 8

Analyse von Halbweißmehl mit bekannten Zusätzen von Calcium und Magnesium

Versuch Nr.	Zugesetzt zu je 5 g Mehl		Calcium im Mehl			Magnesium im Mehl		
	Ca mg	Mg mg	Gefunden mg %	Theoret. Wert mg %	Abweichung in % relativ	Gefunden	Theoret. Wert	Abweichung in % relativ
1	—	—	22,4	—	—	52,0	—	—
2	4,95	30,0	120,5	121,4	—0,7	632	652	—3,1
3	9,90	30,0	221,0	220,4	+0,3	634	652	—2,8
4	19,80	30,0	413,0	418,4	—1,3	645	652	—1,1
5	1,98	25	62,8	62,0	+1,3	558	552	+1,1
6	6,93	7	164,0	161,0	+1,9	191	192	—0,5
7	19,80	2	422	418,4	+0,9	93	92	+1,0

f) Analyse von diätetischen Produkten

Schließlich wurden einige Kindernährmittel und Rohmaterialien die zur Herstellung von Kindernährmitteln dienen, sowie 3 Kraftnährmittel oder Frühstücksgetränke nach der neuen Methode untersucht. Die Analysen sind unabhängig voneinander in 2 Laboratorien nach unserer Arbeitsvorschrift durchgeführt worden. In der Tabelle 9 findet man die Einzelresultate der beiden Laboratorien. Sie stimmen im allgemeinen recht befriedigend überein. Gut war die Reproduzierbarkeit der Calcium- und Magnesium-Bestimmungen bei Präparaten mit relativ hohen Erdalkali-Gehalten (100—500 mg%), wie in Nr. 1 bis 3.

Bei Produkten mit niedrigen Gehalten (10—100 mg%) wurden meistens etwas größere Streuungen beobachtet. Im Muster Nr. 4, das ein Vollkornpräparat aus Weizen, Gerste, Hirse und Roggen darstellt, streute der Calcium-Gehalt auffallend stark. (29—44 mg%). Dieses Produkt hinterließ eine ziemlich sandige Asche, die sich in Salzsäure nicht vollständig löste. Hieraus könnte geschlossen werden, daß dieses Getreidepräparat mit Spuren erdiger Bestandteile, wie Ackererde oder mineralischem Staub verunreinigt war. Wenn diese Verunreinigungen nicht ganz gleichmäßig im Material verteilt sind, können sie Anlaß zu den Streuungen geben. Bei einer Einwaage von 5 g genügt beispielsweise 1 mg Calciumkarbonat, um den Ca-Gehalt des Präparates um 8 mg% zu erhöhen.

Für die Ansprüche der Lebensmittelanalytik dürfte die Genauigkeit der Rücktitrations-Methode völlig ausreichend sein. Höhere Gehalte sind auf 1—3 % genau reproduzierbar. Bei kleineren Werten in der Größenordnung von 10—30 mg ist mit größeren Streuungen zu rechnen. Die relative Standardabweichung beträgt ungefähr ± 10 %.

Tabelle 9 Vergleichende Analysen von Nährmitteln in 2 Laboratorien (Rücktitrations-Methode)

Nr.	Präparat	Labor Galactina und Biomalz AG, Belp		Labor VSK, Basel	
		Ca mg %	Mg mg %	Ca mg %	Mg mg %
1	Kraftnährmittel aus Malzextrakt,	355	140	351	135
	Milch, Kakao und Ei	357	138	358	134
2	Kraftnährmittel aus Kakao,	536	134	530	135
	Zucker, Milch	538	135	517	130
3	Kraftnährmittel aus Kakao,	256	157	249	162
	Zucker, Milch, Bananenmehl	255	158	248	155
4	Vollkornprodukt aus Weizen	41	95	30 29	89 90
	Gerste, Hirse, Roggen	35	97	44 27	87 97
				33	99
5	Vollkornprodukt aus 5 Cerealien	37	81	25	79
		37	84	28	82
6	Hirsemehl	8,7	118	8,2	107
		9,4	118	7,6	115
7	Hirseschleim	16	135	9,0	135
		16	135	8,8	138
8	Reismehl	16	29	12 13	23 21
		17	29	11 13,9*	23 19,5*
9	Gemüseflocken mit	—	—	87	119
	Vollkorngetreide			98	120

* Um die Genauigkeit der Bestimmung bei niedrigen Gehalten zu erhöhen, wurden hier jeweils 6 g Substanz verascht und die gesamte Asche für die Titration der Summe Ca+Mg verwendet. In einer zweiten Probe (ebenfalls aus 6 g Substanz) wurde das Ca titriert.

