

| | |
|---------------------|---|
| Zeitschrift: | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène |
| Herausgeber: | Bundesamt für Gesundheit |
| Band: | 49 (1958) |
| Heft: | 3 |
| Artikel: | Chlorhaltige Extraktionsmittel-Rückstände in koffeinfreiem Kaffee : Mikromethode zur Bestimmung halogenierter Kohlenwasserstoffe : das Verhalten der Lösungsmittel-Rückstände in koffeinfreiem Kaffee |
| Autor: | Hadorn, H. / Suter, H. |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-982532 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 25.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERRICHTUNG 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

A BONNEMENT :

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

BAND – VOL. 49

1958

HEFT – FASC. 3

**Chlorhaltige Extraktionsmittel-Rückstände
in koffeinfreiem Kaffee**

**Mikromethode zur Bestimmung halogenierter Kohlenwasserstoffe
Das Verhalten der Lösungsmittel-Rückstände in koffeinfreiem Kaffee**

Von *H. Hadorn* und *H. Suter*
(Laboratorium VSK, Basel)

I. Einleitung

Um dem Kaffee das Koffein zu entziehen, werden die ungerösteten Bohnen zuerst mit Wasserdampf gequollen (aufgeschlossen). Anschliessend wird unter ständigem mechanischem Rühren das Koffein mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Als Lösungsmittel werden meistens chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloräthylen und Trichloräthylen verwendet. Nachdem das Koffein praktisch vollständig entzogen ist, enthalten die Kaffeebohnen beträchtliche Mengen des organischen Lösungsmittels, die entfernt werden müssen. Man dämpft unter Druck, entspannt wieder und wiederholt diesen Vorgang, bis nur noch Spuren von organischen Lösungsmitteln in den Bohnen vorhanden sind, worauf man die Kaffeebohnen entweder im Vakuum oder mit Warmluft trocknet. Es gelingt praktisch nie, die letzten Spuren organischer Lösungsmittel aus dem Kaffee zu entfernen. Auffallenderweise verbleiben diese auch beim Röstprozess zum grössten Teil in der Bohne.

Art. 294, Abs. 5 der Lebensmittelverordnung schreibt vor, dass koffeinfreier Kaffee keine Reste von Extraktionsmitteln enthalten darf. Da dieser Idealfall in der Praxis nicht erreicht werden kann, wurde anlässlich einer Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker vorgeschlagen, pro kg Kaffee 25 mg Chlor, herrührend von chlorierten Kohlenwasserstoffen, zu tolerieren. Dabei bleibt die Frage offen, ob es sich um unveränderte Lösungsmittel, (beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen) handelt, oder ob eventuell andere flüchtige chlorhaltige Verbindungen entstanden sind. In dieser Arbeit wird der Einfachheit halber immer von Extraktionsmittel-Rückständen geschrieben.

Uebersicht der Untersuchungsmethoden

Methoden zur Bestimmung von Extraktionsmittel-Rückständen sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden. Nach dem von *Waser* und *Janett*¹⁾ vorgeschlagenen Verfahren wird 1 kg Kaffee mit Wasserdampf destilliert und das übergetriebene Lösungsmittel, das sich im Destillat ausscheiden soll in einer kalibrierten Röhre aufgefangen. Die Methode ist viel zu wenig empfindlich, da sich beispielsweise 2 ml Dichloräthylen, die zu 2 l Wasser und 1 kg Kaffee zugesetzt wurden, nicht mehr erfassen lassen.

Viel empfindlicher und für den qualitativen Nachweis gut brauchbar ist eine von *von Fellenberg* und *Högl*²⁾ vorgeschlagene einfache Methode. 5 bis 10 g des zu prüfenden Materials werden auf dem Boden einer Petrischale ausgebreitet, in welcher sich ein Schälchen mit alkalischer Permanganatlösung befindet. Man bedeckt die Petrischale und lässt während 20 bis 24 Stunden stehen. Die chlorierten Kohlenwasserstoffe werden von der Reaktionsflüssigkeit absorbiert und zersetzt. Zum Schluss bestimmt man das abgespaltene Chlor nephelometrisch als Silberchlorid. Die Methode ist sehr empfindlich, aber nicht quantitativ.

Eine zuverlässige Methode haben *Deshusses* und *Desbaumes*³⁾ veröffentlicht. 100 bis 1000 g des Untersuchungsmaterials werden in einem Destillierkolben mit Wasser versetzt und unter Durchleiten von Luft und Wasserdampf destilliert. Die Dämpfe passieren einen senkrecht stehenden Rückflussküller, in dem das Wasser kondensiert wird und streichen dann durch ein auf 900 bis 1000° erhitztes Quarzrohr. Die Lösungsmittel werden verbrannt und die Gase in Absorptionsgefäßen mit alkalischer Absorptionslösung aufgefangen. Nach dem Ansäuern wird das Chlorid als Silberchlorid gefällt, abfiltriert und gewogen, oder der Ueberschuss an Silber-Ionen titrimetrisch bestimmt.

In dieser Arbeit sollen verschiedene Methoden miteinander verglichen werden. Die einfache Methode von *von Fellenberg* liefert voraussichtlich zu niedrige Resultate. Um die Werte zu überprüfen, erschien uns die Methode von *Deshusses* und *Desbaumes* am zuverlässigsten zu sein. Ein Nachteil dieser Methode besteht im grossen Verbrauch an Untersuchungsmaterial (100 g Kaffee pro Bestimmung) und in der geringen Genauigkeit. Hauptsächlich bei kleinen Chlorgehalten sind dieser gravimetrischen Methode Grenzen gesetzt. Es wurde daher zuerst nach einer möglichst empfindlichen und genügend genauen Chlor-Bestimmungs-

methode gesucht. Nephelometrische Verfahren erwiesen sich als unbrauchbar, da die Trübungen nicht reproduzierbar sind. Die von uns⁴⁾ verbesserte Methode von *Iwantscheff*⁵⁾, bei welcher das Chlor als Silberchlorid gefällt, abfiltriert und schliesslich das im Niederschlag enthaltene Silber mit Dithizon bestimmt wird, genügte unseren Anforderungen. Chloridmengen von 20 bis 100 γ können auf ± 2 γ genau bestimmt werden. Nun war es möglich, bei der Methode *Deshusses* und *Desbaumes* die Einwaage auf 10 bis 20 g herabzusetzen und auch bei der Methode von *Fellenberg* das aus dem Kaffee herausdiffundierte und in der Absorptionsflüssigkeit zurückgehaltene Chlor genau und zuverlässig zu bestimmen.

II. Permanganat-Methode

Seit einigen Jahren haben wir die Lösungsmittel-Rückstände in koffein-freiem Kaffee nach der Methode von *von Fellenberg* bestimmt. Dabei waren wir uns bewusst, dass diese Methode sicher nicht die gesamte Lösungsmittelmenge erfasst. Die Deckel der Petrischalen verschliessen nie luftdicht, so dass Lösungsmittel entweichen kann. Da bekanntlich der Kaffee die letzten Reste von Lösungsmittel hartnäckig zurückhält und auch beim Rösten nicht verliert, erscheint es wenig wahrscheinlich, dass dann das Kaffeepulver in der Petrischale bei Zimmertemperatur die Lösungsmittelreste quantitativ an die Absorptionslösung abgeben sollte. Um das Entweichen der Lösungsmittel durch Erhöhen der Temperatur etwas zu beschleunigen und um Verluste infolge Undichtigkeit zu vermeiden, haben wir ein spezielles Apparätchen konstruiert. Um diese Methode, die wir als Diffusions- oder Permanganat-Methode bezeichnen, auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden die Resultate mit der später ausführlich beschriebenen, zuverlässigen Verbrennungs- oder Quarzrohr-Methode verglichen.

Die modifizierte Methode beruht auf dem von *von Fellenberg* angewandten Prinzip. Das von uns konstruierte Apparätchen ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das untere Gefäß mit flachem Boden von 8 cm Durchmesser entspricht der Petrischale im Versuch von *von Fellenberg*. Es enthält 3 bis 5 g des zu prüfenden Kaffeepulvers und eine kleine Schale mit 1 ml Absorptionsflüssigkeit, bestehend aus einer Mischung von 5 g Kaliumpermanganat und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser. Mit dem Schliffstopfen, dem ein kleines Ventil angeschmolzen ist, wird die Apparatur verschlossen. In das Ventil wird ebenfalls 0,5 ml Absorptionslösung gegeben, worauf man das Apparätchen in den Trockenschrank stellt, und während mindestens 24 Stunden bei 40° und anschliessend noch 1 bis 2 Tage bei 50° aufbewahrt. Die entweichende Luft muss die Absorptionslösung passieren, so dass keine Dämpfe vom Lösungsmittel entweichen können.

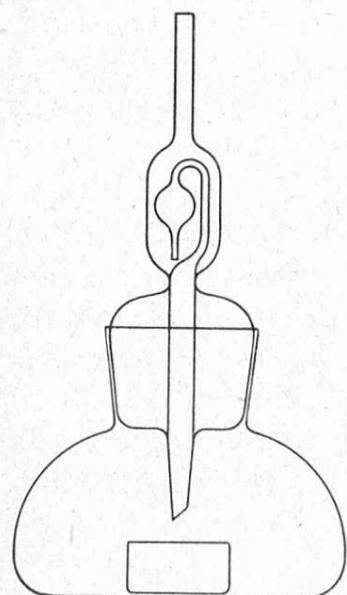


Fig. 1

Nach 2 bis 3 Tagen Bebrütung wird die Absorptionsflüssigkeit im Schälchen und im Ventil unter Nachspülen in ein kleines Becherglas von 50 ml Inhalt gespült. Man versetzt die Flüssigkeit mit 1 ml 10 %iger Schwefelsäure und tropfenweise mit gesättigter Lösung von schwefliger Säure, bis der ausgeschiedene Braunstein gelöst ist. Ventil und Schälchen werden ebenfalls mit schwefliger Säure ausgespült bis der braune Belag verschwunden ist. Die farblose Lösung wird gut ausgekocht (auf ca. 5 ml eingeengt), in ein Sinterröhrchen übergeführt, das Chlorid mit Silbernitrat gefällt und mit Dithizon bestimmt, wie es im Abschnitt Methodik ausführlich beschrieben wird.

