

Chlorhaltige Extraktionsmittel-Rückstände in coffeinfreiem Kaffee : potentiometrische Mikro-Chlorbestimmung

Autor(en): **Hadorn, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **56 (1965)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982182>

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.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—)
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)
Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

Band - Vol. 56

1965

Heft — Fasc. 1

Chlorhaltige Extraktionsmittel-Rückstände in coffeinfreiem Kaffee

Potentiometrische Mikro-Chlorbestimmung

Von *H. Hadorn*

Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Einleitung

Entcoffeinierter Kaffee enthält meistens noch Spuren von chlorhaltigen Extraktionsmitteln, die von der Entcoffeinierung herrühren und sich technisch nur äußerst schwierig und kaum vollständig entfernen lassen.

Zur Bestimmung der flüchtigen Chlorverbindungen in Kaffee haben *Deshusses* und *Desbaumes* (1) eine Verbrennungs-Methode beschrieben, bei welcher das Chlor gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt wird. Die Methode erfordert ziemlich große Einwaagen (100 g Kaffee) und ist bei niedrigen Chlorgehalten recht ungenau. *Hadorn* und *Suter* (2) haben die Methode von *Deshusses* und *Desbaumes* in etwas verbesserter Form übernommen. Sie filtrieren das ausgefällte Silberchlorid durch eine Glasfritte und reduzieren es zu metallischem Silber. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst und schließlich mit Dithizon titriert. Diese Mikro-Methode (3) ist, wie alle Dithizon-Methoden, empfindlich, aber ziemlich umständlich und erfordert große Vorbereitungen.

Es wurde daher eine potentiometrische Mikro-Methode ausgearbeitet, die ebenfalls sehr empfindlich ist und Chlormengen in der Größenordnung von 20 bis 100 γ Cl mit genügender Genauigkeit zu bestimmen erlaubt. Mit Hilfe einer Kolbenbürette und einem modernen, empfindlichen Meßinstrument (z. B. Titriskop der Fa. Metrohm AG, Herisau) gelingt es, potentiometrische Titrations ohne großen Arbeitsaufwand oder lange Vorbereitungen jederzeit rasch und zuverlässig auszuführen.

In dieser Arbeit wird die Technik der potentiometrischen Mikro-Chlorbestimmung beschrieben und auf einige apparative Verbesserungen bei der Verbrennung der chlorhaltigen Lösungsmittel-Rückstände hingewiesen.

I. Theoretische Grundlagen und Berechnung der potentiometrischen Titrationskurve

Bei der potentiometrischen Halogen-Bestimmung dient als Indikator eine Silberelektrode, die in die zu titrierende Lösung eintaucht. Als Vergleichselektrode benützt man zweckmäßig ein Kalomel-Halbelement. Aus einer Bürette gibt man portionenweise Silbernitratlösung zu und mißt die Potentialsprünge. Im Äquivalenzpunkt tritt der größte Potentialsprung auf. Die Potentialkurve ist symmetrisch und hat den Wendepunkt im Äquivalenzpunkt. Der potentialbestimmende Vorgang bei Halogenbestimmungen ist



Die beobachteten Potentialsprünge hängen von den Löslichkeitsprodukten der Silberhalogenide ab. Nach *Jander* und *Jahr* (4) lassen sich Jodid- und Bromidlösungen noch bis zu Konzentrationen von 10^{-4} Grammäquivalenten J' bzw. Br' pro Liter genau bestimmen, während die Grenze der Genauigkeit für Chloridlösungen bei 10^{-3} Grammäquivalenten Cl' pro Liter liegt, d. h. in 100 ml Endlösung müßten ca. 3,5 mg Cl' vorhanden sein. Bei der Bestimmung von Lösungsmittel-Rückständen in coffeinfreiem Kaffee müssen viel geringere Chloridmengen bestimmt werden (10—300 γ Cl).

Durch einige Kunstgriffe läßt sich die Empfindlichkeit der Methode wesentlich verbessern. Da der Potentialsprung eine logarithmische Funktion der Konzentration ist, muß das Flüssigkeitsvolumen, in welchem titriert wird, möglichst klein gehalten werden. Durch geeignete Form der Elektroden (Einstabmeßkette mit Stromschlüssel) kann in Flüssigkeitsmengen von 5—10 ml bequem titriert werden. Durch Zusatz von Alkohol und Kühlen des Titriergefäßes in einem Eisbad läßt sich die Löslichkeit des Silberchlorids herabsetzen, wodurch viel größere Potentialsprünge und somit genauere Resultate erzielt werden.

Die bei der Titration von Chlorid mit Silbernitrat zu erwartenden Potentialsprünge lassen sich aus der *Nernstschen* Formel und dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids berechnen.

Für unser Beispiel (bei 25 ° C) benützen wir die *Nernstsche* Formel in folgender Form:

$$E = E_0 + 59 \log \frac{C}{c}$$

E = Potential in Millivolt (mV)

E₀ = Normalpotential in Millivolt (mV)

C und c sind die molaren Silberionen-Konzentrationen [Ag⁺] in den zu messenden Lösungen. Bei einer Erhöhung der [Ag⁺] um das 10fache beobachtet man einen Potentialsprung von 59 mV.

Die theoretisch zu erwartende Titrationskurve läßt sich näherungsweise berechnen:

Beispiel

Es soll der Potentialsprung berechnet werden, der auftritt, wenn zu 10 ml Trierlösung im Äquivalenzpunkt 0,02 ml 0,01-n Silbernitrat zugesetzt werden. Im Äquivalenzpunkt ist die Lösung gesättigt an AgCl. Die Silberionen- und die Chlorionen-Konzentration in der Lösung sind gleich. Es gelten folgende Beziehungen:

Das Löslichkeitsprodukt L für Silberchlorid beträgt (bei 25 ° C) $L = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

$$L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{L} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$$

Zu 10 ml Lösung (gesättigt an AgCl) fügen wir 0,02 ml 0,01-n AgNO₃. Dies entspricht einer Konzentrationserhöhung der Silberionen um $2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$.

Unmittelbar nach dem Zusatz beträgt die [Ag⁺] in den 10 ml Lösung

$$1,25 \cdot 10^{-5} + 2,0 \cdot 10^{-5} = 3,25 \cdot 10^{-5}$$

Nun ist aber das Löslichkeitsprodukt für AgCl überschritten und es fällt AgCl aus. Wir berechnen die Menge des ausgefällten Silberchlorids aus der in Lösung befindlichen Chlorionen-Konzentration.