5. Arbeitsvorschrift für die Metastannat-Methode

Prinzip

Das Lebensmittel wird verascht, die Asche in Salpetersäure gelöst und in einem Meßkolben langsam mit einer Kaliummetastannat-Lösung versetzt. Durch die ausfallende Metazinnsäure wird die Phosphorsäure entfernt. In aliquoten Teilen des Filtrates bestimmt man die Erdalkalien komplexometrisch.

Bestimmung der Summe Ca+Mg. In einem aliquoten Teil des Filtrates titriert man bei pH = 10 (Ammonpuffer-Lösung) mit 0,02-m Komplexon-Lösung und Eriochromschwarz T als Indikator die Summe Ca+Mg.

Calcium-Bestimmung. Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht pH = 12 und hierauf das Calcium gegen HHSNN als Indikator titriert.

Reagenzien

Salpetersäure 1+2. 1 Volumenteil Salpetersäure zur Analyse d = 1,39 wird mit 2 Volumenteilen Wasser verdünnt.

Kaliummetastannat-Lösung. 60 g reinstes granuliertes Zinn werden mit etwa 280 ml dest. Wasser übergossen und unter gleichmäßigem Rühren (Magnetrührer) mit 260 ml konz. Salpetersäure versetzt. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, ist die Säure in Anteilen von je 10 ml in Abständen von 5 Minuten zuzusetzen. Nachdem das Zinn völlig aufgelöst ist, gibt man 500 ml Wasser zu und läßt (am besten über Nacht) absetzen. Die über dem Niederschlag stehende Lösung wird weitgehend abgehebert.

Den Rückstand verteilt man in große Zentrifugengläser. Während ca. 10 Minuten wird bei 2000—3000 U/Min. zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen. Zum Auswaschen wird der Niederschlag in 500 ml dest. Wasser erneut aufgeschlämmt. Das Kaliummetastannat läßt man erneut absetzen und zentrifugiert anschließend wie oben beschrieben.

Die in den Zentrifugengläsern zurückbleibende Masse wird in 50,0 ml 25 Gew.%iger Kalilauge gelöst. Die leicht milchig-trübe Flüssigkeit überführt man in einen 500 ml-Meßkolben und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf.

10 ml der fertigen Kaliummetastannat-Lösung sollen bei der Titration gegen Phenolphtalein 10—15 ml 0,1-n HCl verbrauchen. Die Lösung wird in einer Plastic-Flasche aufbewahrt.

Komplexon-Lösung 7,445 g Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Komplexon III Siegfried AG, Zofingen, oder Titriplex III Merck) werden in Wasser gelöst und im Meßkolben auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung wird in einer Plastic-Flasche oder in einer ausgedämpften Jenaer Glas-Flasche aufbewahrt.

Methylrot-Indikatorlösung 0,02%ige alkoholische Lösung.

Eriochromschwarz T-Indikator 1 : 100. Es werden 0,5 g Eriochromschwarz T (Siegfried, Zofingen) mit 50 g Natriumchlorid im Mörser fein verrieben.

HHSNN-Indikator (1 : 100). 0,5 g 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naphtoesäure (HHSNN Siegfried AG, Zofingen) werden mit 50 g Natriumchlorid im Mörser fein verrieben.

Ammonium-Pufferlösung pH = 10. Man löst 54 g Ammoniumchlorid in ca. 200 g ml Wasser, gibt 350 ml konz. Ammoniak (25%ig) zu und verdünnt die Mischung mit Wasser auf 1 Liter. Es ist speziell darauf zu achten, daß die Reagenzien keine Erdalkali-Spuren enthalten. Die Pufferlösung wird in einer Plastic-Flasche aufbewahrt.

Natriumhydroxid-Lösung. ca. 1-n (in Plastic-Flasche aufbewahren).

Natriumhydroxid-Lösung. ca. 30 Gew.%ig. (in Plastic-Flasche aufbewahren).

