

Über die Bestimmung der Jodzahl

Autor(en): **Stähli, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **46 (1955)**

Heft 2

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983080>

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. 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. 46

1955

HEFT — FASC. 2

Über die Bestimmung der Jodzahl

Von *H. Stähli*

(Laboratorium der ASTRA Fett- und Ölwerke, Steffisburg)

Allgemeines

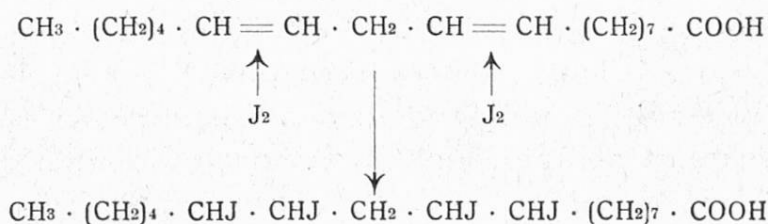
Die Jodzahl ist und bleibt in der Analytik der Öle und Fette eine grundlegende und unentbehrliche Kennzahl.

Sie beruht auf der Eigenschaft ungesättigter Verbindungen, Halogene anzulagern, zu addieren, und dabei in ihre gesättigte Form überzugehen.

Die ungesättigten, aliphatischen Fettsäuren, die als Glycerinester in den Ölen und Fetten enthalten sind und mit denen sich vorliegende Arbeit grösstenteils befasst, reagieren, von wenigen Ausnahmen abgesehen, sehr leicht mit Halogenen, indem sich an jede ungesättigte Kohlenstoffbindung (Doppelbindung) ein Molekül Halogen anlagert, dabei das entsprechende Fettsäurehalogenid bildend.

Halogenanlagerung an Linolsäure

(schematisch)



Zur Bestimmung dieser Doppelbindungen, d.h. des Sättigungsgrades einer Verbindung, wird die zu untersuchende Substanz in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst und mit einem Überschuss an Halogenlösung reagieren gelassen. Nach einer gewissen Einwirkungszeit wird das unverbrauchte Halogen bestimmt. Die dem angelagerten Halogen äquivalente Menge Jod in Prozenten wird als Jodzahl bezeichnet.

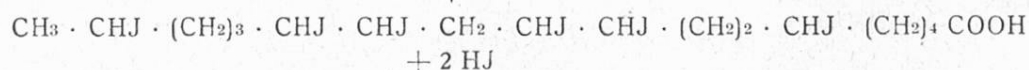
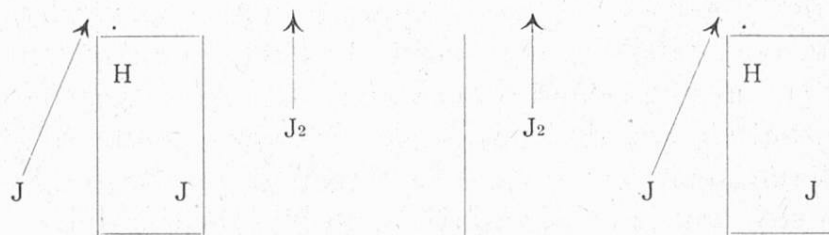
Dazu ist zu bemerken: Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Anlagerung des Halogens an die Doppelbindungen hängt unter anderem sehr von der Konstitution der ungesättigten Fettsäuren ab. Die Anlagerung geht um so rascher und vollkommener vor sich, je weiter die Doppelbindungen von der Carboxylgruppe entfernt sind.

Konjugierte Doppelbindungen zeigen bei der Halogenanlagerung ein anderes Verhalten als nicht konjugierte. Zur Bestimmung der Jodzahl dieser Konjugierten Fettsäuren und ihrer Ester müssen spezielle Verfahren herangezogen werden. Zum Beispiel entweder die Jodzahlbestimmung nach *Woburn* (1941) oder mit Hilfe von Pyridinbromid (*Tsuchiya* und Mitarbeiter [1952]).

Abgesehen von diesen sterischen Eigenheiten, ist bei der Bestimmung der Jodzahl die Wahl des Halogens, des Mengenverhältnisses, der Einwirkungszeit, überhaupt der ganzen Versuchsbedingungen von ausserordentlicher Bedeutung auf das Bestimmungsergebnis, findet doch, je nach Art derselben, neben der Anlagerung des Halogens an die Doppelbindungen eine mehr oder weniger starke Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogen unter Bildung von Halogenwasserstoff statt.

Halogenanlagerung nebst teilweiser Substitution bei der Linolsäure

(schematisch)



Zur Bestimmung der Jodzahl der Öle und Fette ist heute eine ganze Anzahl von Verfahren bekannt, Verfahren, die teilweise wohl nur noch ein historisches Interesse besitzen, wie z.B. das von *Hübl*, und solche, die nach neueren Erkenntnissen mit Papierchromatographie und Radiometrie arbeiten (*Kaufmann* und *Budwig* [1951]).

Auch Schnellmethoden, u.a. eine, die unter Beiziehung eines Katalysators (Quecksilberacetat) mit einem Minimum an Einwirkungszeit auskommt, sind bekannt (*Neto* [1952]).

Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, einzeln auf die verschiedenen Verfahren einzugehen. Man muss sich aber bei der Bestimmung der Jodzahl vollkommen klar sein, dass, wie schon erwähnt, je nach der angewandten Halogenlösung, je nach den Versuchsbedingungen, insbesondere der Einwirkungszeit ein mehr oder weniger grosser Teil des als «Jodzahl» errechneten und angegebenen Halogens nicht angelagert, sondern substituiert ist und somit kein absolutes Mass der vorhandenen Doppelbindungen darstellt. Zudem sind die verschiedenen Methoden teilweise noch mit andern Bestimmungsfehlern behaftet.

Wenn auch als ganz selbstverständlich vorausgesetzt wird, dass bei der Bestimmung der Jodzahl die Untersuchungsvorschriften der einzelnen Verfahren auf das genaueste innegehalten werden, ergeben die verschiedenen Methoden doch nie völlig identische Werte. Sie besitzen nur einen konventionellen Charakter. Wenn aber, was sehr zu empfehlen ist, bei Mitteilungen von Untersuchungsergebnissen bei der Angabe von Jodzahlwerten zugleich auch das Verfahren und die Einwirkungszeit, mit denen sie ermittelt wurden, vermerkt wird, können wir uns in der Praxis der technischen Öl- und Fettanalyse, bei der der Jodzahl nur die Bedeutung einer Kennzahl beizumessen ist, mit solchen Verfahren abfinden.

Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn mit der Jodzahlbestimmung ein absoluter, wirklich nur den vorhandenen Doppelbindungen entsprechender Wert ermittelt werden soll bzw. muss, sei es zwecks Bestimmung der Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung (Wasserstoff-Faktor), oder sei es, dass man vor die Aufgabe gestellt wird, unter Beiziehung der Rhodanzahl das Prozentverhältnis der einzelnen Fettsäuren eines Öles oder Fettes zu ermitteln. Es ist wohl ohne weiteres verständlich, dass bei diesen exakten Untersuchungen zur Bestimmung der Jodzahl nur ein Verfahren angewendet werden kann, das neben hoher Genauigkeit einwandfreie, absolute Werte liefert, soll nicht die ganze Untersuchung vollkommen irreführende Daten ergeben.

Ein solches Verfahren, das sogar noch dann ohne jeglichen Zweifel absolute Werte liefert, wo Halogenmethoden infolge sterischen oder andern Hindernissen (dreifache Bindung usw.) versagen, besitzen wir in der Bestimmung der Hydrier-Jodzahl, auf die wir später näher eingehen.

Die Bestimmung derselben ist aber keineswegs einfach und erfordert einen ziemlichen Zeitaufwand. Sie eignet sich deshalb nicht für Serienuntersuchungen, dagegen aber ausserordentlich gut als Kontrollbestimmung der durch Halogenanlagerung ermittelten Jodzahlen der Öle und Fette.

Da man sich aber gerade im Laboratorium der Öl- und Fettindustrie des öfters gezwungen sieht, Jodzahlen in grösseren Serien zu bestimmen, wäre es dazu äusserst dienlich, ein Verfahren benützen zu können, das praktisch unabhängig von der Einwirkungszeit der verwendeten Halogenlösung ist, d.h. auch

bei zeitlich verschieden langer Einwirkung des Halogens übereinstimmende identische Werte liefert.

Es sollte dies unserer Ansicht nach möglich sein, wenn bei der Einwirkung der Halogenlösung auf irgend eine Art die Substitution möglichst zurückgedämmt oder besser gänzlich verhindert werden könnte. In diesem Falle müssten dabei unter Umständen sogar absolute Jodzahlwerte, wie sie in der exakten Öl- und Fettanalyse unbedingt erfordert werden, resultieren.