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{3,25 \cdot 10^{-5}} = 0,48 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Vor dem Zusatz an AgNO}_3 \text{ betrug die } [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{als AgCl ausgefällte Menge } [\text{Cl}^-] \text{ (Differenz)} = 0,77 \cdot 10^{-5}$$

Durch die Ausfällung von AgCl sind aus der Lösung eine äquivalente Menge Silberionen verschwunden. Die in der Lösung verbliebene Silberionen-Konzentration berechnet sich aus der Differenz.

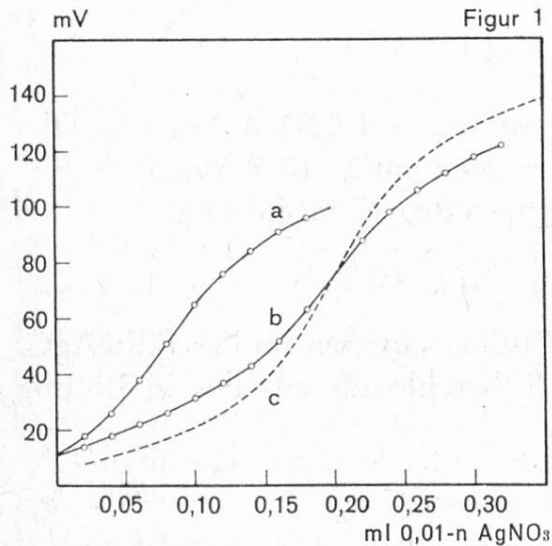
$[\text{Ag}^+]$ unmittelbar nach Reagenszusatz	$= 3,25 \cdot 10^{-5}$
als AgCl ausgefälltes $[\text{Ag}^+] =$ ausgefälltes $[\text{Cl}^-]$	$= 0,77 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ag}^+]$ in der Lösung	$= 2,48 \cdot 10^{-5}$

Wir setzen die berechnete $[\text{Ag}^+]$ nach dem Reagenszusatz und Einstellung des chem. Gleichgewichtes als C und die $[\text{Ag}^+]$ vor dem Reagenszusatz (Äquivalenzpunkt) als c in die *Nernstsche* Formel ein und erhalten

$$E = E_0 + 59 \log \frac{C}{c}$$

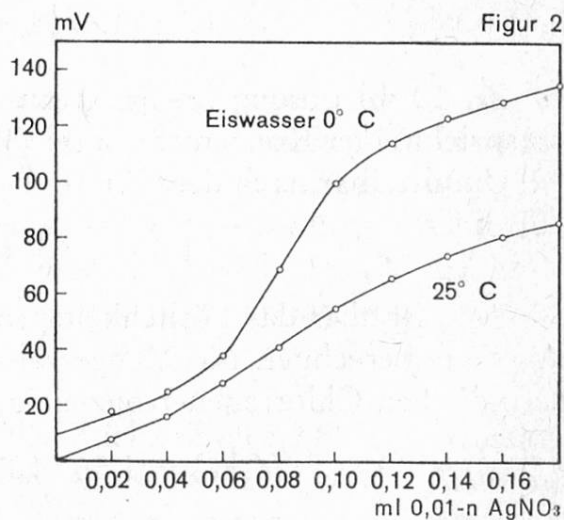
$$= E_0 + 59 \log \frac{2,48 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{-5}} = E_0 + 17,5 \text{ mV}$$

Das zweite Glied der Gleichung gibt den zu erwartenden Potentialsprung = 17,5 mV (Experimentell gemessen 15 mV). In analoger Weise sind die Potential-sprünge für einige weitere Reagenszusätze berechnet worden. Die theoretische potentiometrische Titrationskurve ist in Figur 1 gestrichelt eingezeichnet.



Titrationenkurven bei der Titration von Chlorid in 10 ml wässriger Lösung mit 0,01-n AgNO_3

- a) experimentell erhaltene Kurve zugegeben 0,08 ml 0,01-n NaCl
- b) experimentell erhaltene Kurve zugegeben 0,20 ml 0,01-n NaCl
- c) theoretisch berechnete Kurve



Einfluß der Temperatur

Titration von je 0,08 ml 0,01-n NaCl in 10 ml Endvolumen

- a) Titration bei 0°C
- b) Titration bei 25°C

II. Experimentell erhaltene Titrationskurven

In der Praxis erhält man nicht ganz die idealen Titrationskurven wie sie berechnet wurden. In salpetersaurer- oder schwefelsaurer Lösung verlaufen die Kurven etwas flacher als theoretisch berechnet (siehe Figur 1).

Für diese Abweichung von der theoretischen Titrationskurve müssen physikalische Vorgänge in der Lösung oder an der Elektrode verantwortlich gemacht werden. Bei der Titration sehr kleiner Chlorid-Mengen mit Silbernitrat flockt kein Silberchlorid aus. Es entsteht lediglich eine kolloidal getrübe Lösung. Nun ist es denkbar, daß die Lösung an Silberchlorid übersättigt ist, was kleinere Potentialsprünge verursachen würde. Es ist auch bekannt, daß Silberchlorid sowohl Cl^- -Ionen als auch Ag^+ -Ionen adsorbiert. Diese Adsorption führt zu einer Konzentrationsverminderung der betr. Ionen in der Lösung und bewirkt wiederum kleinere Potentialsprünge.

Die Steigung der Titrationskurve im Äquivalenzpunkt ist nur vom Flüssigkeitsvolumen abhängig, jedoch unabhängig von der Chloridmenge. Bei größeren oder kleineren Chloridmengen werden die Kurven lediglich parallel zur Abszisse verschoben, was durch die experimentell erhaltenen Kurven a und b in Figur 1 belegt wird.

Einfluß der Temperatur

Die Löslichkeit des Silberchlorids ist stark temperaturabhängig, wie nachstehende, aus dem Handbook (5) entnommene Zahlen zeigen.