Ausführung der Bestimmung

a) Veraschung, Herstellung der Stammlösung

Die Einwaage richtet sich nach dem Calcium- und Magnesium-Gehalt des Untersuchungsmaterials. In der Regel werden 5 g des Präparates in einer Platinschale verascht.

Die Asche wird in 5 ml Salpetersäure 1+2 gelöst und mit ca. 150 ml Wasser quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben gespült. Dann setzt man in kleinen Portionen unter kräftigem Umschwenken des Kolbens 35 ml Kaliummetastannat-Lösung zu. Mit der ausfallenden Metazinnsäure gelangt die Phosphorsäure quantitativ in den Niederschlag. Man füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch, läßt den Kolben etwa 15 Minuten stehen und filtriert durch ein hartes Faltenfilter. Die ersten 20—25 ml Filtrat werden verworfen. Bei der Prüfung mit Ammoniummolybdat soll in dem Filtrat keine Phosphorsäure mehr nachweisbar sein.

b) Titration der Summe Ca+Mg

50 ml des nach a) erhaltenen Filtrates (bei niedrigen Erdalkali-Gehalten 100 ml) werden in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben abpipettiert, nötigenfalls mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt und durch kurzes Aufkochen von der Kohlensäure befreit. Nach dem Abkühlen auf ca. 50 °C neutralisiert man die Lösung mit ca. 1-n Natronlauge gegen Methylrot als Indikator. Nun fügt man 5 ml Ammonium-Pufferlösung pH = 10 und eine Spatelspitze Eriochromschwarz-T Indikatormischung zu und titriert sofort mit 0,02-m Komplexon bis zum Farbumschlag von weinrot nach blau, bzw. bläulich-grünlich bei Gegenwart von Methylrot.

c) Titration des Ca

50 oder 100 ml des nach a) erhaltenen Filtrates werden in einen 300 ml Erlenmeyerkolben abpipettiert und nötigenfalls mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Man versetzt mit 1—2 Tropfen Methylrot und neutralisiert mit ca. 1-n Natronlauge. Anschließend gibt man 2 ml 30%ige Natronlauge zu, der pH-Wert beträgt > 12. Man versetzt mit einer Spatelspitze HHSNN-Indikator und titriert sofort mit 0,02-m Komplexon bis zum Farbumschlag von weinrot auf deutlich hellblau (oder grünblau bei Gegenwart von Methylrot). Ist viel Magnesium vorhanden, so stört der Niederschlag von Magnesiumhydroxid, da derselbe Calcium einschließt.

Um genauere Werte zu erhalten, wird in einer Vortitration wie eben beschrieben der Komplexon-Verbrauch ermittelt. Bei der Haupttitration setzt man ca. 95 % der stöchiometrisch notwendigen Komplexon-Lösung zu 50 oder 100 ml der sauren Stammlösung, macht mit Natronlauge alkalisch (pH > 12) und wartet unter leichtem Umschwenken des Kolbens etwa 2 Minuten, wobei das ausgefallene Magnesiumhydroxid kristallisiert und seine adsorptiven Eigenschaften verliert. Erst jetzt fügt man den Indikator zu und titriert.

Berechnung

Zur Berechnung dienen folgende Faktoren:

1 ml 0,02-m Komplexon = 0,8016 mg Ca
= 0,4864 mg Mg

Der *Calcium*-Gehalt läßt sich direkt aus dem Komplexon-Verbrauch bei der unter c) beschriebenen Titration berechnen.

Der *Magnesium*-Gehalt ergibt sich aus der Differenz des Komplexon-Verbrauches bei der Summentitration (Ca+Mg) nach b) und dem Komplexon-Verbrauch bei der Ca-Titration nach c).

6. Arbeitsvorschrift für die Rücktitrations-Methode

Prinzip

Die Nährmittelprobe wird verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst und im Meßkolben verdünnt. Calcium und Magnesium gehen als Chloride in Lösung. Die komplexometrische Titration der Erdalkalien erfolgt in gepufferten Lösungen bei pH 10—12. Bei Gegenwart von viel Phosphaten fällt meistens Calciumphosphat aus, wodurch die komplexometrische Titration erschwert wird. Um die störende Wirkung der Phosphate auszuschalten, wird die saure Lösung zunächst mit einer genau abgemessenen Menge 0,02-m Komplexon-Lösung im Überschuß versetzt. Anschließend gibt man die Pufferlösung zu und titriert den Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung zurück. Es sind zwei verschiedene Titrationen erforderlich.