Ein solches Verfahren zu finden, eventuell durch Modifikation einer bekannten Methode, war die Aufgabe vorliegender Arbeit.

Die Bestimmung der Jodzahl nach Hanus

In unserem Laboratorium wurde lange Zeit zur Bestimmung der Jodzahl von Ölen, Fetten und Fettsäuren ausschliesslich dieses Verfahren benutzt, wie es auch als offizielle Methode in der Ph.H.V. (1933) und im Schweizerischen Lebensmittelbuch IV (1937) figuriert.

Methode

(Schweiz. Lebensmittelbuch IV)

Unter Jodzahl sind die Anzahl g Jod zu verstehen, welche von 100 g Fett oder Öl addiert werden.

Jodmonobromidmethode.

Reagenzien: Lösung von 20,7 g käuflichem Jodmonobromid in 1 Liter Eisessig.
Lösung von 10 g Kaliumjodid in 100 cm³ Wasser.

In ein etwa 1 cm hohes, becherförmiges Gläschen werden bei Fetten oder Ölen mit einer Jodzahl bis 100 0,2—0,5 g, bei solchen mit einer Jodzahl über 100 0,1—0,2 g eingewogen und in eine trockene 500 cm³ fassende Glasstöpselflasche gebracht. Man löst die Substanz in 15 cm³ Chloroform, gibt dazu 25 cm³ Jodmonobromidlösung, schüttelt gut um und lässt 15 Minuten im Dunkeln stehen. Nun versetzt man mit 15 cm³ Kaliumjodidlösung und 150—300 cm³ Wasser und titriert den Überschuss des ausgeschiedenen Jods unter Umschütteln mit 0,1n-Natriumthiosulfatlösung zurück, wobei man gegen Schluss der Titration etwas Stärkelösung zusetzt.

Gleichzeitig bestimmt man in derselben Weise den Titer der Jodmonobromidlösung.

Berechnung:
$$\text{Jodzahl (JZ)} = \frac{1,27 \cdot (a-b)}{S}$$

wobei a = cm³ 0,1n-Na₂S₂O₃, die von 25 cm³ Jodmonobromidlösung verbraucht werden.

b = zurücktitrierte cm³ 0,1n-Na₂S₂O₃,

S = Substanzmenge in g.

So weit das Lebensmittelbuch.

Nach Grün (1925) ist die Menge der Jodmonobromidlösung so zu bemessen, dass wenigstens die Hälfte des Halogens unverbraucht bleibt. Um dies wirklich in allen Fällen sicher zu erreichen, wurden die Einwaagen von uns etwas präzisiert.

Erwartete JZ	Einwaage in g
0 — 20	0,80 — 0,60
20 — 50	0,60 — 0,40
50 — 100	0,40 — 0,30
100 — 150	0,30 — 0,20
150 — 200	0,20 — 0,15
200 — 250	0,15 — 0,10

Im ferneren sei vermerkt: Die 25 cm³ Jodmonobromidlösung, wie auch die Halogenlösungen der folgenden Verfahren, wurden von uns stets mit grösster Sorgfalt und Exaktheit aus einer in 1/20 cm³ geteilten 25-cm³-Bürette zufließen gelassen.

Zur Berechnung der Jodzahl wurde benutzt:
$$JZ = \frac{1,269 \cdot f \cdot (a-b)}{S}$$

wobei f = Titer der verwendeten 0,1n-Na₂S₂O₃.

Bestimmungen

Bei diesem sorgfältigen Arbeiten beträgt die Streuung bei Doppelbestimmungen keinesfalls ± 1 %, wie es teilweise in der Literatur erwähnt wird, sondern nur einige Zehntelprozent. So differierten bei 160 in dieser Arbeit ausgeführten Doppelbestimmungen der Jodzahl nach Hanus

48 Bestimmungen	0,0 Jodzahleinheiten
72 Bestimmungen	0,1 Jodzahleinheiten
32 Bestimmungen	0,2 Jodzahleinheiten
8 Bestimmungen	0,3 Jodzahleinheiten

Bei untersuchten Leinölen mit einer Jodzahl von 180—190 zeigten z.B. von 30 Parallelbestimmungen

29 %	eine Streuung von	0,00 %
41 %	eine Streuung von	0,05 %
22 %	eine Streuung von	0,10 %
8 %	eine Streuung von maximal	0,15 %

Sollen sich aber die Streuungen bei Doppel- oder Reproduktionsbestimmungen wirklich in diesen kleinen Grenzen bewegen, ist, abgesehen von der Genauigkeit des Arbeitens, unbedingt erforderlich, dass die Einwirkungszeit des Jodmonobromides bei jeder Bestimmung fast minutiös gleichgehalten wird. Vorteilhaft ist es ebenfalls, wenn die Einwaagen unter sich nicht wesentlich abweichen, so dass auch das Verhältnis Substanz : Halogen jeweils keine grosse Schwankung zeigt.

In nahezu allen Handbüchern der Öl- und Fettanalyse ist die Einwirkungszeit der Jodmonobromidlösung mit 15 Minuten festgelegt. So schreibt der schon zitierte Grün: «Die Hanus'sche Lösung reagiert schon in 15 Minuten quantitativ.»

Auch Bömer (1939) I führt an, dass eine Einwirkungsdauer von 15 Minuten auch bei trocknenden Ölen hinreichend sei. Einzig in den deutschen Einheitsmethoden 1930 (*Wizöff*) werden für die *Hanus*-methode längere Einwirkungszeiten vorgeschrieben, eine halbe Stunde und bei Produkten mit höheren Jodzahlen als 120 eine Stunde.

In der Neubearbeitung dieser einheitlichen Untersuchungsmethoden der DGF wird als Einwirkungszeit allgemein eine Stunde angegeben.

Unsere Untersuchungen zeigten aber, dass die Jodzahlwerte bei 15minutigem Einwirken des Jodmonobromides in den meisten Fällen keinesfalls mit denen übereinstimmen, die bei einer Einwirkungszeit von einer Stunde ermittelt wurden.

Der Unterschied der beiden Jodzahlwerte kann unter Umständen ein Vielfaches des bei den Doppelbestimmungen ermittelten Streuungsfehlers betragen und hängt vom Sättigungsgrad des Öles oder Fettes ab. Wir greifen zwar dem Gang unserer Untersuchung etwas vor, möchten aber doch schon hier einige diesbezügliche Werte, wie wir sie bestimmten, anführen.

Jodzahlen nach Hanus

Substanz	15 Minuten eingewirkt	1 Stunde eingewirkt
Leinöhl, roh	185,3	187,8
Linolsäure	176,5	182,5
Sonnenblumenöl, raff.	127,1	128,9
Erdnussöl, hydr. 32°	71,5	73,0
Erdnussöl, hydr. 48°	51,2	51,4
Nierenfett	37,5	37,9

Ohne schon jetzt darauf einzugehen, ob überhaupt einer von den bestimmten Werten (15 Minuten oder eine Stunde Einwirkungszeit) der absoluten Jodzahl entspricht, ist doch aus obigen Zahlen gut ersichtlich, dass sie für eine exakte, rhodanometrische Öl- oder Fettanalyse nicht verwendet werden können, ohne dass das Verfahren *Hanus* eingehend überprüft wird.

Es scheint, dass entweder die Einwirkungszeit von 15 Minuten trotz allen Versicherungen, die in den zitierten Handbüchern gemacht werden, zu kurz bemessen ist — das Halogen, hauptsächlich bei stark ungesättigten Ölen, hat nicht Zeit genug, sich quantitativ an alle vorhandenen Doppelbindungen zu addieren — oder aber die von einer Stunde zu lang, und es findet während dieser Zeit schon eine immerhin nicht unwesentliche Substitution desselben statt.

Gerade das *Hanus*'sche Verfahren soll nach *van Loon* (1930) eine nicht unerhebliche Substitution zeigen.