Löslichkeitsprodukt von AgCl bei

4,7 ° C =	$0,21 \cdot 10^{-10}$	25 ° C =	$1,56 \cdot 10^{-10}$
9,7 ° C =	$0,37 \cdot 10^{-10}$	50 ° C =	$13,2 \cdot 10^{-10}$
		100 ° C =	$215 \cdot 10^{-10}$

Zwischen 4,7 und 100 ° C beträgt der Unterschied rund 3 Zehnerpotenzen. Bei niedrigen Temperaturen sind demnach viel größere Potentialsprünge zu erwarten als bei Zimmertemperatur. Stellt man das Titriergefäß während der Titration in ein Eisbad, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine viel steilere Potentialkurve als bei Zimmertemperatur, wie aus Figur 2 hervorgeht. Der maximale Potentialsprung in 10 ml wässriger Lösung beträgt bei einem Zusatz von 0,02 ml 0,01-n Silbernitrat im Eisbad 31—35 ml mV, bei 25 ° C dagegen bloß 14—15 mV.

Einfluß der Alkohol-Konzentration

Durch einen Zusatz von Alkohol wird die Löslichkeit des Silberchlorids verringert; bei der potentiometrischen Titration sind daher größere Potentialsprünge zu erwarten. Ein Zusatz von Aethanol oder Isopropanol wurde von den Mikrochemikern wiederholt empfohlen bei titrimetrischen Halogenbestimmungen mit Adsorptions-Indikatoren (6), (7) oder bei potentiometrischen Titrationen (8), (9), (10).

Ein nahezu lückenloses Literaturverzeichnis über die mikrochemischen Halogenbestimmungen findet sich in der Arbeit von Schöniger (11). In der Figur 3 sind einige Titrationskurven für verschiedene Aethanol-Konzentrationen dargestellt. Gegenüber der sehr flach verlaufenden Titrationskurve in Wasser erhält man bei Gegenwart von Aethanol (50—80 Vol.%) bereits steil verlaufende Kurven (7).

Noch wesentlich steiler verlaufen die Potentialkurven, wenn man den Aethanol-Zusatz und die Titration unter Eiskühlung kombiniert (siehe Figur 4). In der Tabelle 1 sind die experimentell beobachteten maximalen Potentialsprünge bei Zusatz von je 0,02 ml 0,01-n Silbernitrat für verschiedene Alkohol-Konzentrationen bei 25 ° C und bei 0 ° C wiedergegeben. Bei 0 ° C erhält man annähernd doppelt so große Potentialsprünge wie bei 25 ° C.

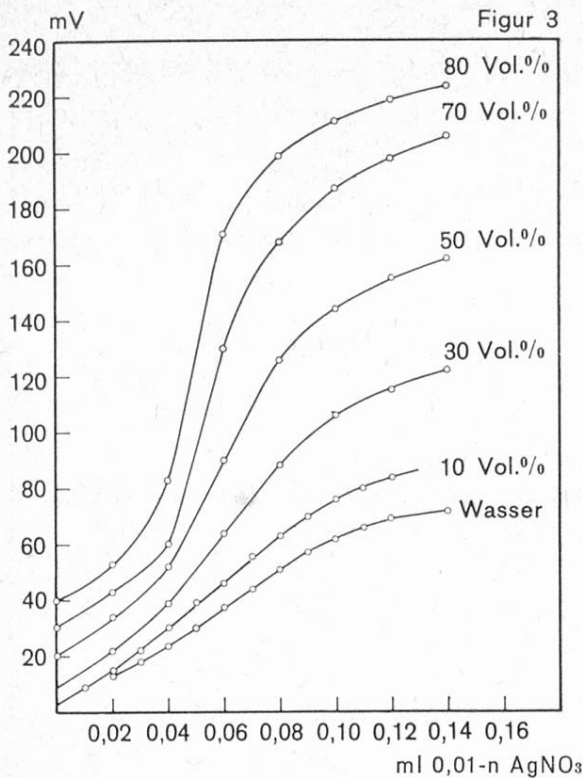
Tabelle 1
Maximale Potentialsprünge in Abhängigkeit der Alkohol-Konzentration und der Temperatur

Je 0,060 ml 0,01-n NaCl wurden abpipettiert, mit 2 Tropfen Salpetersäure 1 + 1 angesäuert, mit Alkohol verschiedener Konzentrationen versetzt (Endvolumen = 10 ml) und potentiometrisch titriert.

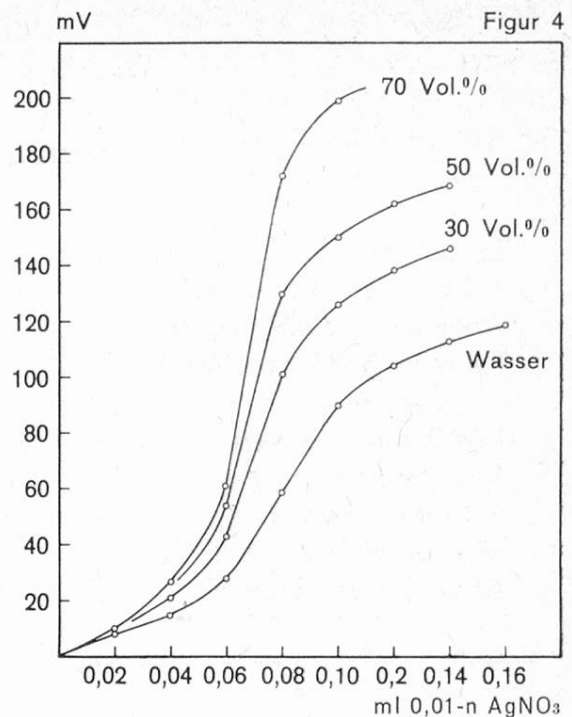
Aethanol-Konzentration Vol.%	Maximaler Potentialsprung in mV bei Zusatz von 0,02 ml 0,01-n AgNO ₃	
	bei 25 ° C	im Eisbad
0	15	35
10	17	—
20	20	—
30	23	58
40	25	—
50	39	76
60	55	64
70	63	111
80	88	—

III. Reproduzierbarkeit und Versuchsfehler

Um die Empfindlichkeit der Bestimmung zu erhöhen, muß nach den bisher durchgeführten Versuchen unter Alkohol-Zusatz in möglichst kleinem Flüssigkeitsvolumen und bei tiefer Temperatur (Eisbad) gearbeitet werden. Die Genauigkeit der potentiometrischen Titration hängt weitgehend von der genauen und regelmäßigen Dosierung der einzelnen Reagensportionen ab. Wir haben daher verschiedene Kontrollen und Modellversuche durchgeführt.