Bestimmung der Summe Ca+Mg. Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit AeDTE-Komplexon versetzt, Ammonpuffer (pH = 10) zugefügt und der Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$ und Eriochromschwarz T-Indikator zurücktitriert.

Calciumbestimmung. Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit DGITE-Komplexon-Lösung und Weinsäure versetzt, um ein späteres Ausfallen von $Mg(OH)_2$ zu verhindern. Mit Natronlauge wird alkalisch gemacht (pH > 12) und der Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$ und HHSNN-Indikator zurücktitriert.

Reagenzien

Salzsäure, conc. p. a.

Salzsäure, (1+9) verdünnt

AeDTE-Komplexon-Lösung 0,02-m. 7,445 g Titriplex III (Merck) oder Komplexon III (Siegfried AG, Zofingen), Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter verdünnt. In Plastic-Flasche aufbewahren.

DGITE-Komplexon-Lösung, 0,02-m. 7,607 g «Chel DE» (Fluka) (Bis-[β-aminoäthyl]-glycoläther, NN′-tetraessigsäure) werden in 40 ml 1-n Natronlauge gelöst und auf 1 Liter verdünnt. In Plastic-Flasche aufbewahren.

Calciumchlorid-Lösung, 0,02-m. Calciumcarbonat p. a. (Merck) wird während 3 Stunden bei 150—160 ° C getrocknet. 2,0018 g des trockenen Calciumcarbonats werden genau abgewogen, mit ca. 20 ml Wasser versetzt in ca. 8 ml konz. Salzsäure gelöst und im Meßkolben mit Wasser genau auf 1 Liter verdünnt.

HHSNN-Indikator, 1+100. Man verreibt 0,5 g HHSNN (Siegfried AG, Zofingen) 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naphtoesäure mit 50 g Kochsalz im Mörser zu einem feinen Pulver.

Erio-T-Indikator, 1+100. 0,5 g Eriochromschwarz T (Siegfried AG, Zofingen) werden mit 50 g Kochsalz im Mörser fein verrieben.

Methylrot-Indikator, 0,02%ige alkoholische Lösung (50 Vol.%).

Natronlauge, 30 Gew.%ig. In Plastic-Flasche aufbewahren.

Kaliumcyanid, ca. 2%ig.

Weinsäure-Lösung, ca. 20 Gew.%ig.

Pufferlösung pH = 10. Man löst 10,54 g Ammoniumchlorid in ca. 200 ml Wasser, fügt 350 ml Ammoniak (25%ig) zu und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Die Lösung wird in einer Plastic-Flasche aufbewahrt.

Magnesiumkomplexonat, 2%ig (Magnesiumsalz der AeDTE) z. B. IDRANAL der Fa. Riedel-de Haën. In Plastic-Flasche aufbewahren.

Magnesium-Stammlösung, 1 ml entspricht ca. 10 mg Mg. 16,8 g Magnesiumoxid mit etwas Wasser aufschlämmen und in ca. 80 ml konz. Salzsäure lösen. Mit Wasser auf 1 Liter stellen.

Ausführung der Bestimmung

a) Herstellung der Stammlösung. Je nach dem zu erwartenden Erdalkali-Gehalt werden 4 bis 8 g des Präparates in einer Platinschale bei ca. 550 ° C wie üblich verascht. (Siehe Bemerkung).

Die Asche wird in der Platinschale mit ca. 20 ml Wasser versetzt, mit Hilfe eines Glasstabes oder Pistills verrieben. In die mit Uhrglas bedeckte Schale gibt man vorsichtig mittels Pipette ca. 10 ml konz. Salzsäure, worauf die Asche in Lösung geht. Man dampft auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Anschließend gibt man 50 ml Salzsäure (1+9) hinzu, erhitzt während 10—15 Minuten auf dem Wasserbad und filtriert die Lösung durch ein aschenfreies Filter (Schwarzband) in einen 250 ml-Meßkolben. Die Platinschale, sowie Filter samt evtl. vorhandenem unlöslichen Rückstand (Kohleteilchen, Kieselsäure) werden mit heißem Wasser nachgewaschen. Den Kolben füllt man bei 20 ° C mit Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch (= Stammlösung).