Die Absorptionslösung erwies sich in Blindversuchen als praktisch chlorfrei. Die Titration mit Dithizon ergab Blindwerte von 1 bis 2 γ Cl in je 1,5 ml Absorptionsflüssigkeit. In Modellversuchen setzte man der Absorptionslösung hierauf bekannte Mengen verdünnte Salzsäure zu. Auch diese Mengen wurden mit befriedigender Genauigkeit wiedergefunden.

| | |
|--|-------------|
| theoretisch | = 35,5 γ Cl |
| nach Abzug des Blindwertes für die Reagenzien gefunden | = 36,3 γ Cl |
| | = 34,5 γ Cl |
| | = 33,2 γ Cl |
| Mittel | = 34,7 γ Cl |

Wir haben nun diese Diffusionsmethode an 3 verschiedenen gerösteten koffeinfreien Kaffees des Handels ausprobiert. Ein grösseres Quantum des Kaffees wurde jeweils in einer türkischen Kaffeemühle sehr fein gemahlen, in einer Glasschliff-Flasche gut gemischt und dann sofort für die verschiedenen Bestimmungen in 3 oder 4 Apparätchen eingewogen. Gleichzeitig wurde auch die Verbrennungsmethode durchgeführt. Grössere Verluste von Lösungsmittelresten infolge Verflüchtigung während der Lagerung sind somit ausgeschlossen.

Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Man erkennt, dass Parallelbestimmungen in der Regel schlecht übereinstimmen und dass die Resultate gegenüber der zweifellos richtigen Verbrennungsmethode viel zu niedrig sind. Bei der Diffusionsmethode erfasst man nur die Hälfte bis dreiviertel der vorhandenen chlorierten Lösungsmittel. Die Methode ist demnach bei weitem nicht quantitativ, was gar nicht so verwunderlich ist, wenn man bedenkt, dass während des Röstprozesses, wo Temperaturen bis über 200° erreicht werden, die Lösungsmittlerückstände auch nicht aus der Kaffeebohne ausgetrieben werden.

Zur weiteren Kontrolle der Diffusionsmethode haben wir am Ende des Versuchs Nr. 3 mit Haiti-Kaffee das in den Apparätchen befindliche Kaffeepulver nach der Verbrennungsmethode untersucht. Dabei wurden die Kaffeepulver der Versuche a) und b) vereinigt; ebenso diejenigen der Versuche c) und d). Wie zu erwarten war, enthielt das Kaffeepulver noch beträchtliche Mengen chlorhaltiger Lösungsmittel. Wir fanden in beiden Proben noch 5,0 mg flüchtige Chlorverbindungen im kg Kaffee.

Tabelle 1
Vergleich der Permanganat-Methode mit der Verbrennungsmethode

| Nr. | Kaffee | Einwaage g | Tempe- ratur | Diffu- sionszeit | KMnO ₄ -Methode | | Verbren- nungsmethode mg Cl/kg |
|-----|---|---------------|-----------------|---------------------|----------------------------|----------|--------------------------------------|
| | | | | | gef. γ Cl | mg Cl/kg | |
| 1 | Entkoffeinierter Kaffee des Handels | a) 5,0 | 40°/50° | 3 Tage | 83 | 16,3 | 30,0 |
| | | b) 5,0 | | | 97 | 19,4 | 31,0 |
| | | c) 3,5 | | | 57 | 16,3 | |
| 2 | Santos entkoffeiniert und frisch geröstet | a) 5,0 | 40°/50° | 3 Tage | 13,9 | 2,8 | 3,6 |
| | | b) 5,0 | | | 14,2 | 2,8 | 3,9 |
| 3 | Haiti entkoffeiniert und frisch geröstet | a) 5,00 | 40°/50° | 2 Tage | 85 | 17,0 | 24,7 |
| | | b) 5,55 | | | 66,5 | 12,0 | 26,0 |
| | | c) 3,52 | | | 51 | 14,5 | |
| | | d) 3,00 | | | 38 | 12,7 | |

Das frisch gemahlene Kaffeepulver enthielt zu Beginn des Versuchs im Mittel 25,4 mg/kg Chlor (Nach der Verbrennungsmethode bestimmt). Für die Versuche 3 c) und 3 d) mit dem koffeinfreien Kaffee Haiti ergibt sich somit folgende Bilanz:

| | Ausbeute |
|--|-------------------|
| Anfangswert = 25,4 mg/kg; in 6,52 g Kaffee | = 165 γ = 100 % |
| Die Diffusionsmethode ergab: | |
| c) in 3,52 g | = 51 γ |
| d) in 3,00 g | = 38 γ |
| Summe | <hr/> 89 γ = 54 % |

| | |
|---|---------------|
| Am Ende des Versuchs fand man im Kaffeepulver | |
| nach der Verbrennungsmethode | = 32 γ = 19 % |
| Verlust (Diff.) | = 44 γ = 27 % |

Die Verluste an Lösungsmittel sind auffallend gross. 27 % der ursprünglich im Kaffeepulver enthaltenen organischen Chlorverbindungen sind weder in der alkalischen Permanganatlösung, noch im Kaffeepulver auffindbar und somit irgendwo verloren gegangen. Das nächstliegende ist wohl die Annahme, dass diese Lösungsmittel im Apparätchen verblieben sind. Ein Teil wird vermutlich an der Glaswand adsorbiert, ein weiterer Teil wird sich als Dampf in der Gasphase befinden. Das Apparätchen besitzt ein Volumen von 200 ml. Die beobachteten Verluste von 44 γ Chlor oder 61 γ Dichloräthylen verteilt auf 200 ml Luft ergeben eine Verdünnung in Gewichtsteilen von 1 : 42 000. 61 γ Dichloräthylen

ergeben $14,2 \text{ mm}^3$ Dampf. Dieser Dampf verteilt auf 200 ml Luft entspricht einem Partialdruck von $7,1 \cdot 10^{-5}$ at oder 0,054 mm Hg.

Das Dichloräthylen befindet sich somit in äusserst geringer Konzentration in der Gasphase. Diese steht im Gleichgewicht mit dem Kaffeepulver, das ein beträchtliches Adsorptions- und Lösungsvermögen für Dichloräthylen besitzt. Das Gleichgewicht wird nur dadurch gestört, dass Dichloräthylen in der alkalischen Permanganatlösung absorbiert wird und aus dem Gleichgewicht verschwindet. Die Oberfläche des Kaffeepulvers ist aber sehr viel grösser als die der Permanganatlösung, so dass der grösste Teil der in der Dampfphase befindlichen Dichloräthylen-Moleküle immer wieder auf das Kaffeepulver zurückfällt. Aus diesen theoretischen Ueberlegungen heraus sowie aus den praktischen Versuchen ergibt sich, dass man innerhalb einiger Stunden oder Tage mit der Diffusionsmethode keinesfalls nur annähernd quantitative Werte erwarten darf. Die Methode ist nur qualitativ und orientiert höchstens über die Grössenordnung. Zu einer quantitativen Methode lässt sie sich nicht ausbauen, da die erforderliche Zeit, bis das Lösungsmittel annähernd quantitativ absorbiert wird, viel zu gross ist. Inzwischen wäre die Absorptionsflüssigkeit längst eingetrocknet und unwirksam geworden.

III. Verbrennungsmethode

1. Apparatur und Fehlerquellen

Als am zuverlässigsten kann, wie erwähnt, die Methode *Deshusses* und *Desbaumes*³⁾ angesehen werden. Die Lösungsmittelreste werden in einem Siedekolben mit Rückflusskühler in Gegenwart von viel Wasser unter Durchleiten von gereinigter Luft und Wasserdampf ausgetrieben, was nach Angaben obiger Autoren quantitativ erfolgt. Die Verbrennung der Dämpfe geschieht in Anlehnung an die Methode von *Kohn Abrest*⁶⁾ in einem glühenden Quarzrohr bei etwa 900°. Die Verbrennungsgase werden in ein mit Soda-Arsenit-Lösung beschicktes und mit Glasperlen gefülltes U-Rohr eingeleitet. Das Chlorid wird schliesslich gravimetrisch als Silberchlorid oder titrimetrisch bestimmt.

Deshusses und *Desbaumes* verwenden für jede Bestimmung 50 bis 100 g Kaffee, was als unterste Grenze der Einwaage anzusehen ist. Da einwandfrei gedämpfter entkoffeinierter Kaffee im kg nur etwa 3 mg Chlor, herrührend von chlorierten Kohlenwasserstoffen, enthält, sind in einer Probe von 100 g nur 0,3 mg Chlor oder 1,2 mg Silberchlorid zu erwarten. Die gravimetrische Methode ist daher nicht sehr genau, da Wägefehler bereits stark ins Gewicht fallen. Bei ihren Modellversuchen, die übrigens nur mit Mehl und Getreide durchgeführt wurden, haben *Deshusses* und *Desbaumes* auch mit wesentlich höheren Chlormengen gearbeitet (3,8 bis 9,2 mg Tetrachlorkohlenstoff, entsprechend 3,5 bis 8,5 mg Chlor). Da es wünschenswert erschien, die Einwaage an Kaffee zu vermindern am besten auf 5 bis 20 g haben wir die modifizierte Mikro-Chlorbestimmungsmethode nach *Iwantscheff*⁵⁾ angewendet. Diese Methode gibt bei

Modellversuchen mit reinen Chlorid-Lösungen genaue Resultate. Es waren aber zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden, bis die Methode *Deshusses* und *Desbaumes* mit kleineren Einwaagen von koffeinfreiem Kaffee reproduzierbare und zuverlässige Werte ergab. Bei den ersten Versuchen erhielten wir stets viel zu hohe und stark schwankende Blindwerte, wodurch die Zuverlässigkeit der Resultate in Frage gestellt wurde. Es sollen daher die hauptsächlichsten Fehlerquellen und ihre Beseitigung kurz erwähnt werden.