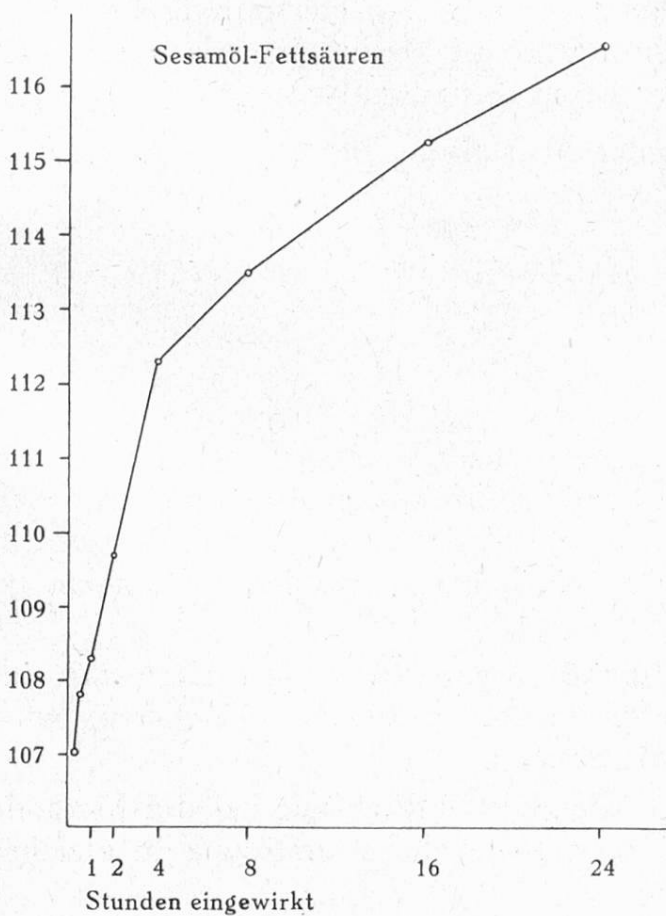
Um dies zu überprüfen, wurden daher von mehreren Ölen, Fetten und Fettsäuren die Jodzahlen nach *Hanus* bei verschiedenen langen Einwirkungszeiten der JBr-Lösung bestimmt. Es seien aus dieser Untersuchungsreihe nur zwei Produkte angeführt:

1. *Gesamtfettsäuren, aus Sesamöl unter Wasserstoff abgeschieden und vom Unverseifbaren befreit.*
2. *Erdnussöl, hydriert auf einen Schmp. 30°.*
Die erste Kolonne zeigt die gewählten *Einwirkungszeiten*.

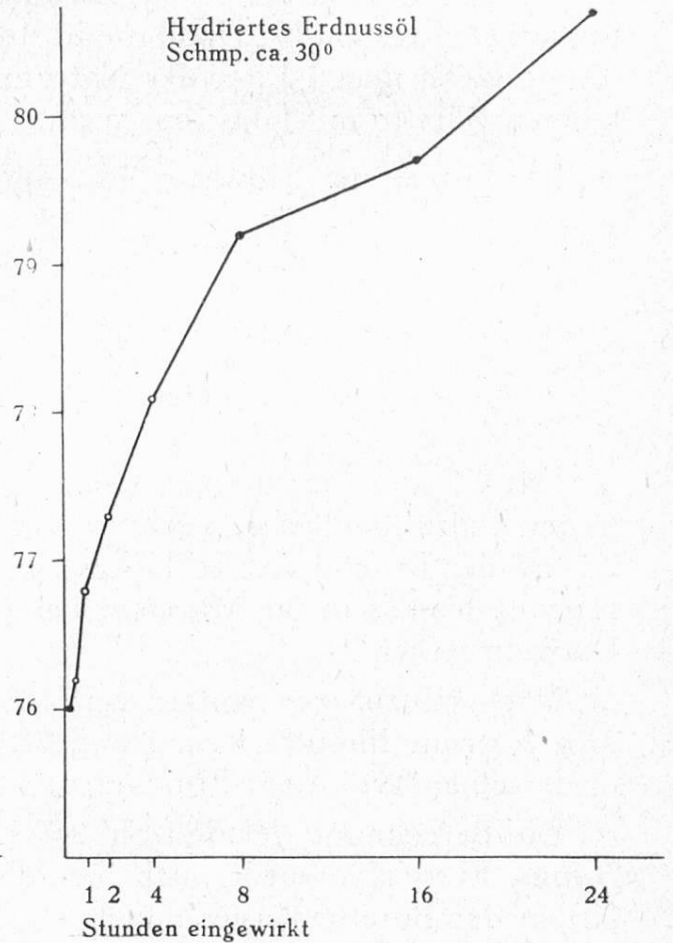
Jodzahlen nach Hanus bei verschiedenen Einwirkungszeiten

Stunden	Fettsäuren aus Sesamöl	Erdnussöl hydr. 30°
1/4	107,0	76,0
1/2	107,8	76,2
1	108,3	76,8
2	109,7	77,3
4	112,3	78,1
8	113,5	79,2
16	115,3	79,7
24	116,6	80,7

Jodzahl



Jodzahl



Schon aus diesen zwei angeführten Bestimmungsserien geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass das JBr der *Hanuslösung* sehr stark substituiert und dieses Verfahren keineswegs unseren anfangs gestellten Anforderungen entspricht. Wir zogen daher eine andere Methode zur Prüfung heran.

Die Bestimmung der Jodzahl nach Kaufmann (bromometrische Methode)

Diesem Verfahren, das *Kaufmann* (1935) ausarbeitete und dem er auch ausserordentlich Geltung zu verschaffen wusste, liegt, im Gegensatz zu den jodometrischen Methoden, die Bromanlagerung zugrunde. Als Vorteile dieses Verfahrens werden neben anderen seine grosse Billigkeit und seine praktische Geruchlosigkeit angeführt. Es soll nach *Kaufmann* auch weitgehend unabhängig sein von der Lichtwirkung und, was ausserordentlich günstig wäre, nicht substituieren.

Methode

Kaufmann (1953)

Herstellung der Bromlösung: In 100 Teilen Methanol (über gebranntem Kalk destilliert oder Markenware) werden 12 bis 15 Teile Natriumbromid, das bei 130° getrocknet wurde, gelöst. Zweckmässig hält man eine grössere Menge Methanol, über festem Natriumbromid stehend, vorrätig. Zur Herstellung der Bromlösung giesst man 1 Liter der Natriumbromidlösung ab und lässt dazu aus einer kleinen Bürette mit Glasstopfen 5,2 cm³ Brom («zur Analyse») zufließen.

Die Grösse der Einwaage ist folgender Aufstellung zu entnehmen:

Erwartete JZ	Einwaage in g
0 — 20	0,5 — 1,0
20 — 60	0,3 — 0,5
60 — 120	0,2
120 und mehr	0,10 — 0,12

Das Öl oder Fett wird in einem Miniaturbecherglas eingewogen, mit diesem in den Jodzahlkolben gebracht und in 10 cm³ Chloroform gelöst. Dann lässt man 25 cm³ der Bromlösung zufließen, wobei ein Teil des Natriumbromids ausfällt. Hierauf lässt man 30 Minuten, bei Ölen mit hohen Jodzahlen 2 Stunden, im Dunkeln stehen.

Nach Hinzufügen von 15 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung titriert man mit 0,1n-Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator. Gleichzeitig wird in derselben Weise ein Blindversuch angesetzt.

Die Berechnung der Jodzahl erfolgt selbstverständlich wie bei der Methode *Hanus*. Ebenfalls wurde auch hier die Abmessung der Bromlösung in gleicher Art in der Bürette vorgenommen.

Bestimmungen

Obwohl ebenso sorgfältig gearbeitet wurde, wie bei der Methode *Hanus*, waren hier die Streuungen bei den Doppelbestimmungen eher etwas grösser.

Von 160 durchgeführten Doppelbestimmungen der Jodzahl nach *Kaufmann* differierten

43 Bestimmungen	0,0 Jodzahleinheiten
56 Bestimmungen	0,1 Jodzahleinheiten
29 Bestimmungen	0,2 Jodzahleinheiten
16 Bestimmungen	0,3 Jodzahleinheiten
16 Bestimmungen	0,4 Jodzahleinheiten