Bemerkung. In 100 ml dieser Stammlösung sollten 0,2—2,5 mg Mg und 0,8—10 mg Ca enthalten sein.

b) Vortitration (Ca+Mg). 25,0 ml Stammlösung werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Man gibt 1 Tropfen Methylrot-Indikator zu und neutralisiert mit Natronlauge. Nun fügt man 5 ml Ammonpuffer-Lösung (pH 10) und eine Spatelspitze Erio-T-Indikator zu und titriert direkt mit 0,02-m AeDTE auf hellblau. Die verbrauchten ml AeDTE multipliziert mit 4 ergeben den approximativen Verbrauch an Komplexonlösung für die Summe von Ca+Mg.

c) Summentitration Ca+Mg. 100 ml der nach a) erhaltenen Stammlösung (bei sehr hohen Erdalkali-Gehalten nur 50 oder 25 ml) werden in einen 300 ml-Erlenmeyer pipettiert und mittels einer Vollpipette 10 ml 0,02-m AeDTE-Komplexon-Lösung zugefügt. Die Komplexon-Lösung muß im Überschuß vorhanden sein. Bei hohen Erdalkali-Gehalten (siehe Vortitration b) setzt man 20 ml oder 25 ml 0,02-m Komplexon-Lösung zu. Die Probe wird mit 1-n Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert. Zur Maskierung von Eisen und anderen Schwermetallen gibt man 2 ml Kaliumcyanid-Lösung zu und versetzt mit 5 ml Pufferlösung pH 10. Bei Abwesenheit von Magnesium wird 1 ml 2%ige Magnesium-Komplexonat-Lösung zugefügt, weil sonst der Umschlag unscharf ist. Nach Zugabe von wenig Erio-T-Indikator wird mit 0,02-m Calciumchlorid-Lösung der Komplexonüberschuß zurücktitriert. Man titriert bis die Farbe von hellblau bis zur ersten violett-roten Nuance umschlägt. Gegen den Schluß wird langsam titriert. Hierauf wird ein Blindversuch mit den Reagenzien (10 ml Komplexon-Lösung, 100 ml Wasser, + 5 ml Pufferlösung, + 2 ml Kaliumcyanid-Lösung + 1 ml 2%ige Magnesiumkomplexonat-Lösung) titriert. Die Differenz zwischen Hauptversuch und Blindversuch entspricht der für die Titration von Ca+Mg verbrauchten Menge Komplexonlösung.

d) Titration von Calcium. 100 ml der nach a) erhaltenen Stammlösung werden in einen 300 ml-Erlenmeyer pipettiert und mittelst Vollpipette (10 oder 20 ml) 0,02-m DGITE-Lösung im Überschuß zugefügt. Um eine spätere Fällung von Magnesiumhydroxid zu vermeiden, gibt man der Probelösung 1 ml 20%ige Weinsäure zu. Bei sehr geringem Magnesiumgehalt oder bei Abwesenheit von Magnesium fügt man noch 0,5—1,0 ml der Magnesium-Stammlösung zu (entspr. 5 bis 10 mg Mg). Dann wird die Probelösung mit 30%iger Natronlauge gegen Methylrot als Indikator neutralisiert und durch Zusatz von weiteren 2,0 ml 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht (pH = 12—13).

Um Schwermetalle zu maskieren, werden noch 2 ml 2%ige Kaliumcyanid-Lösung hinzugefügt. Nun wird gut umgeschwenkt und ca. 1 Minute stehen gelassen.

Nach Zugabe von wenig HHSNN-Indikator wird mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung der Komplexonüberschuß zurücktitriert. Der Farbwechsel geht von hellblau auf rötlich-violett. Gegen Schluß soll langsam titriert werden.

In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit den Reagenzien titriert (10 ml 0,02-m DGITE-Lösung, 100 ml Wasser, 1 ml Magnesium-Stammlösung, 1 ml Weinsäure, 2 ml 30%ige Natronlauge, 2 ml Kaliumcyanid-Lösung). Aus der Differenz des Hauptversuches und des Blindversuches werden die vom Calcium verbrauchten ml Komplexonlösung berechnet.