Einfluß der Alkohol-Konzentration
Endvolumen = 10 ml; titriert bei 25 ° C



Einfluß der Alkohol-Konzentration
Endvolumen = 10 ml; titriert im Eisbad (0 ° C)

Eichung von Büretten

Verschiedene Büretten wurden geeicht, indem wir sie mit dest. Wasser füllten und kleine Portionen, analog wie bei der potentiometrischen Titration in ein Wägglas ausfließen ließen und das Gewicht ermittelten. Die fein ausgezogene Bürettenspitze war mit Silikonfett wasserabstoßend gemacht, die ausgetretene Flüssigkeit wurde jeweils abgestreift.

Die Tabelle 2 gibt Aufschluß über die mit verschiedenen Büretten erhaltenen Resultate und Streuungen. Der für die statistische Sicherheit ($P = 95$) berechnete Streubereich besagt, daß von 100 Abmessungen 95 innerhalb der angegebenen Schranken liegen. Bei 5 Abmessungen ist die Abweichung vom Mittelwert noch größer.

Bei Wiederholungen im gleichen Sakalenbereich bzw. gleicher Kolbenstellung ergaben sich übrigens andere Werte. Die Meßfehler sind somit zufällig.

Am ungenauesten sind die 10 ml-Kolbenbürette und die 5 ml-Mikrobürette aus Glas. Bei der Glasbürette ist außerdem die genaue Dosierung von gleichen Portionen zu 20 μ l recht mühsam. Wesentlich besser ist die 5 ml-Kolbenbürette. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0,75 \mu$ l. Am genauesten ist die 1 ml-Mikrokolbenbürette mit der 1 μ l Einteilung. Die Standardabweichung der einzelnen Portionen zu je 10 μ l beträgt hier $\pm 0,17 \mu$ l und der Streubereich $\pm 0,34 \mu$ l. Da die Eichung mit Wasser erfolgte, besteht die Möglichkeit, daß während des Abmessens jeweils etwas Flüssigkeit verdunstet ist. Die Genauigkeit der Bürette ist vermutlich eher etwas besser als aus unseren Versuchen hervorgeht.

	10-ml Kolben- bürette (Metrohm (Mod. E 274)	5 ml Kolben- bürette (Metrohm (Mod. E 274)	Normale 5 ml Mikrobürette mit Glashahn	1 ml Kolben- bürette (Metrohm Mod. E 374)
Einteilung				
1 Teilstrich entspricht	10 μ l	5 μ l	10 μ l	1 μ l
Abgemessene Portionen	20 μ l	20 μ l	20 μ l	10 μ l
Extreme Schwankungen der abgemessenen Portionen in mg	17,0—21,9	18,4—21,4	18,1—21,2	9,4—10,1
Mittelwert \bar{x} mg	19,6	19,8	19,54	9,7
Standardabweichung s	$\pm 1,25$	$\pm 0,75$	$\pm 1,27$	$\pm 0,17$
Strebereich (P = 95 %)	$\pm 2,6$	$\pm 1,5$	$\pm 2,8$	$\pm 0,34$
Anzahl Messungen N	27	33	11	50

Titration von Modell-Lösungen (mit 10 ml-Kolbenbürette)

Bei der Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoff-Rückständen in entcaffiniertem Kaffee werden die aus dem Ofen austretenden Verbrennungsgase, die Chlor, Chlorwasserstoff und Kohlensäure enthalten, in einer Natronlauge-Arsenit-Lösung absorbiert.

In Modellversuchen wurden je 3,5 ml Natronlauge-Arsenit-Absorptionslösung mit wechselnden Mengen (0,02—0,2 ml) 0,01-n NaCl versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und potentiometrisch titriert. Die Alkohol-Konzentration, das Endvolumen und die gefundenen Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. In allen Fällen wurde etwas mehr Silbernitrat verbraucht als der zugesetzten Chloridmenge entsprach. Dies ist auf Chlorid-Verunreinigungen der Reagenzien, hauptsächlich der Absorptionslösung zurückzuführen. Die Differenz (Blindwert der Reagenzien) ist in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegeben.

Die Blindwerte sind relativ hoch, sie bewegen sich zwischen 8,3 und 11,7 μ l 0,01-n AgNO_3 . Der Mittelwert errechnet sich zu 9,96 μ l oder 3,53 γ Cl. Die Standardabweichung beträgt ± 1 μ l. Die Versuchsstreuung ist somit von der gleichen Größenordnung wie der Bürettenfehler der verwendeten 10 ml-Kolbenbürette (Standardabweichung $\pm 1,25$ μ l.) Um genauere und besser reproduzierbare Resultate zu erzielen, müßte unbedingt eine präzisere Bürette verwendet werden. Mit einer 5 ml-Kolbenbürette ließ sich die Genauigkeit bereits etwas verbessern.

Chlorid-Bestimmungen können nach der angegebenen Weise auf $\pm 0,77$ γ Cl genau reproduziert werden. Bei einer Chlormenge von 70—100 γ beträgt der relative Fehler ± 1 % ca. Die Methode ist für unsere Zwecke hinreichend genau. Sie ist viel einfacher und genauer als die früher benutzte Dithizon-Methode. Einzelheiten sind im Abschnitt «Methodik» näher beschrieben.

Tabelle 3 Modellversuche mit Absorptionslösung und bekannten Mengen NaCl

Je 3,5 ml Natronlauge-Arsenitlösung (Absorptionsreagens für Chlorbestimmungen in Kaffee) wurden mit 4—5 Tropfen Salpetersäure 1 + 1 angesäuert, mittels Präzisionspipette eine bekannte Menge 0,01-n NaCl zugefügt, dann mit abs. Aethanol (und evtl. Wasser) versetzt und potentiometrisch aus einer 10 ml-Kolbenbürette mit 0,1-n AgNO₃ titriert (Reagenszusatz je 20 µl).