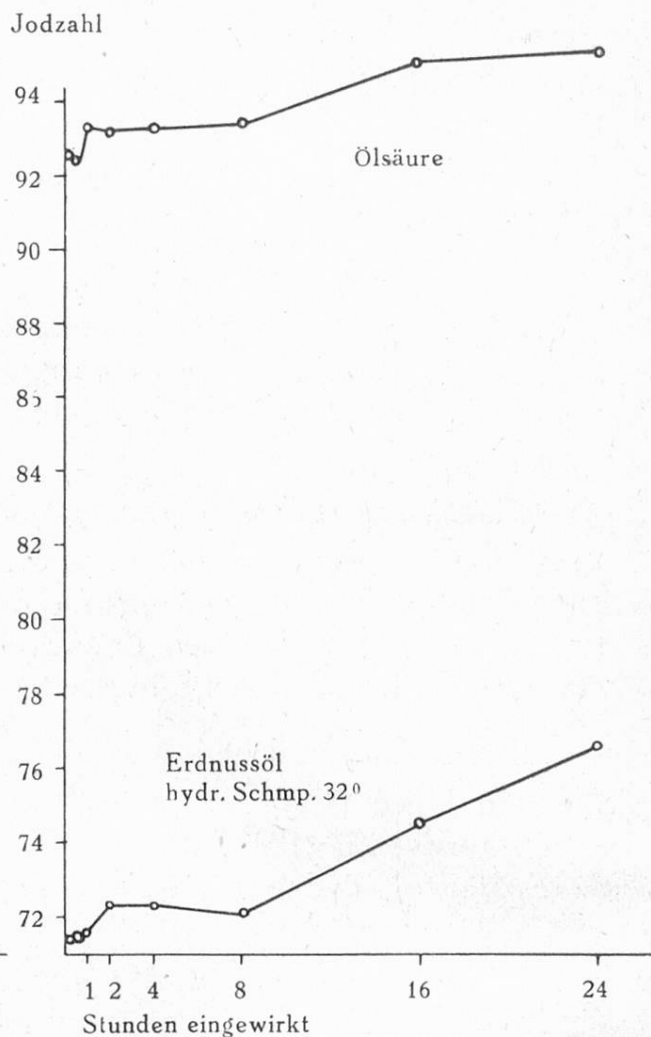
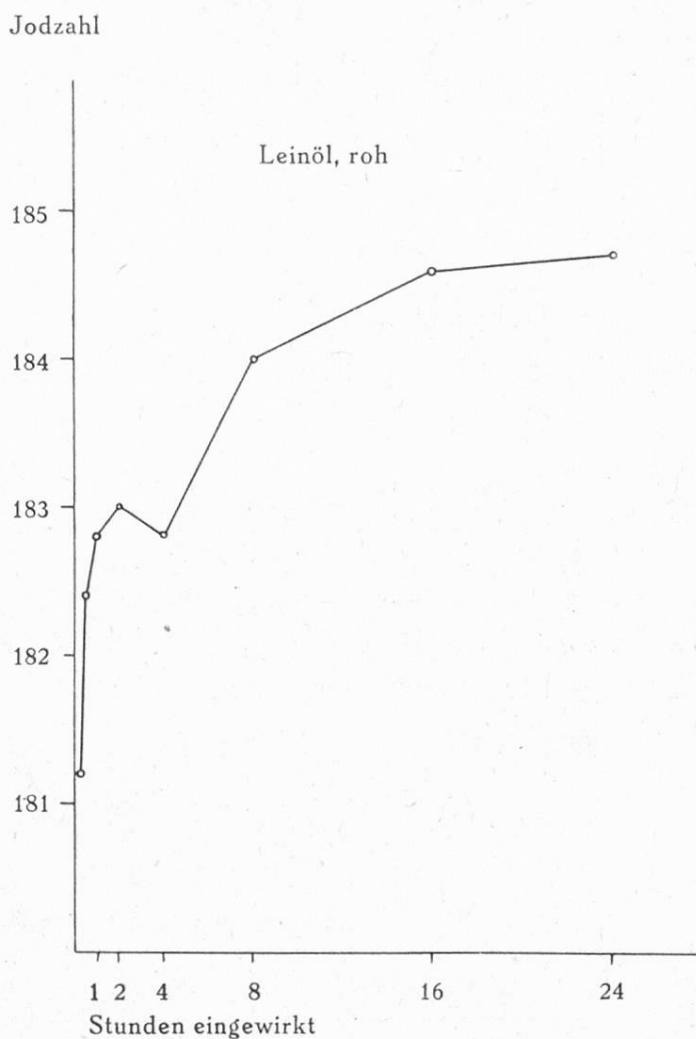
Um uns zu überzeugen, ob die Behauptung *Kaufmanns*, wonach die Lösung des Broms in Methanol-Natriumbromid nicht substituierend wirken soll, weil das Brom locker gebunden und in seiner Aktivität herabgesetzt sei, den Tatsachen entspricht, bestimmten wir vorläufig von drei Produkten, einem stark ungesättigten Öl, einer ungesättigten Fettsäure und einem hydrierten Fett die Jodzahlen bei verschiedenen Einwirkungszeiten nach seinem bromometrischen Verfahren.

Als *Produkte* wurden gewählt:

1. Leinöl, roh
2. Ölsäure, rein (Ph.H.V.)
3. Erdnussöl, hydriert auf einen Schmp. 32°.

Jodzahlen nach Kaufmann bei verschiedenen Einwirkungszeiten

Stunden	Leinöl roh	Ölsäure Ph. H. V.	Erdnussöl hydr. 32°
1/4	181,2	92,5	71,4
1/2	182,4	92,3	71,5
1	182,8	93,3	71,6
2	183,0	93,2	72,3
4	182,8	93,3	72,3
8	184,0	93,4	72,1
16	184,6	95,0	74,5
24	184,7	95,3	76,6



Aus den erhaltenen Daten ist ganz klar ersichtlich, dass die mittelst der bromometrischen Methode nach *Kaufmann* gefundenen Jodzahlwerte viel weniger von der Einwirkungszeit der Halogenlösung (in diesem Falle Brom) abhängig sind, als die nach dem *Hanus*-verfahren bestimmten. Nach einer gewissen Dauer der Bromeinwirkung, die scheinbar mehr von der allgemeinen Art des Oles, Fettes oder Fettsäure als von ihrem ungesättigten Charakter abhängt, wird ein Jodzahlwert erreicht, bei dem zweifellos der Eindruck gewonnen wird, dass hier die Anlagerung des Broms an die vorhandenen Doppelbindungen quantitativ erfolgt ist. Dieser Wert bleibt, auch wenn die Einwirkungszeit ziemlich verlängert wird, einige Zeit konstant, d.h. die Abweichungen der Jodzahlwerte sind keinesfalls grösser als die Streuung bei den Doppelbestimmungen. Werden aber die Einwirkungszeiten zu ausgedehnt, zeigt auch die Brom-Methanol-Natriumbromidlösung eine nicht zu übersehende Substitution. Auch sie entspricht nicht vollständig unseren Anforderungen.

Es kann allerdings eingewendet werden, dass Einwirkungszeiten von 16 oder gar 24 Stunden in der Praxis wohl kaum in Frage kommen und leicht umgangen

werden können. Wir betonen aber nochmals, dass es uns darum zu tun war, ein Verfahren zu finden, bei dem vom Zeitpunkt der quantitativen Anlagerung des Halogens an die Doppelbindungen an gerechnet, die Dauer der Einwirkung desselben keine Rolle mehr spielt, also keinesfalls eine Substitution stattfindet und somit bei Serienbestimmungen nach der Zugabe der Halogenlösung ohne weiteres mit deren Rücktitration 16—24 Stunden (über Nacht!) gewartet werden kann.

Wir gelangen damit zum letzten des von uns herangezogenen Jodzahlbestimmungsverfahrens, das, trotzdem es gerade in obiger Hinsicht sehr erfolgversprechend zu sein scheint, leider in unserem Laboratorium lange Zeit unbeachtet blieb, zum Verfahren von *J. J. A. Wijs*.

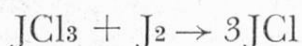
Die Bestimmung der Jodzahl nach Wijs

Dieses Verfahren wird insbesondere in den USA, England und Holland allgemein angewendet. Es ist als offizielles Verfahren in der Brit. Ph. 1948 angeführt.

Nach vielen Literaturangaben soll gerade dieses Verfahren praktisch keine Substitution zeigen, schreibt doch *Grün* S. 186, dass bei Verwendung von *Wijs*'scher Lösung mit einem geringen Überschuss an Jod die Substitution vernachlässigt werden kann, und der schon zitierte *van Loon* beobachtete bei einem Leinöl nach zweieinhalbstündiger und siebentägiger Einwirkungsdauer einer Jodmonochloridlösung mit einem geringen Überschuss an Jod (*Wijs*'sche Lösung) keinen Unterschied in der Jodzahl.

Methode

Als Halogenlösung wird beim *Wijs*'schen Verfahren eine Lösung von käuflichem Jodtrichlorid in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff angewendet, der mindestens soviel Jod zugesetzt wurde, dass die Umsetzung des Trichlorides in Monochlorid restlos erfolgen kann.



Die Lösung darf keinesfalls einen Überschuss von Chlor (JCl_3), eher einen solchen an Jod enthalten, ansonst auch diese Lösung substituierend wirkt. Allerdings darf dieser Jodüberschuss auch nicht zu gross sein. Die Energie, mit der die Anlagerung des Halogens an die Doppelbindungen und ebenfalls auch die Substitution erfolgt, nimmt von Chlor zum Brom zum Jod ab. Ein zu grosser Jodüberschuss in der *Wijs*lösung wirkt aus diesem Grunde reaktionshemmend.