a) *Reinigung der Luft.* Um die Lösungsmittel-Rückstände aus dem Kaffee auszutreiben, saugen *Deshusses* und *Desbaumes* gereinigte Luft durch die Apparatur. Da in Basel mit seiner chemischen Industrie die atmosphärische Luft zeitweise stark verunreinigt ist, haben wir die Luft einer Stahlflasche entnommen. Die Reinigung durch eine Waschflasche mit Silbernitratlösung, wie sie *Deshusses* und *Desbaumes* empfehlen, oder auch durch alkalische Permanganat-Lösung genügte nicht. Nachdem die Luft das glühende Quarzrohr passiert hatte, erzeugte sie in Silbernitrat-Lösung wiederum einen Niederschlag von Silberchlorid. Dies kann nur so erklärt werden, dass die Luft vorher mit Spuren von organischen Chlorverbindungen verunreinigt war. Es erwies sich somit als notwendig, die Luft vor der endgültigen Reinigung durch ein glühendes Quarzrohr zu schicken und anschliessend in einer Waschflasche mit Natronlauge-Arsenit-Lösung zu reinigen. Die so gereinigte Luft war dann chlorfrei.

b) *Prüfung des Wassers.* Blindversuche, bei denen der Destillierkolben mit bidestilliertem Wasser beschickt und dann die gereinigte Luft durchgeleitet wurde, ergaben fast immer beträchtliche Chlormengen. Das bidestillierte Wasser gab mit Silbernitrat keine Spur einer Trübung. Es wurde schliesslich gefunden, dass auch das zweimal in einer Glasapparatur destillierte Wasser Spuren von flüchtigen organischen Chlorverbindungen enthält (Vermutlich Chlorphenol von der Chlorierung des Trinkwassers herrührend). Nachdem das Wasser während etwa 5 Minuten ausgekocht wurde, erwies es sich als einwandfrei.

c) *Gummischläuche.* Wir haben die Beobachtung gemacht, dass auch gewisse Gummischläuche chlorhaltige Gase abgeben. Nach dem Passieren des glühenden Quarzrohrs ist dann anorganisches Chlorid nachweisbar. Die Apparatur soll daher möglichst wenig Gummiverbindungen aufweisen. Der Destillierkolben muss mittels Schliff mit dem Rückflusskühler verbunden sein. Kork- oder Gummistopfen ergaben unbrauchbare, stark schwankende Resultate und gelegentlich viel zu hohe Blindwerte.

d) *Kondenswasser in der Apparatur.* Fehlerhafte Resultate erhält man auch, wenn sich im Teil des Quarzrohrs nach dem Ofen oder im Verbindungsstück bis zum Absorptionsgefäß Spuren von Kondenswasser bilden. Die bei der Verbrennung entstandene Salzsäure oder auch freies Chlor lösen sich darin, und die Chlorbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit ergibt ein viel zu niedriges Resultat. Unterlässt man es, die Apparatur gut zu reinigen, so kann die anschlies-

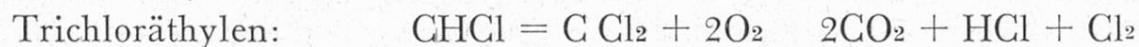
sende Bestimmung ein zu hohes Resultat liefern. Es ist also wichtig, dass das aus dem Ofen herausragende Stück möglichst kurz ist und die Rohrverbindung bis zum Absorptionsgefäß stets warm bleibt, so dass sich keine Spur von Kondenswasser bilden kann.

e) *Unvollständig verbrannte organische Stoffe.* Nach längerem Gebrauch der Apparatur kommt es gelegentlich vor, dass sich im Quarzrohr am Ende des Ofens Spuren eines dunklen Belags bilden. Es handelt sich zweifellos um unvollständig verbrannte organische Stoffe (Lösungsmittelreste, Aromastoffe), die sich als Kohlenstoff oder Teer in den kühleren Teilen des Rohrs abscheiden. Diese Rückstände können einen Teil des bei der Verbrennung entstandenen Chlors oder der Salzsäure adsorbieren und dadurch schwankende Resultate verursachen. Um diese Fehlerquelle auszuschalten ist das Quarzrohr von Zeit zu Zeit unter Durchleiten von Luft der ganzen Länge nach auszuglühen.

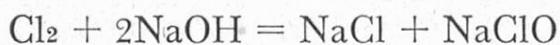
f) *Absorptionsmittel. Deshusses* und *Desbaumes* absorbieren das bei der Verbrennung entstandene Chlor oder die Salzsäure in einem mit Glasperlen beschickten U-Rohr, das 5 ml gesättigte Natriumkarbonatlösung mit einem Zusatz von 0,5 % Arsentrioxyd enthält, wie dies bereits von *Martinek* und *Marti* vorgeschlagen worden ist. Diese konzentrierte Absorptionslösung erwies sich für unsere Mikromethode als ungeeignet, da mit der Soda bereits merkliche Mengen Chlor hineingelangen. Natrium carbonicum anhydricum pro analysi (Riedel de Haën) darf bis zu 0,002 % Cl enthalten. 5 ml bei 20° C gesättigter Sodalösung enthalten rund 1,0 g wasserfreie Soda und somit bis zu 20 γ Cl. Als Absorptionslösung haben wir mit Erfolg eine 1 %ige Natriumhydroxydlösung (pro analysi) mit einem Zusatz von 0,3 % Arsentrioxyd verwendet. Der Chloridgehalt von 5 ml dieser Absorptionslösung lag unterhalb der Erfassungsgrenze unserer Mikromethode.

Der Zusatz von Arsenit zur Absorptionslösung ist notwendig, um das bei der Verbrennung gewisser chlorierter Kohlenwasserstoffe entstehende elementare Chlor zu binden. Wie nachstehende Gleichungen zeigen, entsteht bei der vollständigen Verbrennung je nach der Zusammensetzung des chlorierten Kohlenwasserstoffs entweder elementares Chlor, Chlorwasserstoff oder ein Gemisch der beiden.

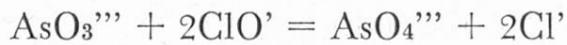
Verbrennungsgleichungen:



Wird Chlor in reine Natriumhydroxydlösung eingeleitet, so entsteht neben Natriumchlorid auch Hypochlorit.



Hypochlorit gibt stets etwas unterchlorige Säure ab (Geruch nach Bleichlauge), wodurch Verluste unvermeidlich wären. Auch wird mit Silbernitrat das Chlor nicht quantitativ gefällt. Unterchlorige Säure wird durch Arsenitlösung momentan zu Chlorid reduziert.



Die arsenithaltige Absorptionslösung enthält somit am Ende des Versuchs das gesamte bei der Verbrennung entstandene Chlor als Chlorid.

2. Modellversuche

Um die Brauchbarkeit der Methode zu überprüfen, stellten wir eine grössere Reihe von Blindversuchen und Modellversuchen an.

In Blindversuchen wurde der Destillationskolben mit etwa 100 ml destilliertem Wasser beschickt, dann eine genau abgemessene Menge Luft durch die vorher gründlich ausgespülte Apparatur geleitet und am Ende des Versuchs der Chlorgehalt in der Vorlage bestimmt. Es gelang auch nach sorgfältigster Reinigung der Luft nicht, diese absolut chlorfrei zu erhalten. Wie die Resultate in Tabelle 2 zeigen, bewegen sich die Blindwerte für Luftmengen von 4 bis 10 l in der Grössenordnung von 2 bis 5 γ Chlor. Diese Werte liegen gerade an der Erfassungsgrenze der Methode. Blindversuche mit 10 bis 20 g gewöhnlichem Röstkaffee und 100 ml Wasser ergaben ungefähr gleiche Werte. Nicht entkofffeinierter Röstkaffee gibt somit keine flüchtigen chlorhaltigen Stoffe ab.

*Tabelle 2
Blindversuche und Modellversuche mit gewöhnlichem Röstkaffee*

| Nr. | Im Destillierkolben befindet sich | Luftmenge in Litern | Zeit des Durch- leitens in Minuten | gefunden γ Cl |
|---|--------------------------------------|------------------------|---|------------------|
| <i>Blindversuche mit Wasser</i> | | | | |
| 1 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 6,2 | 75 | 1,5 |
| 2 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 6,0 | 90 | 2,1 |
| 3 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 5,7 | 70 | 2,2 |
| 4 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 6,0 | 90 | 3,5 |
| 5 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 6,0 | 100 | 3,3 |
| 6 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 7,0 | 80 | 2,2 |
| 7 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 9,6 | 72 | 3,1 |
| 8 | 100 ml dest. ausgekochtes Wasser | 8,0 | 60 | 5,0 |
| <i>Versuche mit gemahlenem Röstkaffee</i> | | | | |
| 9 | 10 g Kaffee gemahlen + 100 ml Wasser | 4,0 | 90 | 5,5 |
| 10 | 10 g Kaffee gemahlen + 100 ml Wasser | 4,0 | 50 | 4,7 |
| 11 | 10 g Kaffee gemahlen + 100 ml Wasser | 4,0 | 75 | 1,6 |
| 12 | 20 g Kaffee gemahlen + 100 ml Wasser | 4,0 | 72 | 4,5 |

In Modellversuchen mit bekannten Mengen Lösungsmittel prüften wir, ob die in den Destillierkolben in Form von chloriertem Lösungsmittel eingebrachte Menge Chlor am Ende des Versuchs in der Vorlage quantitativ als Chlorid wiedergefunden wird.

Für die Modellversuche verwendeten wir zuerst sehr verdünnte wässrige Lösungen von Dichloräthylen oder von Tetrachlorkohlenstoff, die wir durch Verdünnen von 0,2 %igen alkoholischen Lösungen herstellten. Diese Lösungen, von denen wir 10 bis 25 ml in den Destillierkolben abpipettierten, erwiesen sich als ungeeignet, da sich schon nach kurzer Aufbewahrung und beim Abpipettieren ein beträchtlicher Teil des Lösungsmittels verflüchtigte. Die Resultate fielen stets viel zu tief und stark schwankend aus.