Berechnung

Zur Berechnung dienen folgende Faktoren:

1 ml 0,02-m Komplexon = 0,8016 mg Ca
= 0,4864 mg Mg

Der *Calcium*-Gehalt läßt sich direkt aus dem Komplexon-Verbrauch der unter d) beschriebenen Titration des Ca berechnen. (Komplexon-Verbrauch in ml 0,02-m = Differenz zwischen Titration des Blindversuches und des Hauptversuches).

Bei der unter c) beschriebenen Summentitration wurde der Komplexon-Verbrauch für die Summe Ca + Mg erhalten. (Komplexon-Verbrauch in ml 0,02-m = Differenz zwischen Titration des Blindversuches und des Hauptversuches).

Der *Magnesium*-Gehalt ergibt sich aus der Differenz des Komplexon-Verbrauches bei der Summentitration c) und dem Komplexon-Verbrauch bei der Ca-Titration d).

Zahlenbeispiel (Analyse des Kraftnährmittels Nr. 3 in Tabelle 9)

Einwaage = 5,3575 g

Die Asche wurde in Salzsäure gelöst und im Meßkolben auf 250 ml verdünnt (Stammlösung).

a) Titration der Summe Ca+Mg (in 100 ml Stammlösung)

Blindversuch (vorgelegt 20 ml 0,02-m AeDTE)	=	19,62 ml 0,02-m $CaCl_2$
Hauptversuch (100 ml Stammlösung)	=	5,83 ml 0,02-m $CaCl_2$
Verbrauch für Ca+Mg (Differenz Δ a)	=	13,79 ml 0,02-m $CaCl_2$

b) Titration des Ca (in 100 ml Stammlösung)

Blindversuch (vorgelegt 10 ml 0,02-m DGITE	=	9,75 ml 0,02-m $CaCl_2$
Hauptversuch (100 ml Stammlösung)	=	3,10 ml 0,02-m $CaCl_2$
Verbrauch für Ca (Differenz Δ b)	=	6,65 ml 0,02-m $CaCl_2$

c) Komplexon-Verbrauch für das Mg = Differenz von Titration a minus Differenz bei Titration b

Differenz Δ a	=	13,79 ml 0,02-m $CaCl_2$
Differenz Δ b	=	6,65 ml 0,02-m $CaCl_2$
für Mg	=	7,14 ml 0,02-m $CaCl_2$

Den Erdalkali-Gehalt der Probe berechnet man nach folgender allgemeinen Formel:

$$\text{Erdalkali-Gehalt (Ca oder Mg) in mg\%} = \frac{V \cdot x \cdot f \cdot 100}{v \cdot E}$$

wobei

V = Volumen der Stammlösung (250 ml)

v = Volumen der für die Titration abpipettierten Stammlösung (in der Regel 100 ml)

f = Umrechnungsfaktor des Komplexon-Verbrauches auf Ca oder Mg
1 ml 0,02-m Kompl. = 0,8016 mg Ca
= 0,4864 mg Mg

E = Einwaage an Substanz in g

x = Komplexonverbrauch in ml 0,02-m $CaCl_2$ für die Ca- bzw. Mg-Berechnung. An Stelle von x setzt man folgende experimentell gefundenen Werte ein:

Für die Berechnung des Ca; $x = \Delta b$
Für die Berechnung des Mg; $x = \Delta a - \Delta b$

In die Formeln werden die oben gefundenen Titrationswerte eingesetzt.

$$\text{Calcium} = \frac{250 \cdot 6{,}65 \cdot 0{,}8016 \cdot 100}{100 \cdot 5{,}3575} = 249 \text{ mg\%} \text{ Ca}$$

$$\text{Magnesium} = \frac{250 \cdot 7{,}14 \cdot 0{,}4864 \cdot 100}{100 \cdot 5{,}3575} = 162 \text{ mg\%} \text{ Mg}$$

Von der Galactina und Biomalz AG, Belp wurden uns in freundlicher Weise einige Kindernährmittel und andere diätetische Präparate zur Verfügung gestellt. Im Laboratorium dieser Firma wurden auch zahlreiche Calcium und Magnesium-Bestimmungen nach der von uns vorgeschlagenen Rücktitrations-Methode ausgeführt. Den Herren Dr. *E. Hirt* und *H. Brenner* möchten wir an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit bestens danken.