Es sollte unserer Ansicht nach daher leicht möglich sein, diesen Jodüberschuss so zu bemessen, dass derselbe nicht allzu reaktionshemmend wirkt und die Addition des Halogens an die Doppelbindungen innert nützlicher Frist quantitativ ermöglicht, andererseits aber auch wieder genügend gross ist, um bei längeren Einwirkungszeiten substitutionsverhindernd zu wirken. Um diesen Jodüberschuss zu ermitteln, wurden zunächst drei *Wijs*lösungen hergestellt.

Lösung	Normalität	JCl g/l	Überschüssiges J g/l
I	0,21 n	19,7	0
II	0,21 n	13,2	7,0
III	0,21 n	10,1	12,0

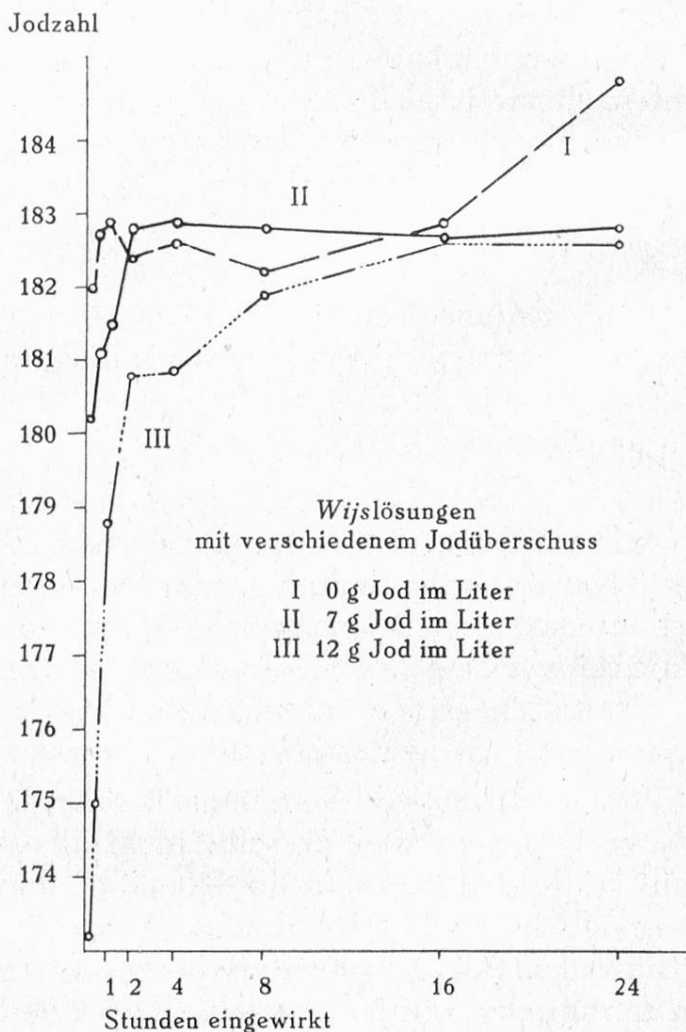
Bestimmungen

Mit diesen drei Lösungen wurden von verschiedenen Ölen, Fetten und Fettsäuren bei den schon vorgängig herangezogenen Einwirkungszeiten die Jodzahlen bestimmt und mit den gleichzeitig ermittelten bromometrischen Werten (*Kaufmann*) verglichen. Als ausserordentlich typisches Beispiel aus dieser Untersuchungsreihe sei hier nur angeführt:

Leinöl, roh

$n_D^{40} 1,4734$

Stunden	Jodzahlen nach			
	Wijs (Lös. I)	Wijs (Lös. II)	Wijs (Lös. III)	Kaufmann
1/4	182,0	180,2	173,2	181,2
1/2	182,7	181,1	175,0	—
1	182,9	181,5	178,8	182,8
2	182,4	182,8	180,8	183,0
4	182,6	182,9	180,9	182,8
8	182,2	182,8	181,9	184,0
16	182,9	182,7	182,6	—
24	184,8	182,8	182,6	184,7



Vergleichen wir die unter Benützung der drei *Wijs*-Lösungen ermittelten Jodzahlen, ist die Abhängigkeit der Halogenanlagerung sowohl wie der Substitution, vom Jodüberschuss absolut nicht zu übersehen.

Lösung I: Trotzdem hier das JCl_3 , wie festgestellt, restlos in JCl umgesetzt, dagegen aber kein überschüssiges Jod vorhanden ist, zeigt diese Lösung doch nach Einwirkungszeiten von über 16 Stunden noch eine merkbare Substitution.

Lösung III: In dieser Lösung ist der Jodüberschuss zu gross und wirkt ausserordentlich reaktionshemmend. Erst nach einer Einwirkungszeit von 16 Stunden werden Jodzahlwerte erhalten, die mit den bromometrisch ermittelten übereinstimmen.

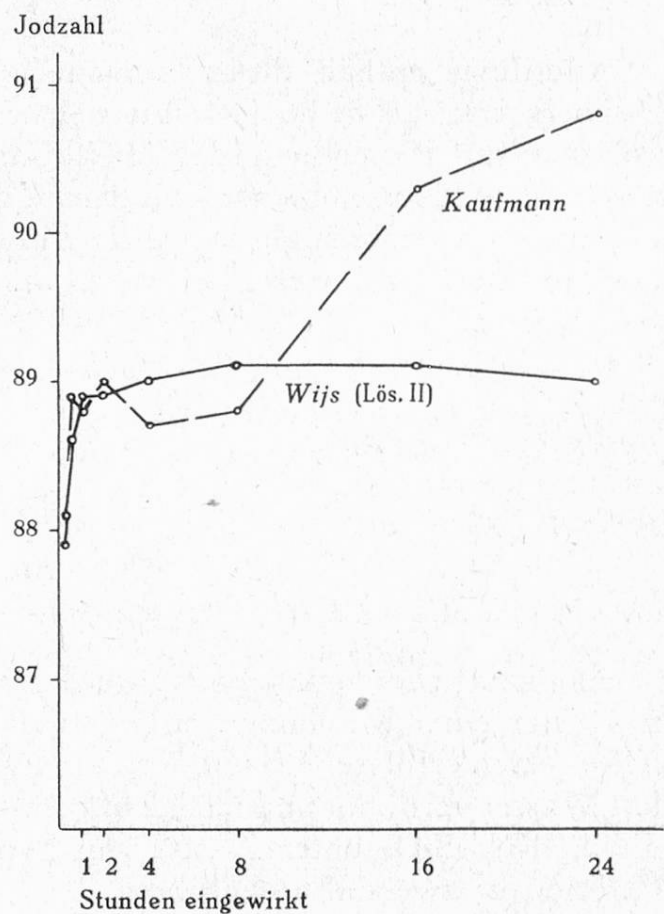
Lösung II: Diese Lösung mit 7 g überschüssigem Jod im Liter liefert Jodzahlen, die von 2stündiger Einwirkungszeit an bis zur 24stündigen konstant bleiben und mit den nach dem *Kaufmann*-Verfahren ermittelten Werten (Einwirkungszeiten: 1, 2, 4 Stunden) übereinstimmen. (Diese Werte sind im Kurvenbild des Leinöles nicht eingetragen.)

Dies wurde aber, bevor wir endgültig dazu schritten, eine solche Lösung zu den folgenden Untersuchungen anzuwenden, nochmals überprüft bei

Haselnussöl, roh

$n_D^{40} 1,4620$

Stunden	Jodzahlen nach	
	<i>Wijs</i> (Lös. 2)	<i>Kaufmann</i>
1/4	88,1	87,9
1/2	88,6	88,9
1	88,9	88,8
2	88,9	89,0
4	89,0	88,7
8	89,1	88,8
16	89,1	90,3
24	89,0	90,8



Auch bei diesem untersuchten Haselnussöl werden mit der *Wijs*-Lösung Nr. II (7 g überschüssiges Jod pro Liter) Jodzahlwerte erhalten, die von einer Istündigen Einwirkungszeit an bis zur 24stündigen konstant bleiben. Die grösste Abweichung (1 Stunde und 8 Stunden) beträgt, wie auch beim vorgängig untersuchten Leinöl (4 Stunden und 16 Stunden), 0,2 Jodzahleinheiten und ist somit keinesfalls grösser als der Streuungsfehler der Methode anhin.

Ebenfalls mit den bromometrisch ermittelten Werten (*Kaufmann*) stimmen sie, sowohl beim Leinöl wie beim Haselnussöl, wenn die in der Vorschrift angegebenen Einwirkungszeiten innegehalten werden, überein.

