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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 24 (1933)

Heft: 4-5

Artikel: Die Jodzahlschnellmethode nach Margosches

Autor: Mohler, H. / Benz, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983845

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: 02.07.2025

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

Die Jodzahlschnellmethode nach Margosches.

Von Dr. H. MOHLER und Dr. H. BENZ.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Einleitung.

Die ungesättigten, aliphatischen Verbindungen setzen sich bekanntlich im allgemeinen sehr leicht mit den Halogenen durch Anlagerung eines Moleküles Halogen an die Doppelbindung um. Dabei wirkt Chlor am heftigsten, hat aber den Nachteil gleichzeitig zu substituieren, Brom reagiert in gleicher Richtung, wenn auch weniger energisch, substituiert aber ebenfalls, während Jod allein nach allgemeiner Ansicht als reaktionsträge galt. Zur vollständigen Anlagerung und unter Vermeidung der gleichzeitigen Substitution eignen sich nach den bisherigen Erfahrungen am besten die Verbindungen der Halogene untereinander, wie Jodmonochlorid und Jodmonobromid, ferner die unterhalogenigen Säuren.

Die Prozente Halogen, als Jod berechnet, die eine Substanz anzulagern vermag, ist bekanntlich eine charakteristische Grösse und wird als Jodzahl bezeichnet.

Die einzelnen Ausführungsformen der Jodzahlbestimmung unterscheiden sich voneinander nur durch die Zusammensetzung der verwendeten Halogenlösung und deren verschiedenen Einwirkungszeiten auf die zu untersuchende Verbindung. So arbeitet man beispielsweise nach *Hübl*, dem Begründer der Jodzahl, mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid — wobei das durch Umsetzung des Jodes mit dem Quecksilberchlorid entstehende Jodmonochlorid als wirksamer Bestandteil betrachtet wird — und einer Einwirkungsdauer bis zu 24 Stunden. *Hanus* arbeitet mit Jodmonobromid in Eisessig und einer Einwirkungsdauer bis zu 60 Minuten, während *Wijs* eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig direkt anwendet und bei seiner Methode eine Reaktionsdauer bis zu 2 Stunden zum gewünschten Ziel führt. Als Fettlösungsmittel wird Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff angewendet und deren Bindungsvermögen für Jod durch Blindversuche festgestellt.

Die Jodzahlschnellmethode nach Margosches.

Prinzipiell verschieden von den erwähnten Verfahren ist die von *Margosches* begründete Jodzahlschnellmethode. Sie geht zurück auf die von *C. Aschmann*[1]) im Jahre 1898 berichteten günstigen Resultate, die bei der Bestimmung der Jodzahl unter Anwendung von *wässeriger* Jodmonochloridlösung erhalten wurden. Auffällig erschien bei diesen Versuchen, die vom Gedanken geleitet wurden, die kostspieligen Halogenlösungsmittel durch Wasser zu ersetzen, die Verwendung von wässerigen

[1]) Chem. Ztg., **22**, 59 u. 71 (1898).

Lösungen, besonders im Hinblick auf deren Emulsionsbildung mit Fetten und Oelen. Nachdem *Margosches* mit der Methode von *Aschmann*, nach einigen Abänderungen der ursprünglichen Arbeitsweise, zuverlässige Jodzahlen erhalten hatte, ging er einen Schritt weiter und verwendete als erster wässerige Jodlösungen, die bisher wegen der bereits erwähnten Befürchtung mangelhaften Reaktionsverlaufes infolge der Unlöslichkeit der Fette im Wasser und der Nichtmischbarkeit mit dem Fettlösungsmittel, nicht zur Anwendung gelangten. Durch systematische Versuche bemühte er sich, eine Methode zur Bestimmung der Jodzahl ausfindig zu machen, die auf der «Aktivierung von wässerigen Jodlösungen gegen Fette» beruhen sollte. Ueber eine Modifikation der Aschmann'schen Methode und Versuchen mit Jodlösungen, die durch Jodsäure aktiviert worden waren, gelangte er zu seiner «Jodzahlschnellmethode», deren Bezeichnung der raschen und handlichen Durchführbarkeit entspricht.