Zusammenfassung

1. Nach einer kurzen Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium neben Phosphat und einigen Vorversuchen werden 2 Methoden zur Erdalkali-Bestimmung in diätetischen Lebensmitteln ausgearbeitet.

2. Bei der Metastannat-Methode wird zunächst die Phosphorsäure durch Metazinnsäure ausgefällt. In einem aliquoten Teil des phosphatfreien Filtrates titriert man bei pH = 10 die Summe von Ca+Mg. In einem anderen Aliquot wird bei pH > 12 das Calcium titriert. Die Methode ist umständlich und hat verschiedene Mängel. Sie wird nicht empfohlen.

3. Bei der sogenannten Rücktitrations-Methode wird zu der sauren phosphathaltigen Lösung eine genau gemessene Menge Komplexon im Überschuß zugegeben. Erst jetzt wird auf den gewünschten pH-Wert gepuffert und der Komplexon-Überschuß mit 0,02-m $CaCl_2$-Lösung zurücktitriert. Für die Bestimmung der Summe Ca+Mg verwendet man AeDTE-Komplexon und Eriochromschwarz T, als Indikator. Für die Titration des Calciums benützt man DGITE-Komplexon und HHSNN-Indikator.

4. Beide Methoden wurden an verschiedenen Modell-Lösungen und an diätetischen Präparaten ausprobiert. Die Rücktitrations-Methode ist vorzuziehen, sie liefert bei hohen und niedrigen Erdalkali-Gehalten brauchbare Resultate. Phosphate stören nicht, und das Verhältnis von Ca : Mg spielt keine Rolle.

Résumé

1. Brève discussion des diverses possibilités de dosage complexométrique du calcium et du magnésium, en présence du phosphates, dans les produits diététiques et mise au point de deux méthodes de dosage.

2. Les essais effectués conduisent à recommander plus particulièrement l'une de ces méthodes dite méthode de titrage en retour. Elle donne de bons résultats aussi bien en présence de fortes que de faibles teneurs d'alcalino-terreux; d'autre part les phosphates ne gênent pas et le rapport Ca : Mg est sans importance.

Summary

Two methods have been examined and a procedure is described for the complexometric determination of calcium and magnesium, in presence of phosphates, in dietetic foods. — This procedure gives good results for small as well as for high contents of calcium and magnesium, the relation Ca : Mg being without importance. It is to be noted that the phosphates do not interfere.

Literatur

1. *Schwarzenbach G.:* Die komplexometrische Titration, 5. Auflage, Stuttgart. F. Enke Verlag (1965).
2. *Konrad H.:* ZUL. **118**, 35 (1962).
3. *Collier R. E.:* Chem. and Industry (1955) S. 587; zitiert nach *Schwarzenbach* S. 139.
4. *Ling E. R.*: Analyst **83**, 179 (1958); zitiert nach *Konrad* (2).
5. *Lewis L. L.* und *Melnick L. M.:* Analytical chemistry **32**, 38 (1960).
6. *Mälkki Y.:* Finn. J. Dairy Sci. **15**, 25 (1953); zitiert nach *Konrad* (2).
7. *Tichomirova C. T.* und *Simačkova O:* Coll. Czech. Chem. Comm. **22**, 982 (1957); zitiert nach *Schwarzenbach* S. 141.
8. *Bieber* und *Vecera:* Anal. Chem. (Czechosl.) **6**, 17 (1961); zitiert nach *Schwarzenbach* S. 141.
9. *Schmid* und *Reilley:* Anal. Chem. **29**, 264 (1957).
10. *Burg* und *Conaghan:* Chem. Anal. **49**, 100 (1960); zitiert nach *Schwarzenbach* S. 141.

Verleihung der Werder-Medaille für die Jahre 1963/1965

Im Jahre 1943 wurde zur Erinnerung an den langjährigen Chef der Sektion für Lebensmittelkontrolle im Eidg. Gesundheitsamt die Prof. J. Werder-Stiftung mit Sitz in Bern errichtet. Diese Stiftung wird auch für die Jahre 1963 bis 1965 die Werder-Medaille sowie einen Geldpreis verabfolgen. Diese Auszeichnung kann verliehen werden an Personen schweizerischer Nationalität, die sich auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie ausgezeichnet oder in anderer Weise große Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben. Ausnahmsweise kann die Medaille auch ausländischen Forschern zuerkannt werden.