Gut bewährt haben sich dagegen 0,2 bis 0,3 %ige Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff oder von Dichloräthylen in Aethylalkohol, die wir durch Abwägen der Komponenten in Schliffkölbchen auf der Analysenwaage zubereitet haben. Proben von 10 bis 40 mg dieser alkoholischen Stammlösung wurden dann in kleinen Ampullen abgewogen und in den Destillierkolben gebracht. 1 mg Stammlösung soll etwa 2 bis 3 γ Tetrachlorkohlenstoff enthalten. Die Ampullen stellten wir uns aus Schmelzpunktbestimmungsröhrchen her, die am offenen Ende zu einer feinen Kapillare ausgezogen wurden. Die Kapillare wurde auf einer Länge von 2 bis 3 cm abgeschnitten und die Ampulle gewogen. Zum Füllen brachte man in ein kleines Reagensglas 1 bis 2 ml der Stammlösung und stellte die Ampulle mit der Kapillare nach unten hinein. Nun wurde kurze Zeit evakuiert, bis die Luft aus der Ampulle ausgetreten war. Bei Normaldruck füllte sich die Ampulle zu etwa 3/4 mit der alkoholischen Lösung. Man nahm sie heraus, fasste sie an der Kapillare und schwang mit ausgestrecktem Arm einige Male, bis sich die Flüssigkeit ganz im unteren, erweiterten Teil der Ampulle befand. Hierauf wurde sie äußerlich mit trockenem Filtrerpapier abgewischt, gewogen und sogleich in den mit Wasser beschickten Destillierkolben verbracht, worauf man Luft durch die Apparatur leitete und den Destillierkolben langsam anheizte.

Auf diese Weise erhielten wir gut reproduzierbare Resultate, wie aus den Modellversuchen der Tabelle 3 hervorgeht. Das Lösungsmittel wird demnach quantitativ übergetrieben, im Quarzrohr vollständig verbrannt und in der alkalischen Arsenitlösung absorbiert.

In Modellversuchen, bei denen im Destillierkolben neben dem destillierten Wasser und der Ampulle mit dem Lösungsmittel noch 10 bis 20 g eines gewöhnlichen Röstkaffees zugegeben wurden, stimmten anfänglich die Werte etwas weniger gut. Gelegentlich beobachteten wir Abweichungen von mehr als 10 % vom Sollwert, während bei Doppelbestimmungen in entkoffeiniertem Röstkaffee in der Regel gut übereinstimmende Werte gefunden wurden. Das lässt sich nur dadurch erklären, dass aus dem Röstkaffee die Lösungsmittel-Rückstände im Verlauf des Versuchs allmählich abgegeben werden, während sich im Modellversuch die Ampulle mit der alkoholischen Tetrachlorkohlenstoff-Lösung

Tabelle 3
Modellversuche mit bekannten Mengen Tetrachlorkohlenstoff oder Dichloräthylen

| Nr. | | Luftmenge in Litern | Zeit des Durch- leitens in Minuten | gefunden γ Cl | Sollwert γ Cl | Fehler | |
|--|---|------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------|-------|
| | | | | | | in γ | in % |
| <i>Modellversuche mit Tetrachlorkohlenstoff</i> | | | | | | | |
| 1 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,4 | 170 | 38,0 | 38,3 | + 0,3 | + 0,8 |
| 2 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,0 | 83 | 43,0 | 43,3 | - 0,3 | - 0,7 |
| 3 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,0 | 90 | 54 | 54,9 | - 0,9 | - 1,6 |
| 4 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,2 | 90 | 93 | 88,2 | + 4,8 | + 5,5 |
| 5 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,2 | 85 | 97 | 94 | + 3,0 | + 3,2 |
| 6 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 6,1 | 85 | 150 | 157 | - 7 | - 4,5 |
| 7 | Wasser + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,0 | 75 | 275 | 296 | - 21 | - 7,1 |
| <i>Modellversuch mit Dichloräthylen</i> | | | | | | | |
| 8 | Wasser + Ampulle mit $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ in Alkohol | 3,0 | 60 | 31,4 | 29,1 | + 2,3 | + 7,9 |
| <i>Modellversuche mit Kaffee und Tetrachlorkohlenstoff</i> | | | | | | | |
| 9 | 10 g geröstete Bohnen + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 4,6 | 70 | 56,0 | 61,4 | - 5,4 | - 8,8 |
| 10 | 10 g geröstete Bohnen + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 6,5 | 75 | 75,5 | 74,8 | + 0,7 | + 0,9 |
| 11 | 10 g geröstete Bohnen + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 8,0 | 60 | 79,5 | 83,0 | - 3,5 | + 4,2 |
| 12 | 10 g geröstete Bohnen + Ampulle mit CCl_4 in Alkohol | 5,2 | 70 | 104 | 106,9 | - 2,9 | - 2,8 |
| | | 3,9 | 85 | 105,0 | 113,0 | - 8,0 | - 6,2 |
| | | 4,2 | 75 | 128 | 129,3 | - 1,3 | - 1,0 |

ziemlich rasch entleert, sobald der Siedepunkt des Alkohols erreicht ist. Wenn Kaffee zugegen ist, kann das Austreten von Gasblasen aus der Ampulle nicht gut beobachtet werden, und es besteht die Möglichkeit, dass der Kolben zu rasch aufgeheizt wird und der Tetrachlorkohlenstoff zu rasch durch das Quarzrohr gelangt und unvollständig verbrennt.

Interesseshalber haben wir auch einige *gravimetrische Bestimmungen* mit viel grösseren Lösungsmittelmengen durchgeführt. Die Ampullen wurden mit reinem Dichloräthylen, bzw. Tetrachlorkohlenstoff gefüllt. Apparatur und Versuchsanordnung blieben genau gleich, nur die Vorlage wurde mit einer dreimal konzentrierteren Absorptionslösung gefüllt (5 ml einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 0,9 g Arsentrioxyd in 100 ml Wasser). Das Chlorid wurde in üblicher Weise als Silberchlorid gefällt und gewogen. Wir fanden die folgenden, in Tabelle 4 aufgeführten Werte.

*Tabelle 4
Modellversuche nach der gravimetrischen Makromethode*

| Nr. | Einwaage | Chlorgehalt theoretisch mg | Chlorgehalt aus dem gef. AgCl berechnet mg | Fehler | |
|-----|--------------------------------|----------------------------------|--|---------|--------|
| | | | | mg | % |
| 1 | 27,00 mg Dichloräthylen | 19,75 | 19,76 | + 0,01 | + 0,05 |
| 2 | 25,96 mg Tetrachlorkohlenstoff | 23,95 | 24,04 | + 0,11 | + 0,46 |
| 3 | 17,25 mg Tetrachlorkohlenstoff | 15,91 | 15,95 | + 0,04 | + 0,25 |
| 4 | 10,70 mg Tetrachlorkohlenstoff | 9,865 | 9,78 | - 0,085 | - 0,86 |
| 5 | 9,72 mg Tetrachlorkohlenstoff | 8,96 | 9,03 | + 0,07 | + 0,78 |

In unserer Apparatur können demnach auch sehr viel grössere Mengen Lösungsmittel, entsprechend der Makromethode von *Deshusses* und *Desbaumes* mit grosser Genauigkeit bestimmt werden.

In einem ungenügend gedämpften Kaffee mit hohem Gehalt an Lösungsmittel-Rückständen haben wir die flüchtigen Chlorverbindungen sowohl nach der gravimetrischen, als auch nach unserer titrimetrischen Mikromethode bestimmt. Wir fanden gut übereinstimmende Resultate.

Gravimetrische Makromethode (Einwaage = 20 g) = 57,0 mg Cl/kg
Mikromethode mit Dithizon = 59,5 mg Cl/kg
(Einwaage je 10 g) = 62,0 mg Cl/kg

3. Versuche mit entkoffeiniertem Kaffee

Es war nun noch abzuklären, während welcher Zeit und wieviel Luft man durch die Apparatur leiten muss, um aus einem entkoffeinierten Kaffee die Lösungsmittel-Rückstände vollständig auszutreiben. In den Destillierkolben brachten wir 100 ml kaltes Wasser und 15 g eines gemahlenen koffeinfreien

Kaffees. (Chlorgehalt = 26 mg/kg). Als Vorlage diente bei diesem blos qualitativen Versuch an Stelle der Arsenitlösung ein kleines Reagensglas mit 1,5 ml salpetersaurer 0,01n-Silbernitratlösung. Die Verbrennungsgase wurden durch ein am Ende zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr eingeleitet. Das als Vorlage dienende Reagensglas wurde alle 5 Minuten gegen ein mit 1,5 ml frischer Absorptionslösung beschicktes Gläschen ausgewechselt. An der Trübung oder Ausflockung von Silberchlorid liess sich der Verlauf der Reaktion beobachten. 2 γ Chlor geben eine eben noch deutlich wahrnehmbare Opaleszenz.

Schon 1 bis 2 Minuten nach Beginn des Durchleitens von Luft durch den kalten Reaktionskolben trübte sich das Silbernitrat in der Vorlage stark. In der Kälte wird demnach bereits ein beträchtlicher Teil der Lösungsmittel-Rückstände aus dem Kaffee ausgetrieben. Nach 20 Minuten, es waren bereits 2 l Luft durch die Apparatur geströmt, begann die Flüssigkeit im Kolben zu sieden. Es entwichen ständig grössere Mengen Lösungsmittel, da sich die Silbernitratlösung in der Vorlage jeweils ziemlich rasch trübte und das Silberchlorid ausflockte. Nach 50 Minuten, die verbrauchte Luftmenge betrug nun 5 l, war die Reaktion beendet. Weitere 2,7 l Luft, die in den nächsten 25 Minuten durchströmten, verursachten keine Trübung mehr.

Aus gemahlenem Kaffee sind die Lösungsmittelrückstände nach einer Stunde quantitativ ausgetrieben, wenn etwa 5 l Luft durchgeleitet werden. Bei ganzen gerösteten Kaffeebohnen dauert die Reaktion länger, da die Lösungsmittelreste langsamer herausdiffundieren. Ein analoger Versuch ergab, dass man bei ganzen Bohnen während mindestens 1½ Stunden insgesamt 9 bis 10 l Luft durchleiten muss, um alle Lösungsmittelreste zu erfassen.

Auf Grund der verschiedenen Modellversuche darf unsere Mikromethode als zuverlässig angesehen werden. Pro Bestimmung sollten etwa 50 bis 100 γ Cl vorhanden sein, da bei kleineren Mengen die verschiedenen Versuchsfehler etwas stark ins Gewicht fallen.