Nr.	Alkohol Konz. am Schluß der Titration Vol.‰	Endvolumen ml	Größter Potential-sprung bei Zusatz von 20 µl 0,01-n AgNO ₃ mV	Zugesetzt 0,01-n NaCl µl	Titration: Verbrauch an 0,01-n AgNO ₃ µl	Blindwert (Differenz) µl
1	59	8,4	49	200	209,4	9,4
2	59	8,4	42	200	208,3	8,3
3	62	8	42	80	89,3	9,3
4	62	8	43	80	90,7	10,7
5	62	8	45	80	89,8	9,8
6	50	16	22	80	91,7	11,7
7	50	6	42	80	91,0	11,0
8	62	8	39	50	59,0	9,0
9	62	8	43	20	28,9	8,9
10	60	10	36	500	510,0	10,0
11	52	9,6	33	80	91,0	11,0
12	60	11,6	37	80	91,3	11,3
13	66	13,6	45	80	89,5	9,5
14	64	12,6	34	60	69,6	9,6

Blindwert Mittel $\bar{x} = 9,96 \mu\text{l} \pm 1,0$ = 3,53 γ Cl
 Streubereich (P = 95 %) $t \cdot s = \pm 2,2 \mu\text{l} = \pm 0,77 \gamma \text{ Cl}$
 n = 13

Erhöhung der Genauigkeit

Obschon die potentiometrische Methode besonders bei Verwendung einer 5 ml-Kolbenbürette für unsere Zwecke genügte, wurde interessehalber versucht, wie weit sich die Genauigkeit steigern läßt. Beim Arbeiten in kleinem Flüssigkeitsvolumen (5—6 ml) in einem Eisbad und einer Alkohol-Konzentration von ca. 66 Vol.‰ müßten sich theoretisch äußerst genaue Resultate erzielen lassen. Die Streuung der Methode ist in großem Maße von der genauen und regelmäßigen Dosierung der zugesetzten Portionen an Maßlösung abhängig. Wir haben bei allen weiteren Versuchen mit einer 1 ml-Mikrokolbenbürette gearbeitet, die in 1 µl eingeteilt war. Die Portionen an 0,01-n Silbernitratlösung betragen jeweils $5 \mu\text{l} \pm 0,2 \mu\text{l}$. Weil die Potentialsprünge ziemlich stark von der Temperatur abhängig sind, ist es wichtig, die Temperatur während der Titration konstant zu halten, da sich sonst Verschiebungen in der Potentialkurve und verfälschte Resultate ergeben. Um eine Erwärmung durch das Magnetrührwerk zu vermeiden,

Tabelle 4

Titration von je 5 ml Stammlösung

100 ml Stammlösung enthielten: 2,40 ml 0,001-n NaCl, 0,2 ml HNO₃ 65%ig und 67 ml Aethanol (In 5 ml Stammlösung = 12,0 µl 0,01-n NaCl bzw. 4,255 γ Cl). Titriert wurde aus einer 1 ml-Mikrokolbenbürette mit 0,01-n AgNO₃. Reagenszusätze je 5 µl.

Nr.	Temperatur ° C	Größter Potential- sprung mV	Titration: Verbrauch an 0,01-n AgNO ₃ µl	Blindwert (Differenz) µl
1	23	51	12,70	0,70
2	25	38	13,04	1,04
3	20	65	12,91	0,91
4	20,5	42	12,94	0,94
5	20,5	42	13,14	1,14
6	20,5	44	13,10	1,10
7	17	46	13,15	1,15
8	0	69	12,67	0,67
9	0	76	12,68	0,86

Statistische Auswertung

Mittel \bar{x}

Sollwert theoret.

Blindwert (Diff.)

Standardabweichung s

Streubereich s · t (P = 95, n = 8)

µl 0,01-n AgNO₃

γ Cl

12,945

12,00

0,945

± 0,185

± 0,43

4,590

4,255

0,335

± 0,065

± 0,15

Tabelle 5

Modellversuche mit wechselnden Mengen NaCl

In 66 Vol.% Alkohol. Endvolumen = 6,0 ml. Titration im Eisbad mit 0,002-n AgNO₃ aus einer 1 ml- Mikrokolbenbürette. Reagenszusatz in Portionen von 10 µl.

Nr.	Zugesetzt 0,001-n NaCl ml	Titration: Verbrauch an 0,002-n AgNO ₃ ml	Größter Potentialsprung nach Zusatz von je 10 µl 0,002-n AgNO ₃ mV	Chlor theor. γ Cl	Chlor gefunden γ Cl	Differenz (Blindwert) γ Cl
1	0,21	0,1147	34	7,45	8,13	0,68
2	0,24	0,1261	35	8,51	8,94	0,43
3	0,23	0,1228	33	8,16	8,71	0,55
4	0,32	0,1692	24	11,35	12,00	0,65
5	0,35	0,1870	27	12,41	13,26	0,85
6	0,29	0,1542	29	10,28	10,94	0,66

Blindwert

Mittel \bar{x}

Standardabweichung s

Streubereich s · t (P = 95, n = 5)

µl 0,002-n AgNO₃

γ Cl

9,0

2,0

4,9

0,637

± 0,14

± 0,35

stellten wir das Titriergefäß (25-ml Becherglas) während der Titration in ein Wasser- oder Eisbad (Kristallisierschale). Bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchen wurden jeweils 5 ml einer Stammlösung, welche eine bekannte Menge Chlorid $4,255 \gamma \text{ Cl}$) in 67 Vol.-%igem Aethanol enthielt, mit 0,01-n Silbernitrat titriert. Die Resultate dieser 9 Parallelbestimmungen sind sehr gut reproduzierbar (Standardabweichung $\pm 0,06 \gamma \text{ Cl}$). Die Versuchsstreuung (Standardabweichung) bei dieser Titration beträgt $s = \pm 0,185 \mu\text{l}$ und ist somit von gleicher Größenordnung wie der Bürettenfehler der Mikrokolbenbürette $s = \pm 0,17 \mu\text{l}$. Die Genauigkeit der Bestimmung wird somit wieder durch die Meßfehler der Bürette begrenzt. Die Werte fielen im Mittel um $0,95 \mu\text{l}$ 0,01-n AgNO_3 oder $0,34 \gamma \text{ Cl}$ zu hoch aus, was auf geringe Chlorgehalte der Reagenzien zurückzuführen ist.

Bei den Versuchen in der Tabelle 5 wurden bekannte, jedoch wechselnde Mengen einer 0,001-n NaCl-Lösung abpipettiert und in einem Eisbad mit 0,002-n AgNO_3 titriert. Der Reagenszusatz betrug jeweils $10 \mu\text{l}$. Trotz Titration im Eisbad (größere Potentialsprünge) und der Verwendung einer 5fach verdünnten Titrierlösung ist die Versuchsstreuung größer als bei den Parallelbestimmungen in der Tabelle 4. Die Standardabweichung betrug $s = \pm 2 \mu\text{l}$, sie ist wesentlich größer als der Bürettenfehler ($0,17 \mu\text{l}$). Die größere Streuung ist auf das einzelne Abmessen der Reagenzien für jeden Versuch und die dadurch bedingte größere Gefahr einer Einschleppung von Chlor zurückzuführen.