Produkt	Jodzahlen nach			
	<i>Wijs</i> (Lös. II)		<i>Kaufmann</i>	
	2 Stunden	24 Stunden	1/2 Stunde	2 Stunden *)
<i>Leinöl</i> , roh $n_D^{40} 1,4734$	182,8	182,8	—	183,0
<i>Haselnussöl</i> , roh $n_D^{40} 1,4620$	88,9	89,0	88,9	—

*) Einwirkungszeiten

Allerdings enthält diese Jodmonochlorid-Jodlösung Nr. II einen grösseren Jodüberschuss, als er bei Befolgung der in den Handbüchern angegebenen Vorschriften zur Herstellung der *Wijs*-Lösung erhalten wird. Aber gerade dieses grösseren Jodüberschusses wegen scheint dies die gesuchte Halogenlösung zu sein, die, praktisch unabhängig von ihrer Einwirkungsdauer, von einer gewissen Zeit an konstante Jodzahlwerte liefert und auch bei längeren Einwirkungszeiten nicht substituierend wirkt.

Es sei ihre Herstellung, die, wenn sie auch nicht so kochbuchmässig einfach wie die der *Hanus*-Lösung ist, doch von jedem einigermaßen fähigen Laboranten vorgenommen werden kann, beschrieben.

Herstellen einer *Wijs*-Lösung mit ca. 7 g überschüssigem Jod im Liter

20 g käufliches Jodtrichlorid werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 3 Liter einer Mischung von 70 % Eisessig und 30 % Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach erfolgter Lösung werden 25 cm³ davon abbürettiert, mit ca. 100 cm³ dest. Wasser verdünnt und nach Zufügen von 15 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung mit 0,1n-Na₂S₂O₃ unter Zusatz von Stärke nach bekannter Art titriert. Diese Titration ist zweimal auszuführen.

Wenn der Durchschnitt der dazu verbrauchten cm^3 0,1n-Natriumthiosulfatlösung = v , deren Titer = f und das Volumen der angemachten JCl_3 -Lösung = L in cm^3 ist, errechnet sich das zuzusetzende Jod wie folgt:

$$\text{g J} = \frac{L}{25} \cdot v \cdot f \cdot 0,01269$$

Dieses errechnete, fein gepulverte Jod wird zugegeben und zweckmässig unter Benutzung einer Schüttelmaschine in Lösung gebracht. Fehlt eine solche, muss unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen werden, bis sich das Jod vollständig gelöst hat.

Von dieser Lösung ($\text{JCl} + \text{überschüssiges J}$) werden, wie oben, ebenfalls 25 cm^3 abbürettiert und auf die gleiche Art mit 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Es soll jetzt die doppelte Anzahl cm^3 0,1n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden als vor dem Jodzusatz, also ungefähr 2 bis $2,1 \cdot v$.

Die Lösung wird filtriert und kann (sie ist etwas stärker als 0,2 normal), wenn dies gewünscht, durch Verdünnen mit Eisessig und der entsprechenden Menge Tetrachlorkohlenstoff genau auf 0,2n eingestellt werden.

Wir erhielten nach dieser Vorschrift *Wijs*-lösungen von folgender Zusammensetzung (eine Einstellung auf genau 0,2 Normalität fanden wir überflüssig):

Normalität	JCl g/l	Überschüssiges J g/l
0,210 n	12,9	7,3
0,212 n	13,0	7,3
0,207 n	13,3	6,6
0,207 n	13,2	7,0
0,208 n	13,0	7,1
		usf.

Es ist aber bei der Herstellung der *Wijs*-Lösung noch auf folgendes zu achten:

1. Eisessig sowohl wie Tetrachlorkohlenstoff müssen vollkommen frei von oxydierbaren Verunreinigungen sein, was man kontrolliert, indem 1—2 cm^3 mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und ein wenig kaltgesättigter Kaliumbichromatlösung geschüttelt werden. Es darf sich auch nach einiger Zeit keine Grünfärbung zeigen. Ansonst müssen die Produkte, was aber selten der Fall sein wird, entsprechend gereinigt werden.
2. Ist man genötigt, eine solche Reinigung vorzunehmen, wird zu diesem Zwecke der Eisessig (99—100 %) 2 Stunden am Rückflusskühler über 1 % Chromsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und hernach destilliert.

Tetrachlorkohlenstoff muss, wenn eine Destillation über Phosphorpentoxyd allein nicht genügt, mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 30%iger wässriger KOH ausgeschüttelt werden. Nach dem Trocknen über festem Ätzkali wird dann anschliessend über 10 % P_2O_5 unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert.

Die Bestimmung der Jodzahl mittelst dieser Jodmonochlorid-Jodlösung

Methodik

Um einwandfreie Werte zu erhalten, muss bei der Bestimmung der Jodzahl nach *Wijs* das unverbrauchte Halogen ca. 70 % der zugesetzten Menge betragen, d.h. nur ca. 30 % zur Addition benötigt werden. Die Einwaagen sind danach zu richten.

Erwartete Jodzahl	Einwaage in g
0 — 30	1,00 — 0,60
30 — 60	0,60 — 0,30
60 — 80	0,30 — 0,20
80 — 100	0,20 — 0,18
100 — 120	0,18 — 0,16
120 — 140	0,16 — 0,14
140 — 160	0,14 — 0,12
160 — 200	0,12 — 0,10

Das in einem Mikrobechergläschen eingewogene Öl oder Fett wird in eine 500-cm³-Glasstopfenflasche gebracht und in 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff vollkommen gelöst. Aus einer Bürette werden auf das genaueste 25 cm³ der Jodmonochlorid-Jodlösung zufließen gelassen und sorgfältig durchgemischt. Nach 2stündigem Stehen im Dunkeln kann nach Zufügen von 15 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung und ca. 100 cm³ dest. Wasser das unverbrauchte Halogen mit 0,1n-Natriumthiosulfatlösung unter Benutzung von Stärke auf bekannte Art zurücktitriert werden, wobei es, wie folgende Untersuchungsreihen ausnahmslos bestätigen, auf die resultierende Jodzahl keinen Einfluss hat, wenn unter Umständen mit dieser Rücktitration 24 Stunden (über Nacht!) gewartet wird.

Die Berechnung der Jodzahl erfolgt auf die bekannte Weise.

In diesem Zusammenhange sei noch die Zubereitung einer äusserst haltbaren

Stärkelösung

beschrieben, wie sie aus dem Bändchen Nr. 58 der Sammlung Göschen entnommen wurde:

20 g wasserlösliche Stärke reibt man mit etwas destilliertem Wasser an und kocht mit weiteren 2 Litern Wasser einmal auf. Vor dem Kochen werden 0,2 g Quecksilberjodid (HgJ₂) zugegeben. Nach dem Aufkochen kühlt man rasch ab und filtriert. Das in geringen Mengen gelöst bleibende Quecksilberjodid hat auf das Resultat der Titration keinen Einfluss. Ebensowenig das sich später ausscheidende.

Wir können dies in allen Teilen bestätigen.

Öl oder Fett	Ermittelte Jodzahl bei Benützung	
	normaler Stärkelösung	HgJ ₂ -Stärkelösung
Erdnussöl, hydr. 30°	74,7	74,7
Erdnussöl, hydr. 45°	52,3	52,4
Schweinefett	70,9	70,9
Palmkernöl	16,9	16,9
Rapsöl, hydr. 30°	72,6	72,6
		u. a.

Bestimmungen

Bei einigermaßen exaktem Arbeiten liefert die vorstehend beschriebene, etwas abgeänderte *Wijs*-Methode ausserordentlich gut übereinstimmende Jodzahlwerte. Die Streuung bei 160 Doppelbestimmungen, die im Laufe dieser Arbeit ausgeführt wurden, betrug

bei 74 Bestimmungen	0,0 Jodzahleinheiten
bei 72 Bestimmungen	0,1 Jodzahleinheiten
bei 14 Bestimmungen	0,2 Jodzahleinheiten

Streuungen bei Doppel- oder Reproduktionsbestimmungen von über 0,2 Jodzahleinheiten wurden bei dieser Methode von uns nie beobachtet.

Die nach vorstehendem, modifiziertem *Wijs*-Verfahren ermittelten Jodzahlen im Vergleich zu den Kaufmann- und Hanuswerten

Es wurden nun von einigen Ölen, Fetten und Fettsäuren bei den bekannten, von uns herangezogenen Einwirkungszeiten die Jodzahlen bestimmt, und zwar:

1. nach dem vorstehenden, etwas abgeänderten *Wijs*-Verfahren,
2. nach dem bromometrischen Verfahren von *Kaufmann*,
3. nach der Methode *Hanus*.