Die Art der Umsetzung des Jods, welche dieser Methode zugrundeliegt, steht im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen über die Wirkungsweise des Jods, die auf *Hübl* zurückgehen und von den meisten, die Jodzahl behandelnden Lehr- und Handbüchern übernommen wurden. Danach soll Jod *allein* gegenüber ungesättigten, aliphatischen Verbindungen reaktionsträge sein. In Widerlegung dieser Ansicht zeigte *Margosches* anhand systematischer und umfassender Versuche in einer grossen Zahl von gemeinsam mit seinen Mitarbeitern und in der Monographie «Die Jodzahlschnellmethode und die Ueberjodzahl der Fette»[2]) zusammengefassten Arbeiten, dass Jod in alkoholischer und wässeriger Lösung anders als beispielsweise in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff reagiert und unter gewissen Bedingungen die Doppelbindungen aliphatischer Verbindungen sogar vollständig absättigen kann. Es ergab sich daraus die Frage, ob nicht eine Bestimmung der Jodzahl auch mit Jod *allein* zu erreichen wäre, was aber durch den Versuch von *Margosches* verneint wurde. In der «vereinigten Einwirkung von Alkohol und Wasser» ergab sich hingegen eine Möglichkeit, die Reaktion zwischen Jod und ungesättigten, aliphatischen Verbindungen zu beschleunigen. Dabei dient der Alkohol dazu, das Fett in innige Berührung mit dem Jod zu bringen; durch den anschliessenden Wasserzusatz wird die Reaktion des Jodes mit der Doppelbindung ausserordentlich beschleunigt. Es finden also folgende Reaktionen statt:

$$J_2 + HOH \rightleftharpoons JOH + HJ$$

$$R_1 - CH = CH - R_2 + JOH \longrightarrow$$

$$R_1 - CHJ - CH(OH) - R_2 + HJ$$

Die Bestimmung der Jodzahl nach dieser Methode besteht darin, dass die zu untersuchende Substanz in Alkohol gelöst, wenn nötig unter

[2]) Die chemische Analyse, Bd. XXV (1927).

Erwärmen, und mit alkoholischer Jodlösung versetzt wird. Durch Verdünnung mit Wasser tritt alsdann die formulierte Umsetzung ein. Der Jodüberschuss wird mit Natriumthiosulfat, ohne Kaliumjodidzusatz, bestimmt. Die Reaktionsdauer beträgt in allen Fällen genau 5 Minuten.

Margosches gibt folgende Arbeitsvorschrift:[3])

«In eine Schüttelflasche (500 cm^3) werden 0,10—0,12 g von fetten Oelen oder 0,20—0,40 g von festen Fetten nach der Methode des Zurückwägens eingewogen und diese Einwage auf dem Wasserbade (50—60° C.) in Alkohol (ca. 10—15 cm^3) aufgelöst. Nach erfolgter vollkommener Auflösung werden 25 cm^3 einer $\frac{n}{5}$ alkoholischen Jodlösung hinzugefügt und umgeschwenkt. Hierauf werden 200 cm^3 destilliertes Wasser von einer Temperatur von ca. 20—50° zugesetzt — die Schüttelflasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, zur Vermeidung eventueller Jodverluste, sofort verschlossen — einige Male umgeschwenkt und nun fünf Minuten stehen gelassen, worauf ohne Kaliumjodidzusatz mit einer $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator der Jodüberschuss zurücktitriert wird. Der Blindversuch wird unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt.»

Liegt ein fettes Oel, das grobe Verunreinigungen enthält, vor, so muss vor der Einwage die übliche Filtration vorgenommen werden. Die Methode zeigt nach *Margosches* im wesentlichen folgende Vorteile:

«1. Die nach der Schnellmethode erhältlichen Jodzahlen stimmen mit den Hübl'schen, die als Standardzahlen in der Literatur Eingang gefunden haben und gewöhnlich zum Vergleich herangezogen werden, wie auch mit den nach der heute gebräuchlichen Methode von *Hanus* zu ermittelnden Jodzahlen, gut überein.