In der Praxis dürfte es auf Grund unserer Versuche ziemlich schwierig sein, Chlorbestimmungen im Größenordnungsbereich unter 5γ sehr genau zu bestimmen. Es werden umständliche Vorsichtsmaßnahmen und Reinigungsoperationen nötig, um zu vermeiden, daß merkliche Mengen Chlor aus den Reagenzien, aus der Laborluft und mit den Arbeitsgeräten eingeschleppt werden. Das Problem besteht darin, die Blindwerte möglichst niedrig und konstant zu halten. Als unsere Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine interessante Arbeit von *Schwab* und *Tölg* (12) Diese Autoren haben mit Hilfe der differentiellen elektrolitischen Potentiometrie nach *Bishop* und *Dhaneshwar* (13) unter speziellen Reinigungs- und Vorsichtsmaßnahmen Chlormengen zwischen $0,45$ und 3γ bestimmt und dabei eine erstaunliche Genauigkeit erzielt (Standardabweichung ca. $\pm 1,5 \%$ relativ).

Im lebensmittelchemischen Labor wird die im nächsten Abschnitt beschriebene, potentiometrische Methode ohne all zu komplizierte Apparaturen und ohne großen Arbeitsaufwand und mit durchaus genügender Genauigkeit zum Ziel führen. Sie wurde an zahlreichen entcoffeinierten Kaffeemustern erprobt.

IV. Methodik

Isolierung der Halogen-Rückstände aus Kaffee

Um die Chlorkohlenwasserstoffe quantitativ aus dem Kaffee auszutreiben, die organischen Dämpfe zu verbrennen und das Chlor zu absorbieren, wurde die von *Hadorn* und *Suter* beschriebene Apparatur etwas verbessert. Durch Einbau

einer Luftpumpe, eines Strömungsmessers und Regulierventilen wird die Bedienung einfacher und der Luftstrom läßt sich besser konstant halten. Weil die potentiometrische Titration in kleinen Flüssigkeitsmengen genauer ist, wurde die Menge an Absorptionsflüssigkeit verringert (in den beiden Waschflaschen auf total 3,5 ml). Dazu sind speziell kleine Waschflaschen erforderlich.

In der Figur 5 ist die ganze Apparatur halbschematisch dargestellt. Die wichtigsten Daten findet man in der Zeichenerklärung. Die näheren Angaben über die Ausführung der Bestimmung sowie die nötigen Vorsichtsmaßnahmen und Kontrollen der Apparatur, der Luft und der Reagenzien (Blindwerte) sind in der Arbeit von *Hadorn und Suter* (2) nachzulesen.

Potentiometrische Chlorid-Bestimmung

Reagenzien

Aethanol absolut, chlorfrei.

Aethanol 50 Vol.-%ig, chlorfrei.

Salpetersäure, ca. 30 %, chlorfrei.

Silbernitratlösung 0,01-n, 10 ml Silbernitrat 0,1-n werden in einen 100-ml Meßkolben abpipettiert und mit chlorfreiem dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Natriumchloridlösung 0,01-n. 10 ml 0,1-n Natriumchlorid werden in einen 100-ml Meßkolben abpipettiert und mit chlorfreiem dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Apparatur

a) *Silberelektrode* mit Stromschlüssel, empfehlenswert ist eine Einstabmeßkette Ag/Kalomel, z. B. der Fa. Metrohm AG, Herisau. Einige Millimeter oberhalb der Einschmelzstelle des Silberdrahtes befindet sich das Diaphragma, welches die Leitung des Stromes zum Kalomel-Halbelement ermöglicht. Über dieses Diaphragma schiebt man ein ca. 3—4 mm breites Stück eines Gummischlauches und darunter, genau über dem Diaphragma klemmt man einen 3—4 mm breiten Filtrierpapierstreifen, der unten etwa gleich weit herausragt wie die Silberelektrode und als Stromschlüssel dient. Vor Gebrauch ist die Elektrode samt Stromschlüssel und Gummischlauch gut zu wässern, um Spuren von Chlor zu entfernen.

b) *Empfindliches direktanzeigendes Meßgerät*, das die Potentialablesung auf 1—2 mV genau erlaubt. (z. B. Titriskop der Fa. Metrohm AG, Herisau).

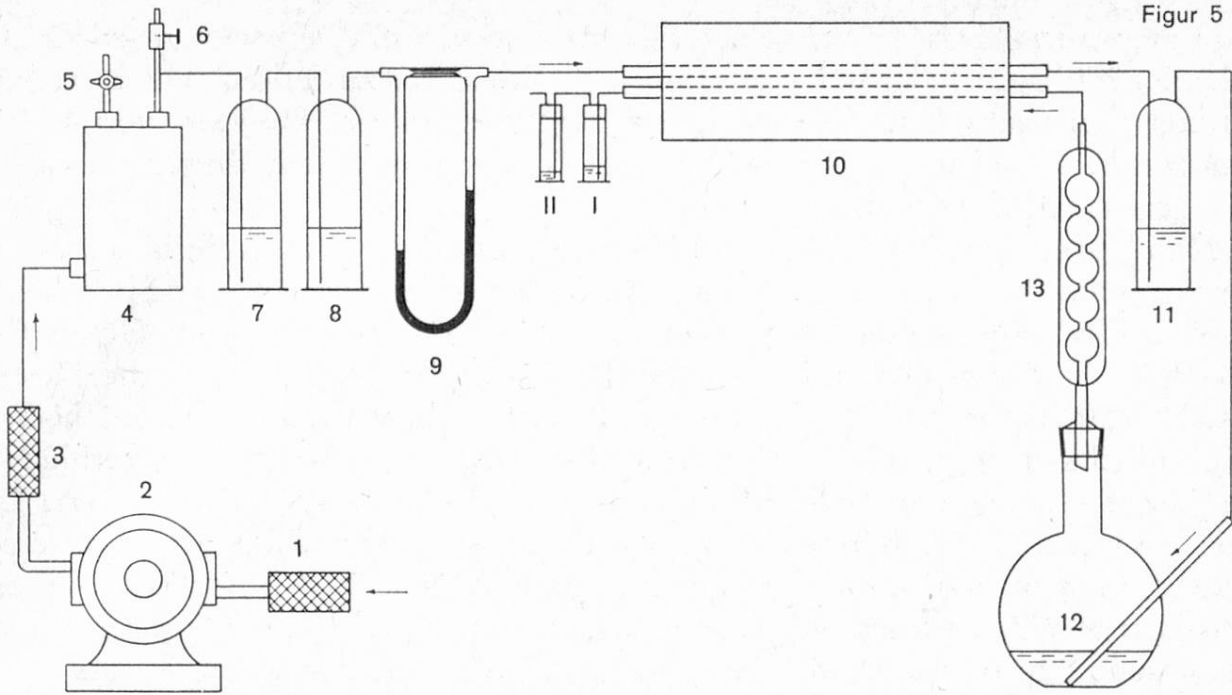
c) *Magnetrührwerk*.