Zur Untersuchung gelangten:

$n_D 40^\circ$

Ole

1. Leinöl, roh (Muster I)	1,4743
2. Leinöl, roh (Muster II)	1,4734
3. Baumnussöl, roh	1,4688
4. Sonnenblumenöl, raffiniert	1,4677
5. Sojaöl, raffiniert	1,4675
6. Sesamöl, raffiniert	1,4659
7. Rapsöl, raffiniert	1,4650
8. Erdnussöl, raffiniert	1,4632

<i>Fette und Trane</i>	1. Erdnussöl, hydr. 32°, raffiniert	1,4605
	2. Erdnussöl, hydr. 48°, raffiniert	—
	3. Kakaobutter, roh	1,4573
	4. Walratöl, roh	1,4569
	5. Siedebutter	1,4550
	6. Nierenfett, raffiniert (hiesiges Rinderfett)	—

<i>Fettsäuren</i>	1. Linolsäure (Präparat «Judex»)	1,4639
	2. Ölsäure Ph.H.V.	1,4531
	3. Isoölsäuren (Präparat Astra)	1,4512

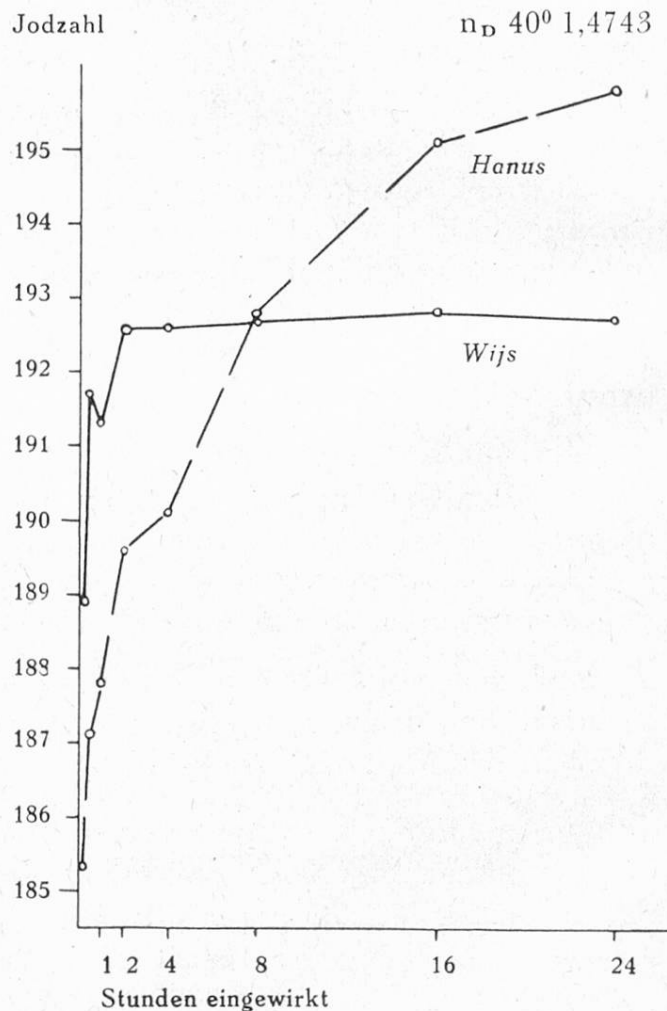
Leinöl, roh

(Muster I)

Leinsamen unbekannter Provenienz wurden gemahlen, im Laboratorium bei 40° gepresst und das Rohöl über etwas Hyflocel filtriert.

Stunden	Jodzahlen nach		
	<i>Wijs</i>	<i>Kaufmann</i> *	<i>Hanus</i>
1/4	188,9	189,7	185,3
1/2	191,7	192,9	187,1
1	191,3	192,7	187,8
2	192,6	192,6	189,6
4	192,6	192,9	190,1
8	192,7	—	192,8
16	192,8	—	195,1
24	192,7	194,9	195,8

* In den Kurvenbildern sind übersichtshalber die *Kaufmann*werte nicht eingetragen.

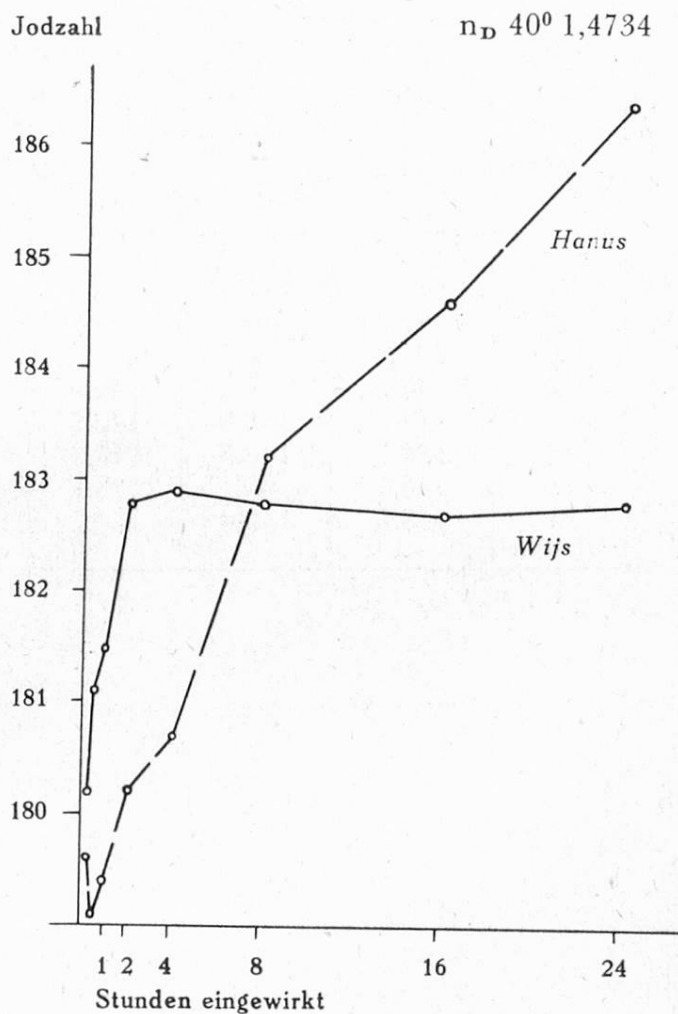


Leinöl, roh

(Muster II)

Leinsamen ebenfalls unbekannter, aber höchstwahrscheinlich südlicherer Provenienz, als vorstehendes Muster, gemahlen und bei 40° im Laboratorium gepresst. Das Rohöl wurde über etwas Hyflocel filtriert.

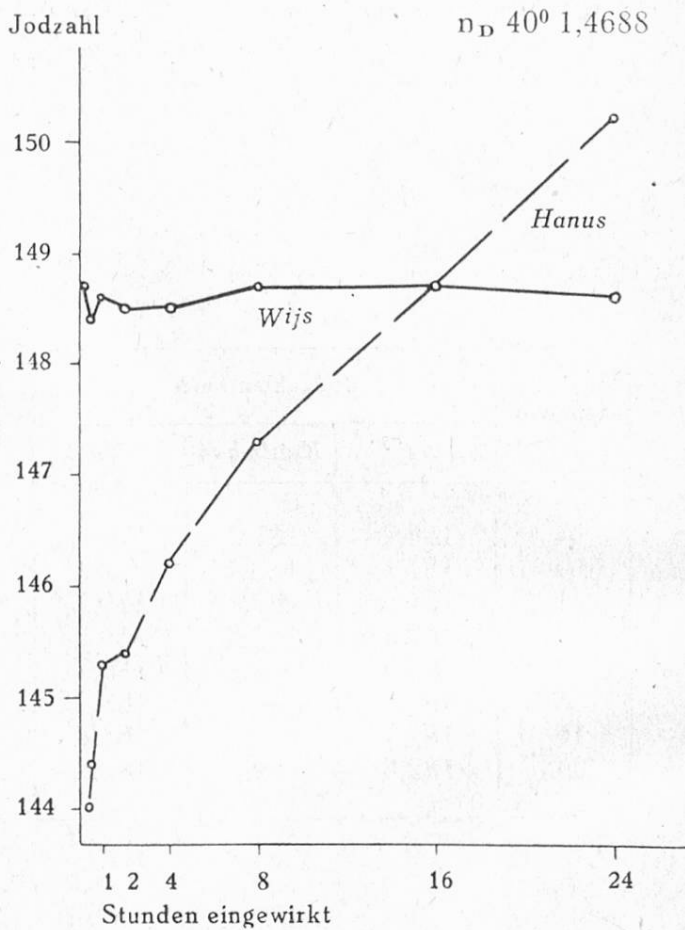
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	180,2	181,2	179,6
1/2	181,1	182,4	179,1
1	181,5	182,8	179,4
2	182,8	183,0	180,2
4	182,9	182,8	180,7
8	182,8	—	183,2
16	182,7	—	184,6
24	182,8	184,7	186,4



Baumnussöl, roh

Hiesige Baumnüsse wurden gemahlen, bei 40° im Laboratorium gepresst und das Rohöl über etwas Hyflocler filtriert.