IV. Ueber das Verhalten von Lösungsmittel-Rückständen in Kaffee

Wie bereits erwähnt, lassen sich die bei der Entkoffeinierung benutzten Lösungsmittel nicht mehr vollständig aus der Kaffeebohne entfernen. Es war daher interessant, einige koffeinfreie Kaffees des Handels zu untersuchen. Es sollte festgestellt werden, welche Mengen von Lösungsmittel-Rückständen nach dem Dämpfen in den ungerösteten Kaffeebohnen verbleiben und wie sie sich beim Rösten und Lagern verhalten. Schliesslich sollten verschiedene Handelsprodukte untersucht und festgestellt werden, wieviel Lösungsmittel in den Kaffee-Aufguss gelangen.

1. Lösungsmittelgehalt von koffeinfreiem Kaffee des Handels

Koffeinfreier Kaffee gelangt ausschliesslich in geröstetem Zustand in den Detailverkauf. In Tabelle 5 sind die Analysen einiger koffeinfreier Kaffees, die

wir in Detailgeschäften gekauft haben, aufgeführt. Mit Ausnahme des Kaffees Nr. 5 sind die aus Lösungsmittel-Rückständen stammenden Chlorgehalte durchwegs niedrig (4,3 bis 10,5 mg/kg gerösteter Kaffee). Diese Kaffees entsprechen somit alle der von den Kantons- und Stadtchemikern vorgeschlagenen Anforderung, wonach der Chlorgehalt 25 mg/kg nicht übersteigen darf. Unserer Meinung nach dürfte man die höchst zulässige Grenze etwas niedriger, etwa bei 15 mg Cl/kg ansetzen, da es bei einwandfreiem Dämpfen gelingt, den Chlorgehalt unter diesen Wert herab zu drücken.

*Tabelle 5
Untersuchung verschiedener koffeinfreier Kaffees des Handels*

| Nr. | Bezeichnung | Einwaage g | Lösungs- mittel- Rückstände mg Cl/kg |
|-----|---|---------------|---|
| 1 | Koffeinfreier Kaffee H in Beutel (geröstet) | 15,0 20,0 | 8,9 6,7 |
| 2 | Koffeinfreier Kaffee U in Beutel (geröstet) | 15,0 | 4,9 |
| 3 | Koffeinfreier Kaffee Z in Beutel (geröstet) | 15,0 | 4,3 |
| 4 | Koffeinfreier Kaffee N in Beutel (geröstet) | 20,0 | 10,5 |
| 5 | Koffeinfreier Kaffee S in Beutel (geröstet) | 10,0 13,7 | 26,3 22,1 |
| 6 | Koffeinfreier Kaffee S in Beutel (geröstet) | 10,0 10,0 | 10,8 10,2 |
| 7 | Santos Extraprime im Ausland entkoffeiniert | 10,0 15,0 | 0,4 0,5 |

Der Kaffee Nr. 7, es handelte sich um einen Santos-Kaffee, war in einer ausländischen Firma entkoffeiniert worden. Wie uns mitgeteilt wurde, wird in jenem Betrieb nicht mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, sondern mit Essigester extrahiert. Es sind daher auch keine Rückstände von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu erwarten. Die gefundenen Werte von 0,4 mg/kg liegen nahe an der Erfassungsgrenze der Methode.

Wir hatten auch Gelegenheit, eine grössere Anzahl von koffeinfreien Kaffees zu untersuchen, die nach der Entkoffeinierung ungenügend gedämpft worden waren. Diese Muster gelangten alle in ungeröstetem Zustand ins Laboratorium. Sie wurden dann in einer kleinen Laboratoriumsröstmaschine, die in Form und Wirkungsweise genau einer grossen gasbeheizten Trommelröstmaschine nachgebildet war, geröstet. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Alle ungenügend gedämpften Kaffees wiesen auffallend hohe Gehalte an Lösungsmittel-Rückständen auf. Die Werte bewegten sich zwischen 30 und 78 mg Chlor

pro kg. Nachdem der Kaffee genügend lange gedämpft worden war, sank der Chlorgehalt auf 4 mg/kg (vgl. Kaffee Nr. 3 in Tabelle 6).

*Tabelle 6
Untersuchung verschieden stark gedämpfter Kaffees*

| Nr. | Bezeichnung | Einwaage g | Lösungsmittel-Rückstände mg Cl/kg |
|-----|--|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Santos, ganz ungenügend gedämpft, ganze Bohnen | 10,0 8,2 | 78,0 64,9 |
| 2 | Santos, etwas länger gedämpft, ganze Bohnen | 10,0 15,1 | 37,5 35,2 |
| 3 | Santos Nr. 176, gut gedämpft | | |
| | 1. Röstung vom 18. 12. 57, gemahlen | 10,0 | 3,9 |
| | 2. Röstung vom 8. 1. 58, gemahlen | 10,0 | 3,6 |
| | 3. Röstung vom 27. 1. 58, ganze Bohnen | 10,0 18,5 | 4,0 4,0 |
| | 4. Röstung vom 28. 1. 58, ganze Bohnen | 15,0 | 3,9 |
| 4 | Haiti, Muster vom 23. 8. 57, ungenügend gedämpft, ganze Bohnen | 20,0 20,1 10,0 10,0 | 53,5 57,0 *) 59,5 62,0 |
| 5 | Haiti, ungenügend gedämpft | 11,0 | 34,2 |
| 6 | Kaffeemischung, ungenügend gedämpft | 5,0 10,0 | 31,0 30,0 |

*) gravimetrisch bestimmt, nach *Deshusses und Desbaumes*

2. Verliert entkoffeinierter Kaffee beim Rösten von seinen Lösungsmittel-Rückständen?

Zur Abklärung dieser Frage gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Bei der direkten Methode müsste man die beim Rösten des Kaffees aus der Rösttrommel entweichenden Gase durch den Verbrennungsöfen leiten und auf ihren eventuellen Chlorgehalt prüfen. Die Methode ist mit einigen technischen Schwierigkeiten verbunden. Wir versuchten daher mittels einer indirekten Methode zum Ziel zu gelangen und bestimmten den Gehalt an Lösungsmittel-Rückständen vor und nach dem Rösten. Dabei war noch der Gewichtsverlust der Kaffeebohnen beim Rösten einzukalkulieren. Wir erhielten jedoch keine eindeutigen Resultate, weil man aus der ungerösteten, nicht zerkleinerten Kaffeebohne die Lösungsmittelreste nicht vollständig austreiben kann. Sie werden von den Endosperm-Zellen, die eine hornartige Masse bilden, hartnäckig zurückgehalten

und die Diffusion des Lösungsmittels in das umgebende kochende Wasser erfolgt äusserst langsam. In einem entkoffeinierten Haiti-Kaffee fanden wir in den grünen ungemahlenen Bohnen 17,8 mg Chlor pro kg. Die Kaffeebohnen wurden am Ende des Versuchs, nachdem sie über eine Stunde im Apparat ausgekocht worden waren, wiederum getrocknet, dann gemahlen und das Pulver nochmals untersucht. Man fand darin noch 4,4 mg Cl/kg. Bedeutend höhere Werte findet man, wenn man die ungerösteten Kaffeebohnen zerkleinert (Tabelle 5). Um rohen Kaffee überhaupt mahlen zu können, muss man die Bohnen vorher bei 110 bis 120° trocknen, damit sie spröd werden. Beim Mahlen geht aber zweifellos eine beträchtliche Menge des Lösungsmittels verloren, was aus den Versuchen an geröstetem Kaffee ersichtlich ist. In den gerösteten Bohnen fanden wir im Mittel 37,5 mg Cl/kg. Wurden die Bohnen in einer gut schliessenden türkischen Kaffeemühle von Hand gemahlen, so dass eine merkliche Erwärmung des Mahlgutes nicht auftrat und das Kaffeepulver sofort untersucht, so fanden wir, trotz aller Vorsichtsmassnahmen, nur noch $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Chlorgehaltes.

In der Tabelle 7 sind die Resultate zusammengestellt. Vergleichbar sind die Mittelwerte der letzten Kolonne, die alle auf das Gewicht des lufttrockenen ungerösteten Kaffees umgerechnet sind. Weitaus die höchsten Werte findet man, wie erwähnt, in den gerösteten ganzen Bohnen. Ob beim Rösten überhaupt merkliche Mengen Lösungsmittel ausgetrieben werden, kann auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden. Es bleibt aber die für die Praxis wichtige Tatsache bestehen, dass auch in gerösteten Kaffeebohnen gelegentlich recht beträchtliche Mengen chlorierter Kohlenwasserstoffe gefunden werden.

*Tabelle 7
Lösungsmittel-Rückstände vor und nach dem Rösten
in entkoffeiniertem Haiti-Kaffee*

| Nr. | Art der Probe | Gewicht der Bohnen in % des grünen Kaffees | Flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in mg Cl pro kg | | |
|-----|--|--|--|-------------|--|
| | | | gefunden Einzelbest. | Mittelwerte | Mittelwerte ber. auf grünen ursprüng- lichen Kaffee |
| 1 | ungeröstete, ganze Bohnen | 100 | 15,8 ; 19,8 | 17,8 | 17,8 |
| 2 | ungerösteter Kaffee bei 120° getrocknet und in Culatti- Schlagmühle gemahlen | 94,7 | 28,4 ; 27,0 | 27,7 | 26,2 |
| 3 | Kaffee stark geröstet, ganze Bohnen untersucht | 88,3 | 36,4 ; 38,5 | 37,5 | 33,1 |
| 4 | gerösteter Kaffee, gemahlen | 88,3 | 22,8 ; 26,0 24,7 | 24,5 | 21,6 |

3. Lösungsmittel-Verluste beim Lagern der gerösteten Bohnen

Es ist anzunehmen, dass geröstete Kaffeebohnen während der Lagerung noch einen Teil ihrer Lösungsmittel-Rückstände abgeben. Um diesen Anteil zu bestimmen, haben wir Proben von 8 bis 10 g eines frisch gerösteten, entkoffeinierten Haiti-Kaffees abgewogen und die ungemahlenen Bohnen in Petrischalen über Nacht offen stehen gelassen. Dabei fanden wir folgende Werte:

| | | |
|---|------------|---------------------|
| Ganze Bohnen, sofort nach dem Rösten | = | 36,4; 38,5 mg Cl/kg |
| Ganze Bohnen, über Nacht offen gelagert | 1. Probe = | 34,6 mg Cl/kg |
| | 2. Probe = | 28,8 mg Cl/kg |

Eine deutliche Abnahme bei offener Lagerung ist also nachweisbar. Der grösste Teil der Lösungsmittel-Rückstände, in obigem Beispiel 77 bis 90 %, verbleibt jedoch im Kaffee. Bei der Aufbewahrung in luftdicht verschlossenen Glasflaschen haben wir nie Verluste beobachtet. In den handelsüblichen, mehr oder weniger undurchlässigen Packungen, die Aromaverluste möglichst verhindern sollten, ist mit nur unbedeutenden Verlusten an Lösungsmitteln zu rechnen.