d) *Mikrobürette* mit fein ausgezogener Spitze. Empfehlenswert ist eine 5 ml-Kolbenbürette, noch genauer eine 1 ml-Mikrokolbenbürette.

Ausführung der Titration

Die Absorptionsflüssigkeit aus den beiden Waschflaschen I und II führt man quantitativ in ein gut gereinigtes 25 ml-Becherglas, welches als Titriergefäß dient und spült mit Alkohol nach. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen:

Den Inhalt des Absorptionsgefäßes I gießt man in das Titriergefäß. Die Flüssigkeit aus Absorptionsgefäß II gießt man in Gefäß I und von hier in das Titrier-



Apparatur zur Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoff in entcoffeiniertem Kaffee

1. Gazefilter
 2. Luftpumpe (Minipumpe)
 3. Wattefilter
 4. Woulfsche Flasche für Druckausgleich
 5. Regulierhahn aus Glas für Grobeinstellung
 6. Nadelventil (Lüftungsventil für Aquarien) zur Feinregulierung des Luftstromes
 7. Waschflasche mit konz. Schwefelsäure
 8. Waschflasche mit alkalischer Permanganatlösung (5 g KMnO_4 + 10 g NaOH gelöst in 100 ml Wasser)
 9. Strömungsmesser
 10. Elektrischer Ofen mit 2 Quarzrohren von 10—12 mm ϕ und 1 m Länge
 11. Waschflasche mit Natronlauge-Arsenitlösung (10 g NaOH + 3 g As_2O_3 in 100 ml Wasser)
 12. Destillierkolben mit Schliffverbindung und Gaseinleitungsrohr
 13. Rückflußkühler
- I. Absorptionsgefäß (kleine Waschflasche ϕ ca. 20 mm, Höhe ca. 95 mm) enthält 2,5 ml Absorptionsreagens
 II. Absorptionsgefäß, enthält 1 ml Absorptionsreagens

Absorptionsreagens für Gefäße I und II

1,0 g NaOH p. a. und 0,3 g As_2O_3 werden in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt

gefäß. Man spült zunächst Gefäß II mit 2 ml 50 Vol.% Aethanol, indem man die Flüssigkeit im Gaseinleitungsrohr etwas hochsaugt, gießt sie dann ins Gefäß I, saugt die Flüssigkeit ebenfalls im Gaseinleitungsrohr hoch und gießt die Spülflüssigkeit in das Titriergefäß. Dieses Ausspülen wird in gleicher Reihenfolge noch 2mal mit je 4 ml abs. Aethanol wiederholt. Die alkoholische Lösung im Titriergefäß, welche 13,5 ml beträgt, wird nun mit 5—6 Tropfen reiner Salpeter-

säure angesäuert. Das Titriergefäß stellt man in eine mit Wasser zur Hälfte gefüllte Kristallisierschale, um die Temperatur konstant zu halten und setzt Kristallisierschale samt Titriergefäß auf ein Magnetrührwerk. Bei sehr genauen Bestimmungen kann die Empfindlichkeit durch Einstellen in ein Eisbad wesentlich gesteigert werden. (Siehe Bemerkung.)

Man bringt einen kleinen Magnetrührer (Eisenstück in Glas, nicht in Kunststoff eingeschmolzen) ins Titriergefäß und taucht die kombinierte Silber-Einstabelektrode in die Lösung. Vom Diaphragma der Elektrode führt ein mit Gummiring befestigter 3—4 mm breiter Filterpapierstreifen als Stromschlüssel in die Flüssigkeit. Die Meßkette wird an das Instrument angeschlossen und dieses auf höchste Empfindlichkeit eingestellt. Aus einer Kolbenbürette mit Kugelschliffverbindungen (keine Gummiverbindungen! sie absorbieren Silberionen) wird titriert. Die sehr fein ausgezogene Bürettenspitze wird mit einer Spur Silikonfett wasserabstoßend gemacht und in die Flüssigkeit eingetaucht. Die 0,01-n Silbernitratlösung wird in regelmäßigen Portionen von je 0,02 ml unter ständigem Rühren zugesetzt (Meßlösungsschritt = 0,02 ml). Nach jedem Zusatz wird am Zeiger des Meßinstrumentes das Potential in mV abgelesen und notiert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes, wenn das Potential bereits um 20—25 mV angestiegen ist, muß nach jeder Reagenszugabe mindestens 1 Minute gewartet werden bis das Elektrodenpotential einen konstanten Endwert angenommen hat. Man setzt so lange Portionen von je 0,02 ml 0,01-n Silbernitrat zu, bis der maximale Potentialsprung überschritten ist.

Bemerkung

Vor der Titration von Blindversuchen oder bei sehr niedrigen Chlor-Gehalten setzt man mittels Präzisionspipette eine bekannte Menge (0,02 oder 0,04 ml) 0,01-n NaCl zu, damit der Potentialsprung in das Gebiet oberhalb 0,02 ml gelangt und genau berechnet werden kann. Die zugesetzte Menge wird bei der Berechnung wieder abgezogen.

Berechnung (mit Zahlenbeispiel)

a) *Berechnung des Titrationsendpunktes.* Man berechnet nach *Hahn* und *Weiler* (14) zunächst die Potentialsprünge (ΔE) zwischen den einzelnen Maßlösungsschritten. Anschließend bildet man die 2. Differenzen $\Delta\Delta E$ zwischen den Differenzen ΔE (siehe Zahlenbeispiel). Das Volumen der verbrauchten Maßlösung bis zur Erreichung des Titrationsendpunktes rechnet man nach folgender allgemeiner Formel aus:

$$V = V' + \Delta V_i \frac{\Delta\Delta E_1}{\Delta\Delta E_1 + \Delta\Delta E_2}$$

wobei

V' = Volumen Maßlösung vor dem größten Potentialsprung.