2. Zur Ausführung der Methode benötigt man nur *Jod, Aethylalkohol* und *Wasser*.

3. Die für die Versuche notwendige alkoholische Jodlösung ist leicht herstellbar.

4. Ein besonderes Fettlösungsmittel wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ist im allgemeinen nicht anzuwenden.

5. Das die Jodzahlbestimmungsmethoden sehr verteuernde Kaliumjodid ist entbehrlich, ohne dass auf die sehr genaue Jod-Thiosulfat-Titration verzichtet werden müsste.

6. Die Methode lässt sich sofort nach Bereitung der Jodlösung und binnen kurzer Zeit, ohne durch eine notwendige längere Einwirkungsdauer eine Unterbrechung zu erleiden, durchführen.

7. Die einzuhaltende *Einwirkungsdauer* (*fünf* Minuten) ist für sämtliche Fette die gleiche.

[3]) loc. cit., S. 121.

8. Durch Anwendung der *vereinheitlichten Fetteinwage* gestattet die Methode die Bestimmung der Jodzahl unbekannter Oele und Oelgemische *ohne* «*Vor*versuch».

9. Die Wiedergewinnung des Jods aus den Jodrückständen ist einfach, im Gegensatz zu den sonstigen für die Jodzahlbestimmung verwendeten «Jodlösungen», da die hier angewandte «Jodlösung» kein Halogengemisch, sondern tatsächlich nur *Jod* enthält.

10. Die Arbeitsweise gestattet die in anderen Fällen, z. B. in essigsauren Lösungen nicht ausführbare Bestimmung der bei der Reaktion entstandenen Halogenwasserstoffsäure.»

Versuche.

Diese ebenso einfache, wie elegante und vor allem billige Methode haben wir anhand einer grossen Zahl von Beispielen, die wir auszugsweise in der Tabelle wiedergegeben, mit der im Schweizerischen Lebensmittelbuch vorgeschriebenen Methode von *Hanus* verglichen und sind zur Ueberzeugung gekommen, dass sie an Genauigkeit der Methode von *Hanus* nicht nachsteht und im Hinblick auf die rasche Ausführbarkeit und Billigkeit dieser sogar vorzuziehen ist. Es ist daher zu empfehlen, die Margoschessche Methode in die neue Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufzunehmen.

Tabelle

Versuchsmaterial	J.-Z. nach Hanus		J.-Z. nach Margosches	
Oelsäure, chem. rein	87,8;	87,4	88,8;	88,6
Oelsäure, rein . .	88,7;	88,7	90,1;	90,2
Olivenöl	86,2;	86,2	87,4;	86,5
Olivenöl, spanisches	80,4;	80,7	80,2;	80,1
Sesamöl, Java . .	102,0;	101,9	102,1;	101,8
Arachisöl	87,4;	87,1	87,1;	87,3
Haselnussöl I . .	87,1;	87,8	87,8;	87,6
Haselnussöl II . .	86,1;	85,8	85,6;	85,6
Rüböl	108,9;	109,0	108,1;	108,9
Lebertran	165,2;	164,9	163,4;	163,3
Tafelbutter . . .	37,9;	37,9	37,6;	37,4
Kakaofett	35,3;	35,2	35,7;	35,7
Schweinefett I . .	63,2;	63,1	63,3;	63,1
Schweinefett II . .	58,8;	58,5	58,4;	58,7

Zusammenfassung.

1. Die Jodzahlschnellmethode von *Margosches* liefert ebenso zuverlässige Resultate wie die Methode von *Hanus*, es ist ihr aber wegen der raschen Ausführbarkeit und Billigkeit vor der Methode *Hanus* den Vorzug zu geben.
2. Es wird die Aufnahme der Jodzahlschnellmethode von *Margosches* ins Schweizerische Lebensmittelbuch empfohlen.