4. Gelangen Lösungsmittel-Rückstände in den wässerigen Aufguss?

Um diese Frage abzuklären, haben wir die Versuche möglichst der Praxis angepasst. Koffeinfreie Kaffeebohnen mit ziemlich hohen Gehalten an Lösungsmitteln wurden gemahlen. 25 g des frisch gemahlenen Kaffeepulvers wurden in einem Porzellankännchen mit 500 ml ausgekochtem, siedendem destilliertem Wasser übergossen und zugedeckt. Nach kurzem Stehen war dieser Kaffee trinkfertig und wurde geschmacklich als einwandfrei und ohne Nebengeschmack beurteilt. Wir haben nun das Kännchen samt Inhalt in kaltem Wasser gekühlt, den Kaffee durch ein Wattefilterchen filtriert und je 250 ml des mehr oder weniger klaren Filtrats untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

- a) Entkoffeinerter Santos-Kaffee. Die ganzen Bohnen enthielten im Mittel 70 mg Cl pro kg.

in 250 ml eines 5 %igen Aufgusses fanden wir 132 γ Cl, herrührend von Lösungsmittellückständen, was 15 % der im Kaffee enthaltenen Menge Lösungsmittel entspricht.

- b) Ein entkoffeinerter Haiti-Kaffee, der in den gerösteten Bohnen 37 mg/kg Chlor enthielt, ergab nach obiger Vorschrift einen 5 %igen wässerigen Aufguss mit 53,5 γ Chlor in 250 ml.

In diesem Fall gelangten 11,6 % der in den Kaffeebohnen enthaltenen Lösungsmittel-Rückstände in den Aufguss.

Diese Versuche zeigen, dass nur ein Bruchteil (10 bis 15 %) der in den Kaffeebohnen verbliebenen Rückstände von Extraktionsmitteln in das Kaffee-Getränk gelangen. Die Hauptmenge bleibt entweder im Kaffeesatz, oder sie verflüchtigt sich. Geschmacklich sind diese geringen Mengen Lösungsmittel im Kaffee nicht wahrnehmbar.

V. Methodik

Prinzip

Der Kaffee wird in einem Destillierkolben mit Wasser unter Durchleiten von gereinigter Luft gekocht. Die Lösungsmitteldämpfe werden von der durchstreichenden Luft mitgenommen. Sie passieren einen Rückflusskühler und dann ein glühendes Quarzrohr. Die organischen Substanzen verbrennen, und die Verbrennungsgase werden durch eine alkalische Absorptionslösung geleitet. Das absorbierte Chlor wird als Silberchlorid gefällt, abfiltriert und zu metallischem Silber reduziert. Letzteres löst man in Salpetersäure und titriert mit Dithizon.

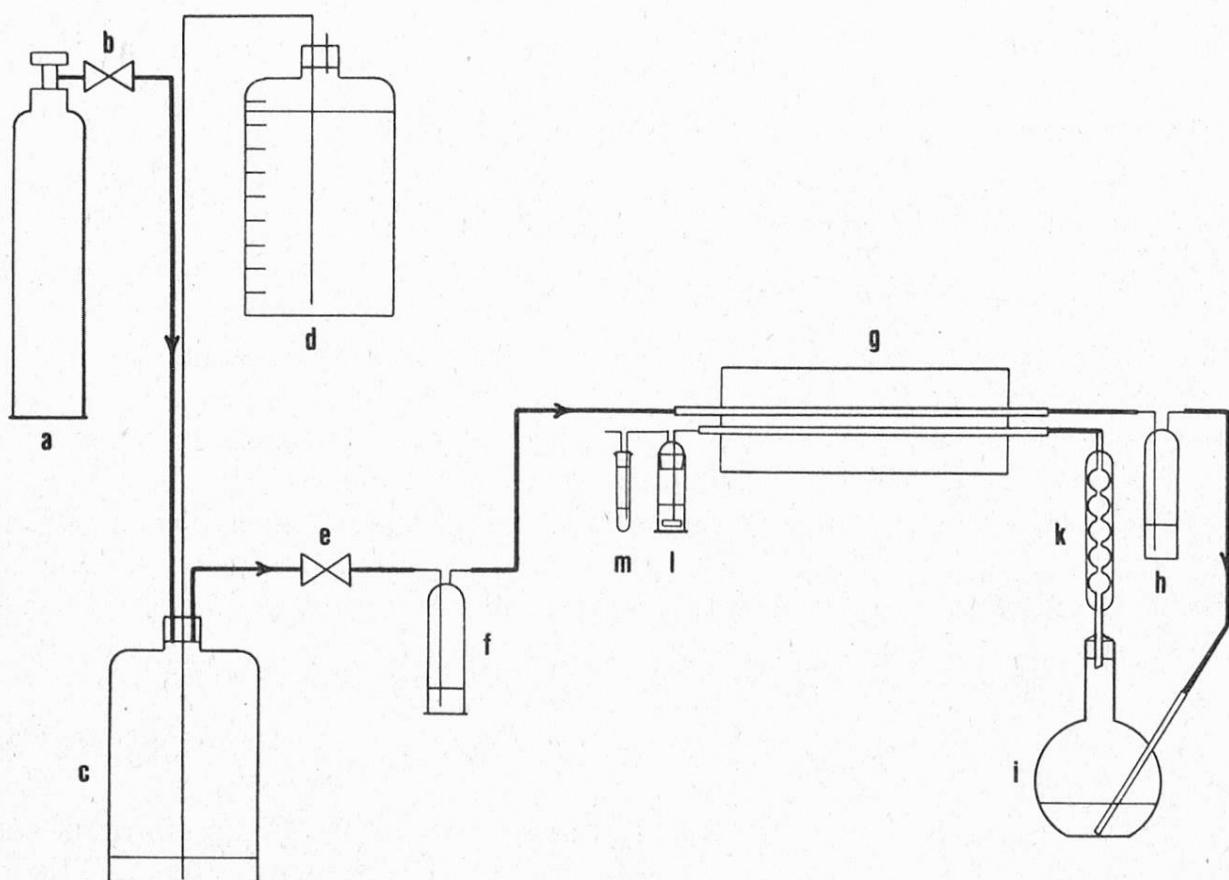


Fig. 2

Apparatur

Die Apparatur ist in Fig. 2 schematisch dargestellt.

Die Luft wird aus einer Stahlflasche (a) über das Reduzierventil (b) entnommen. Um möglichst konstanten Druck auf der Apparatur zu haben, leitet man sie in zwei miteinander verbundene Glasflaschen (c und d) von je 5 l Inhalt. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Der Höhenunterschied soll 100 bis 150 cm Wassersäule betragen. Indem man an einer der Flaschen Markierungen anbringt, gelingt es auf einfache Weise, die verbrauchte Luftmenge zu messen. Zur Vorreinigung leitet man die Luft über den Glashahn (e) (oder ein Nadelventil)

durch eine Waschflasche (f), die mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser beschickt ist. Zur Verbrennung organischer Verunreinigungen passiert die Luft anschliessend ein im elektrischen Ofen (g) auf etwa 900 bis 1000° C erhitztes Quarzrohr von 1 cm lichter Weite. Zur Entfernung der letzten Spuren Chlor leitet man die Luft durch eine Fritten-Waschflasche (h) mit einer Lösung von 10 g Natronlauge, und 3 g Arsentrioxyd in 100 ml Wasser. Die so gereinigte Luft wird durch den mit 100 ml Wasser und mit dem zu untersuchenden Kaffee beschickten Destillierkolben (i) geleitet.

Als Destillierkolben dient ein 300 ml Stehkolben, dem seitlich ein schräg bis auf den Boden führendes Gaseinleitungsrohr eingeschmolzen ist. Auf den Kolbenhals wird mittels Schliff ein kleiner als Rückflusskühler wirkender Kugelkühler (k) von 15 cm Mantellänge aufgesetzt. (Gummi- oder Korkstopfen erwiesen sich als ungeeignet). Der Kolben wird während des Versuchs mittels einer elektrischen Heizkalotte erhitzt, so dass das Wasser gleichmässig siedet. Die Luft mit den aus dem Kaffee stammenden Lösungsmittel-Rückständen streicht durch den Rückflusskühler (k) und dann durch ein zweites Quarzrohr von etwa 1 cm lichter Weite durch den auf 900 bis 1000° C erhitzten Rohrofen. Wir benutzten einen Heraeus-Ofen von 60 cm Länge. Nach *Deshusses* und *Desbaumes* genügt auch ein kürzerer Ofen. Die Luft mit den Verbrennungsprodukten wird dann durch die Absorptionsgefässe (l und m) geleitet. Als erstes Absorptionsgefäß dient eine kleine Frittenwaschflasche (l) (Mikrokegelflasche von 10 cm Höhe und 2,5 cm Durchmesser). Als zweites Absorptionsgefäß genügt ein kleines Reagensglas. Das Gaseinleitungsrohr ist unten zu einer feinen Spitze ausgezogen. Die Absorptionsgefässe werden mit 3,0 bzw. 1,5 ml Absorptionsflüssigkeit beschickt (1 g Natriumhydroxyd + 0,3 g Arsentrioxyd in 100 ml Wasser).