ΔV_i = Maßlösungsschritt.

$\Delta\Delta E_1$ = zweite Potentialdifferenz vor dem größten Sprung.

$\Delta\Delta E_2$ = zweite Potentialdifferenz nach dem größten Sprung.

Aus 15 g entcoffeinierten Kaffee gab die Titration des Hauptversuches folgende Zahlen:

Titrierlösung ml 0,01-n AgNO ₃	Potential E mV	1. Differenz Δ E	2. Differenz ΔΔ E
0,02	3	3	
0,04	6	5	
0,06	11	4	
0,08	15	8	
0,10	23	8	
0,12	32	15	
0,14	47	31	
0,16	78	35	4
0,18	113	16	19
0,20	129		

Der Titrationsendpunkt muß zwischen 0,16 und 0,18 liegen, weil hier der größte Potentialsprung ($\Delta E = 35 \text{ mV}$) auftrat. Das dem Endpunkt zukommende Volumen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 V &= 0,16 + 0,02 \cdot \frac{4}{4 + 19} = 0,16 + 0,0035 \\
 &= 0,1635 \text{ ml } 0,01\text{-n AgNO}_3
 \end{aligned}$$

b) Blindversuch. Das Absorptions-Reagens (Natronlauge-Arsenit-Lösung) enthält Spuren Chlorid. Auch aus der Apparatur und der Luft gelangen Spuren Chlor in die Absorptionsgefäße.

In einem Blindversuch wurde während $1\frac{1}{2}$ Stunde Luft durch die Apparatur und die Absorptionsgefäße geleitet. Vor der potentiometrischen Titration wurden 0,02 ml 0,01-n NaCl zugefügt. Aus den Potentialsprüngen errechnet sich:

Verbrauch der Blindprobe + 0,02 ml NaCl = 0,039 ml 0,01-n AgNO₃

Zugesetzte Menge NaCl = 0,020 ml 0,01-n AgNO₃

Blindwert der Reagenzien + Apparatur = 0,019 ml 0,01-n AgNO₃

dies entspricht 6,7 γ Cl.

c) Chlorgehalt des Kaffees

Die Einwaage betrug 15 g Kaffee

Titration des Hauptversuches = 0,1635 ml 0,01-n AgNO₃

Blindversuch = 0,019 ml 0,01-n AgNO₃

Differenz (Chlor aus dem Kaffee) = 0,1445 ml 0,01-n AgNO₃

1 ml 0,01-n AgNO₃ = 354,5 γ Cl

Aus den 15 g Kaffe stammen $0,1445 \cdot 354,5$ = 51,3 γ Cl

Flüchtige Chlorverbindungen im Kaffee = **3,4 mg Cl/kg**

Herrn Dr. H. Suter, Chemiker, Mettler AG, Zollikon, bin ich für einige wertvolle Anregungen und die Beschaffung der Literatur zu Dank verpflichtet. Meiner Mitarbeiterin, Frl. Hetty Mostertman, danke ich für ihre Hilfe bei den zahlreichen Versuchen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine einfache potentiometrische Mikro-Methode zur routinemäßigen Chlorid-Bestimmung im Bereich von 5—100 γ beschrieben.

2. Die große Empfindlichkeit wird erreicht durch Titration in kleinen Flüssigkeitsvolumen von 5—13,5 ml und Zusatz von Aethanol. Beim Arbeiten im Eisbad läßt sich die Empfindlichkeit noch wesentlich erhöhen.

3. Einfluß von Alkoholkonzentration und Temperatur auf die potentiometrische Titrationskurve werden durch zahlreiche Kurvenscharen veranschaulicht.

4. Es werden statistische Angaben über die Genauigkeit der Methode gemacht. Die potentiometrische Methode wurde schließlich zur quantitativen Bestimmung von chlorhaltigen Extraktionsmittelrückständen in entcoffiniertem Kaffee angewendet und die von *Hadorn* und *Suter* beschriebene Apparatur verbessert.

Résumé

Description d'une méthode potentiométrique simple pour le microdosage en série du chlore en quantités allant de 5 à 100 γ . Cette méthode, qui se distingue par sa sensibilité et une exactitude suffisante, a été utilisée avec succès pour doser quantitativement les résidus de dissolvants chlorés dans le café décaféiné.

Summary

Description of a simple, sensitive and sufficiently accurate potentiometric method for the determination of chlorine in the range 5 to 100 γ . Application of this method to the determination of residues of chlorinated solvents in coffein-free coffee.

Literatur

1. *Deshusses J.* und *Desbaumes P.*: Diese Mitt. **41**, 381 (1950).
2. *Hadorn H.* und *Suter H.*: Diese Mitt. **49**, 141 (1958).
3. *Hadorn H.* und *Suter H.*: Z. anal. Chem. **160**, 335 (1958).
4. *Jander G.* und *Jahr K. F.*: «Maßanalyse Theorie und Praxis der klassischen und der elektro-chemischen Titrationsverfahren» Sammlung Göschen, Band 221/221a, Berlin 1961.
5. *Hodgman B.*: Handbook of Chemistry and Physics, 35. Aufl. S. 1935, Chemical Rubber Publishing Co Cleveland (Ohio).
6. *Tutundzic P. S.* und Mitarb.: Analytica Chim. Acta **12**, 481 (1955).
7. *Wagner H.* und *Bühler F.*: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 641 (1951) zitiert nach Schöniger (11).
8. *Lingane J. J.*: Analytical Chemistry **26**, 622 (1954).
9. *Shults W. B.* und *Thomason P. F.*: «Coulomet. titrat. of chlorid and chromium in homogenous reactor type solutions» U.S. Atomic Energy Commission ORNL-1884 (1955).
10. *Lehner H.*: Chimia **13**, 248 (1959).
11. *Schöniger W.*: Z. anal. Chem. **181**, 28 (1961).
12. *Schwab G.* und *Tölg G.*: Z. anal. Chem. **205**, 29 (1964).
13. *Bishop E.* und *Dhaneshwar R. G.*: Analyst **87**, 845 (1962).
14. *Hahn F. L.* und *Weiler G.*: Z. anal. Chem. **69**, 417 (1926).