Das Quarzrohrende, an welches die Absorptionsgefässe angeschlossen werden, muss so verjüngt sein, dass der Durchmesser des Endstückes mit demjenigen der Mikrowaschflasche übereinstimmt. Während des Versuchs wird dieses Ende warm gehalten. Das andere Ende des Quarzrohrs sowie die beiden Enden des zur Vorreinigung der Luft dienenden Quarzrohrs, ragen 10 bis 20 cm aus dem Ofen heraus und sind während des ganzen Versuches kalt. Sie werden mit gut paraffinierten durchbohrten Korkstopfen, in welche passende Stücke von Glasrohr eingefügt werden, verschlossen. Man führt den in heisses Paraffin getauchten Korkstopfen samt Glasrohr in das angewärmte Ende des Quarzrohrs ein und hält dieses senkrecht mit dem Stopfen nach unten, bis das Paraffin erstarrt ist. Es bildet sich auf diese Weise auf der Innenseite des Stopfens ein dichter Abschluss und die durchstreichenden Gase kommen nur mit Glas, Quarz und Paraffin, nicht aber mit Kork in Berührung.

Die ganze Apparatur soll möglichst wenig Gummiverbindungen aufweisen und bei allen Verbindungsstellen soll Glas an Glas stoßen. Die zu verwendenden Schlauchstücke, am besten eignet sich englumiger Druckschlauch, imprägniert man vorher mit Vaseline. Die Schlauchstücke werden in einem geräumigen

Reagensglas mit geschmolzener Vaseline bedeckt, dann evakuiert man bei Wasserbadtemperatur während etwa 5 Minuten, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Der Glasschliff am Destillierkolben (i) wird mit wenig Glycerin bestrichen, damit er sich am Ende des Versuchs wieder gut auseinander nehmen lässt. Er muss mit Stahlfedern gesichert werden.

Reagentien

Absorptionsflüssigkeit: 1,0 g Natriumhydroxyd p.a. und 0,3 g Arsentrioxyd werden in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt. (Natronlauge-Arsenitlösung)

0,1 n-Silbernitratlösung

ca. 0,01n-Silbernitratlösung in 10%iger Salpetersäure

ca. 0,2 m-Formaldehydlösung

Natronlauge 50%ig

Tetrachlorkohlenstoff pro analysi

Dithizon (Diphenylthiocarbozon) pro analysi

Wasser bidestilliert

Sämtliche Reagenzien müssen chlorfrei sein.

Herstellung der Dithizon-Extraktionslösung (Titrierflüssigkeit nach Fischer und Mitarb.⁷⁾)

Da handelsübliches Dithizon stets geringe Beimengungen an Fremdstoffen enthält, muss es vorerst gereinigt werden. Etwa 20 mg Dithizon werden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Hierauf schüttelt man in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen stark verdünntem Ammoniak (1 Vol. Ammoniak conc. + 200 Vol. Wasser) wobei das Dithizon in die wässrige Phase geht. Der Tetrachlorkohlenstoff, der die als Verunreinigungen vorliegenden Oxydationsprodukte enthält, wird abgelassen. Dann gibt man frischen Tetrachlorkohlenstoff zu, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und schüttelt, wobei das Dithizon wieder in die organische Phase geht. Die Dithizonlösung wird abgetrennt, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und mit Tetrachlorkohlenstoff auf 500 ml aufgefüllt.

Da verdünnte Dithizonlösungen sehr schlecht haltbar sind, kann man auch eine etwa 25 mal konzentriertere Dithizon-Stammlösung herstellen, welche man mit etwas verdünnter Schwefelsäure überschichtet und im Dunkeln aufbewahrt. Aus der Stammlösung kann durch entsprechendes Verdünnen die Extraktionslösung zubereitet werden.

Titerstellung. Die Titerstellung erfolgt mit 0,0001 n-Silbernitratlösung. Diese ist nicht länger als 1 Tag aufzubewahren und jeweils aus 0,1 n-Lösung durch Verdünnen herzustellen.

Man misst mit einer Stabpipette 7 ml 0,0001-Silbernitratlösung in einen kleinen Scheidetrichter ab, säuert mit etwas verdünnter Salpetersäure an und lässt die Dithizonlösung portionenweise zufließen. Man schüttelt jedesmal gut

durch und lässt die durch Silberdithizonat gelb gefärbte organische Phase abfliessen. Es wird so lange titriert, bis ein erneuter kleiner Zusatz eben grün bleibt. In der Nähe des Umschlagpunktes soll deshalb die Lösung nur in kleinen Anteilen von 0,3 ml zugegeben werden, damit die grüne Farbe eines kleinen Ueberschusses nicht durch eine grosse Menge gelber Lösung verdeckt wird. In diesem Bereich spült man am besten nach jedem Zusatz mit ein paar Tropfen frischem Tetrachlorkohlenstoff nach, um Mischfarben zu vermeiden. Es ist von Vorteil, zur Feststellung der ungefähren Lage des Umschlagpunktes eine Vortitration auszuführen.

Der Titer wird ausgedrückt in γ Ag/ml Dithizonlösung oder in γ Cl/ml Dithizonlösung. 1 ml Dithizonlösung sollte ungefähr 1,5 γ Chlor entsprechen.

Arbeitsvorschrift

Kontrolle der Apparatur: Die zusammengestellte Apparatur prüft man, ob sie absolut dicht ist, indem man die Austrittsöffnung der letzten Waschflasche (m) verschliesst und beobachtet, ob bei geöffnetem Hahn (e) nach einiger Zeit keine Gasblasen mehr durch die erste Waschflasche (f) durchperlen.

Zur Kontrolle auf Chlorfreiheit der Luft wird der elektrische Ofen auf etwa 900° C geheizt und der Destillierkolben (i) mit etwa 100 ml frisch ausgekochtem destilliertem Wasser beschickt, worauf man zum Sieden erhitzt. Die Absorptionsgefässe (m) und (l) ersetzt man durch ein kleines Reagensglas mit 1,5 ml salpetersaurer 0,01 n-Silbernitratlösung, in das man die aus dem Ofen austretende Luft einleitet. Man leitet nun während einer Stunde 4 bis 6 l Luft durch die Apparatur. Die Silbernitratlösung darf dabei nicht getrübt werden.

Blindversuch. Die beiden Absorptionsgefässe (m) und (l) werden mit 3,0 bzw. 1,5 ml Natronlauge-Arsenitlösung beschickt und angeschlossen. Im Destillierkolben (i) befinden sich wiederum 100 ml ausgekochtes Wasser, das zum Sieden erhitzt wird. Der Rohrofen soll auf 900 bis 1000° geheizt sein. Nun leitet man wiederum während 1 Stunde 4 bis 6 l Luft durch und bestimmt in den Absorptionsgefäßen den Chlorgehalt genau wie im Hauptversuch beschrieben. Die Blindwerte betragen in der Regel 2 bis 3 γ Chlor und werden beim Hauptversuch abgezogen.

Hauptversuch. Vor dem Versuch muss die Apparatur gut mit Luft ausgespült werden, wie dies der Fall ist, wenn vorher ein Blindversuch durchgeführt worden ist. Die Vorratsflasche (c) wird mit Luft gefüllt. Die Absorptionsgefässe (m) und (l) beschickt man wiederum mit 3,0 bzw. 1,5 ml Absorptionslösung und schliesst sie an. Das Untersuchungsmaterial (geröstete Bohnen oder Kaffee Pulver) muss in gut verschlossenen Schliff-Flaschen aufbewahrt werden. Man wägt rasch 10 g ab, (bei niedrigen Gehalten 20 g), bringt es in den mit 100 ml ausgekochtem Wasser beschickten Destillierkolben, verschliesst sofort und leitet Luft durch. Die Strömungsgeschwindigkeit soll 5 bis 8 l pro Stunde betragen. Hinter

dem Glashahn oder Nadelventil (e) kann ein Strömungsmesser eingeschaltet werden, was aber nicht unbedingt nötig ist, da die verbrauchte Luftmenge jederzeit an der geeichten Vorratsflasche (d) abgelesen werden kann. Der Destillierkolben (i) wird mittels einer elektrischen Heizkalotte langsam erhitzt, so dass das Wasser nach 10 bis 15 Minuten siedet. Es wird bis zum Ende des Versuchs auf Siedetemperatur gehalten. Das aus dem Ofen herausragende Stück Quarzrohr bis zu den Absorptionsgefäßen muss stets warm gehalten werden (40 bis 50°) damit sich keine Spur von Kondenswasser abscheidet.

Bei gemahlenem Kaffee sind die Lösungsmittel-Rückstände nach einer Stunde quantitativ ausgetrieben, und der Versuch kann abgebrochen werden. Bei Kaffeebohnen dauert es etwas länger, etwa 1½ Stunden. Zur Kontrolle kann man am Ende des Versuchs die Absorptionsgefäße gegen ein kleines Reagensglas mit 1,5 ml 0,01n-Silbernitratlösung ersetzen und die aus dem Ofen austretenden Gase mittels eines zur Kapillare ausgezogenen Glasrohres einleiten. Wenn die Lösung nach dem Durchleiten von 1 bis 2 l Luft klar bleibt, so waren die Lösungsmittelreste sicher vollständig ausgetrieben (2 γ Cl. geben eine deutliche Opaleszenz). Die Absorptionslösung wird in eine kleine Glasschale übergeführt und die Absorptionsgefäße, vorab die Frittenwaschflasche, mehrmals gründlich mit je 2 bis 3 ml Wasser nachgespült. Die Lösung wird auf dem Wasserbad auf etwa 3 bis 4 ml eingeengt und ist nun bereit für die Chlorbestimmung.

Chlorbestimmung mit Dithizon:

Man säuert die auf 3 bis 4 ml eingeengte Absorptions-Lösung mit 3 Tropfen konz. Salpetersäure an und führt sie unter mehrmaligem Nachspülen mit wenig Wasser in ein Allihnsches Filterrohr vom Typ Jenaer 15 G 4 über (Länge des Filterrohres 9,5 cm, innerer Durchmesser 2,0 cm). Das Volumen der Flüssigkeit soll 6 ml betragen. Man versetzt mit 1 ml 0,01 n-salpetersaurer Silbernitratlösung, schüttelt und lässt etwa 3 Minuten stehen, worauf man absaugt. Das Filtrat wird in einem Reagensglas aufgefangen und mit Silbernitrat geprüft, ob die Fällung quantitativ ist. 1 ml 0,01 n-Silbernitrat genügt zur Fällung von 300 bis 350 γ Chlor. Bei grösseren Chlorgehalten wird mit mehr Silbernitrat gefällt und das Filtrat wenn nötig nochmals durch das Filterröhrchen filtriert. Den Silberchlorid-Niederschlag wäscht man 6 mal mit je 1 ml kaltem dest. Wasser nach und saugt nach jedem Waschwasserzusatz ab. Die Waschflüssigkeit gibt man ohne zu saugen mittels einer Stabpipette auf das Filter und spült gleichzeitig die Wandung ab.

Zur Reduktion des Silberchlorids zu metallischem Silber bedeckt man das Filter mit 4 Tropfen 50%iger Natronlauge und 0,5 ml 0,2 m-Formaldehydlösung. Das Filterrohr wird in ein Becherglas, in welchem etwas dest. Wasser kocht, gestellt. Nach 2 bis 3 Minuten setzt man 4 ml Wasser hinzu und saugt ab. Dann wird viermal mit je 1 ml destilliertem Wasser nachgewaschen. Das zurückbleibende Silber wird durch Zugabe von etwa 7 Tropfen konzentrierter Salpeter-

säure gelöst. Man gibt 3 ml destilliertes Wasser zu und saugt unter 3maligem Nachwaschen mit je 1 ml Wasser in ein Reagensglas ab. Das Filtrat wird unter Nachspülen in einen kleinen Scheidetrichter übergeführt und das Silber mit Dithizonlösung titrimetrisch extrahiert, wie bei der Titerbestimmung beschrieben wurde.

Chlormengen von 20 bis 70 γ lassen sich bequem titrieren. Bei grösseren Chlorgehalten, welche man bereits an der Ausflockung des Silberchlorids erkennt, füllt man das Filtrat in einen Messkolben und benutzt nur einen aliquoten Teil zur Dithizon-Titration.

Berechnung

Aus dem Dithizonverbrauch beim Hauptversuch berechnet man den scheinbaren Chlorgehalt der Probe. Von diesem Wert subtrahiert man den im Blindversuch gefundenen Chlorgehalt. Weitere Korrekturen für die Löslichkeit des Silberchlorids in der Waschflüssigkeit sind nicht notwendig, da sich dieselben gegenseitig aufheben.

Zusammenfassung

1. Verschiedene Methoden zur Bestimmung von chlorhaltigen Lösungsmittel-Rückständen in koffeinfreiem Kaffee werden besprochen und experimentell überprüft.
2. Eine von *von Fellenberg* empfohlene Diffusionsmethode, bei der die Lösungsmitteldämpfe in alkalischer Permanganat-Lösung absorbiert werden, ist überprüft worden. Die Methode ist jedoch nicht quantitativ, da die Lösungsmittel-Reste in 2-3 Tagen nur unvollständig in das Absorptionsmittel diffundieren.
3. Die Methode von *Deshusses* und *Desbaumes*, bei der das Lösungsmittel mittels Wasserdampf unter Durchleiten von Luft ausgetrieben, in einem Quarzrohr verbrannt, dann in alkalischer Lösung absorbiert und gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt wird, liefert zuverlässige Resultate. Für die Erfassung sehr kleiner Chlormengen ist die Methode zu wenig empfindlich, so dass die Einwaage stark erhöht werden muss.
4. Es wurde eine neue Mikromethode ausgearbeitet. Das Prinzip ist dasselbe wie bei der Methode von *Deshusses* und *Desbaumes*. Das Chlorid wird jedoch nach einer von uns verbesserten Dithizonmethode bestimmt, indem man es zuerst als Silberchlorid fällt und abfiltriert, dann zu metallischem Silber reduziert, dieses in Salpetersäure löst und mit Dithizon titriert. Chlormengen von 50 bis 100 γ lassen sich mit genügender Genauigkeit erfassen.
5. 6 verschiedene Marken von koffeinfreiem Kaffee wurden untersucht. Die im Detailhandel erhältlichen gerösteten Bohnen enthalten 4 bis 22 mg Chlor pro kg, herrührend von flüchtigen Lösungsmitteln. In ungenügend gedämpften Proben entkoffeinierten Kaffees wurden auffallend hohe Gehalte an Lösungsmittel-Rückständen gefunden (30-78 mg Cl/kg).
6. Die Lösungsmittel-Rückstände werden von den ungerösteten Kaffeebohnen hartnäckig zurückgehalten. Beim Rösten scheinen die Bohnen nicht nennenswerte Mengen Lösungsmittel zu verlieren, während beim offenen Lagern der gerösteten Bohnen an Luft ein deutlicher Rückgang des Gehaltes an flüchtigen chlorhaltigen Stoffen

beobachtet wird. Beim Mahlen des Kaffees verflüchtigt sich ebenfalls ein Teil der Lösungsmittel-Rückstände. Bei der üblichen Zubereitung des Kaffee-Getränkes aus entkoffeiniertem Kaffee gelangen etwa 10-15 % der in den Bohnen enthaltenen Lösungsmittel-Rückstände in den Aufguss.

Résumé

1. Différentes méthodes pour déterminer des résidus de solvant organique (hydrocarbures halogénés) dans le café décaféiné sont discutées et expérimentées.
2. Une méthode de diffusion recommandée par *von Fellenberg* et par laquelle les vapeurs de solvant sont absorbées par une solution de permanganate alcaline a été revue. Cette méthode ne détermine cependant pas les quantités, car les résidus de solvant ne se répartissent qu'imparfaitement après 2 ou 3 jours dans le produit d'absorption.
3. La méthode de *Deshusses* et *Desbaumes* qui consiste à éliminer le solvant par de la vapeur d'eau mélangée à de l'air, à les calciner par pyrolyse dans un tube de quartz, à les faire absorber par une solution alcaline et à les déterminer par gravimétrie sous forme de chlorure d'argent, donne des résultats sûrs. Pour déterminer la présence de chlore en très petite quantité, cette méthode n'est pas assez sensible. Par conséquent les quantités de base doivent être fortement augmentées.
4. Une nouvelle micro-méthode a été conçue. Le principe reste le même que pour la méthode de *Deshusses* et *Desbaumes*. Le chlorure est cependant établi selon une méthode au «dithizon» améliorée par nous, selon laquelle on précipite et filtre d'abord le chlorure sous forme de chlorure d'argent pour le muter ensuite en métal d'argent, pour le dissoudre dans une solution d'acide nitrique et le titrer au «dithizon». Des quantités de chlorure allant de 50 à 100 g sont établies avec suffisamment de précision.
5. 6 marques de café décaféiné ont été analysées. Les grains torréfiés normalement vendus au détail, contiennent de 4 à 22 mg de chlore par kg, provenant de solvants volatiles. Dans les échantillons de café décaféiné, insuffisamment étuvé, une teneur étonnamment élevée de résidus de solvant a été constatée (de 30-78 mg Cl/kg).
6. Les résidus de solvant étaient difficiles à déloger des grains de café non torréfié. Par la torréfaction, les grains ne semblent pas se débarasser d'une quantité appréciable de solvants, tandis que par l'entreposage à l'air des grains torréfiés, un recul sensible de la teneur en hydrochlorures halogénés, est constaté. Par la mouture du café, des résidus de solvant sont également diminués. En préparant un café normal, selon la méthode traditionnelle, avec du café décaféiné, 10 à 15 % des résidus de solvant contenus dans les grains, passent dans l'infusion.

Summary

Several methods for the determination of chlorinated hydrocarbons in coffee-free coffee have been examined. The diffusion-method, discovered by *von Fellenberg*, does not give satisfactory results. The method published by *Deshusses* and *Desbaumes*, after which the vapours of the solvent are burnt in a quartz-tube, has been modified and improved. For the determination of chlorine in quantities of 50 to 100 γ we have developed a micro-method with dithizone. Six commercial coffee-free coffees have also been examined. We also have observed a loss of chlorinated hydrocarbons, if the roasted coffee was grinded or openly stored.

Literatur

- ¹⁾ E. Waser und S. Janett, diese Mitt. **28**, 103 (1937)
- ²⁾ Th. von Fellenberg und O. Högl, diese Mitt. **36**, 24 (1945)
- ³⁾ J. Deshusses und P. Desbaumes, diese Mitt. **41**, 381 (1950)
- ⁴⁾ H. Suter und H. Hadorn, Ztschr. f. analyt. Chemie **160**, 335 (1958)
- ⁵⁾ G. Iwantscheff, Angew. Chem. **62**, 361 (1950); Referat Ztschr. analyt. Chemie **133**, 477 (1951)
- ⁶⁾ Kohn-Abrest, Annales des fals. et fraudes **28**, 457 (1935)
- ⁷⁾ H. Fischer, G. Leopoldi und H. Uslav, Ztschr. analyt. Chem. **101**, 1 (1935)

Vergleiche auch G. Iwantscheff: «Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse», Verlag G.m.b.H., Weinheim (1958).

Die Papierelektrophorese von Eierproteinen

Ergebnisse der papierelektrophoretischen Untersuchungen an Vogeleiern

2. Mitteilung

Von D. Hellhammer und O. Högl

(Eidg. Gesundheitsamt, Bern)

IV. Teil

Chemische Identifizierung der einzelnen Proteinbanden

In einer ersten Mitteilung (Hellhammer und Högl 1958) haben wir die Methoden der Papierelektrophorese von Eiereiweiss beschrieben.

Der Arbeit lag folgende Zielsetzung zugrunde:

1. Es sollte versucht werden, die mit der klassischen Elektrophorese schon anderen Autoren gelungene Fraktionierung des Eiweisses auch mit der wesentlich einfacheren Methodik auf Papier zu erreichen. Wie in der ersten Mitteilung dargelegt, gelang diese Auf trennung relativ gut.
2. Da eine gewisse Verschiedenheit der Pherogramme von Vogelart zu Vogelart anzunehmen war, sollte auch diese Frage untersucht werden.
3. Schliesslich beabsichtigten wir, die Veränderungen von Eiweiss bei der Alterung, beim Eintrocknen und allgemein bei der Auswirkung verschiedener chemischer und physikalischer Agentien zu verfolgen. In dieser Weise hofften wir auch einige Bedingungen kennen zu lernen, unter denen vielleicht andere Eiweisstoffe aus Lebensmitteln, die sich in weniger reiner Form darboten und bei welchen sich daher gewisse Schwierigkeiten bei der Isolierung ergeben konnten, in gleicher Art charakterisieren zu können.