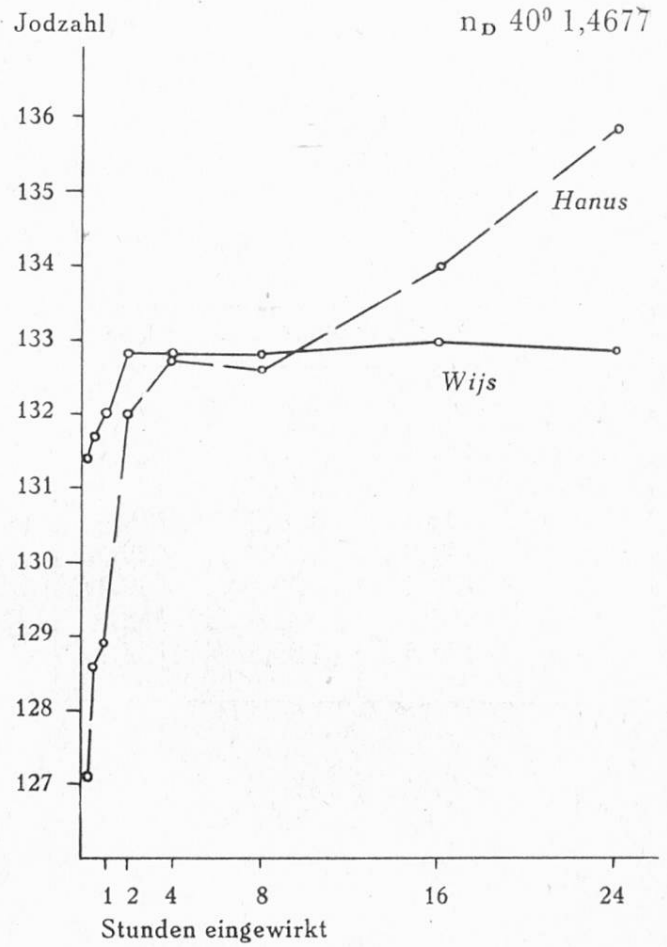
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	148,7	147,8	144,4
1/2	148,4	—	144,0
1	148,6	—	145,3
2	148,5	148,5	145,4
4	148,5	148,0	146,2
8	148,7	148,3	147,3
16	148,7	—	148,7
24	148,6	150,4	150,2



Sonnenblumenöl, raffiniert

Sonnenblumenöl, sog. Halbraffinat, d.h. entsäuert, aber nicht gedämpft, aus Betrieb

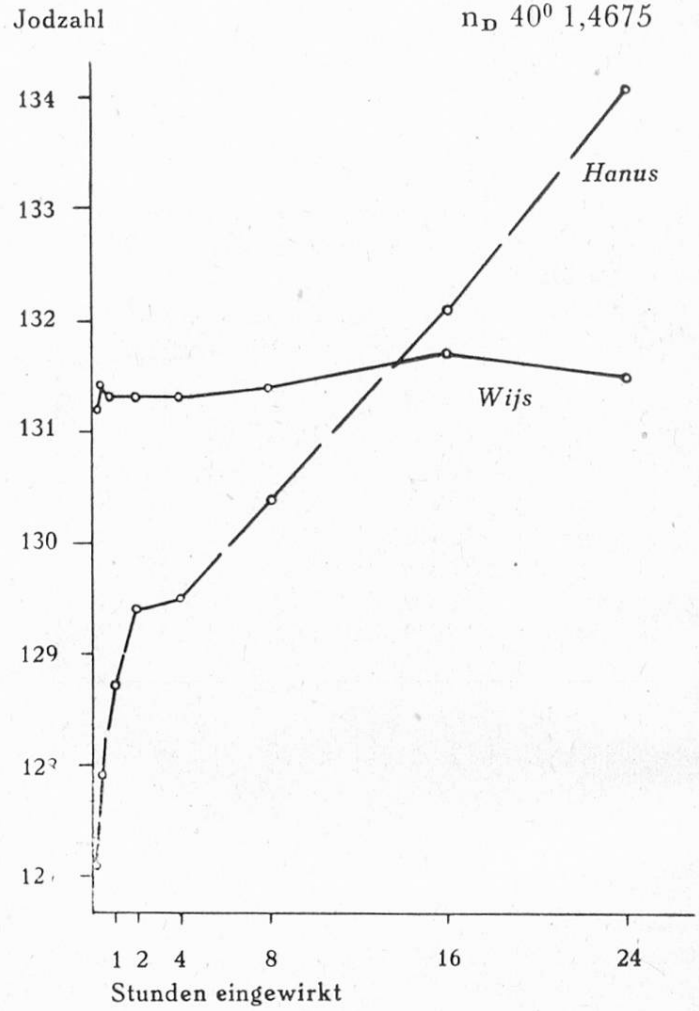
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	131,4	126,7	127,1
1/2	131,7	127,7	128,6
1	132,0	—	128,9
2	132,8	128,5	132,0
4	132,8	129,4	132,7
8	132,8	—	132,6
16	133,0	130,9	134,0
24	132,9	132,2	135,9



Sojaöl, raffiniert

Sojaöl, entsäuert, aber nicht gedämpft, aus Betrieb

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	131,2	129,5	127,1
1/2	131,4	—	127,9
1	131,3	129,7	128,7
2	131,3	129,7	129,4
4	131,3	130,3	129,5
8	131,4	130,4	130,4
16	131,7	132,0	132,1
24	131,5	133,3	134,1

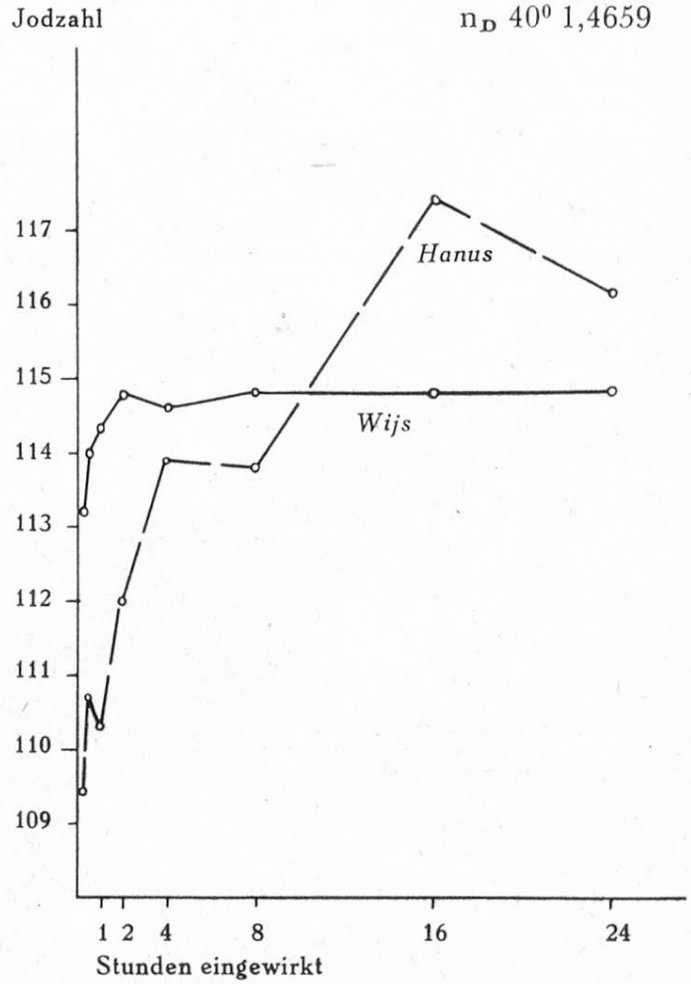


Sesamöl, raffiniert

Sesamöl, raffiniert und gedämpft, aus Betrieb

$n_D^{40} 1,4659$

Stunden	Jodzahlen nach		
	<i>Wijs</i>	<i>Kaufmann</i>	<i>Hanus</i>
1/4	113,2	110,4	109,4
1/2	114,0	111,4	110,7
1	114,3	—	110,3
2	114,8	111,5	112,0
4	114,6	112,0	113,9
8	114,8	115,1	113,8
16	114,8	116,3	117,4
24	114,8	—	116,1

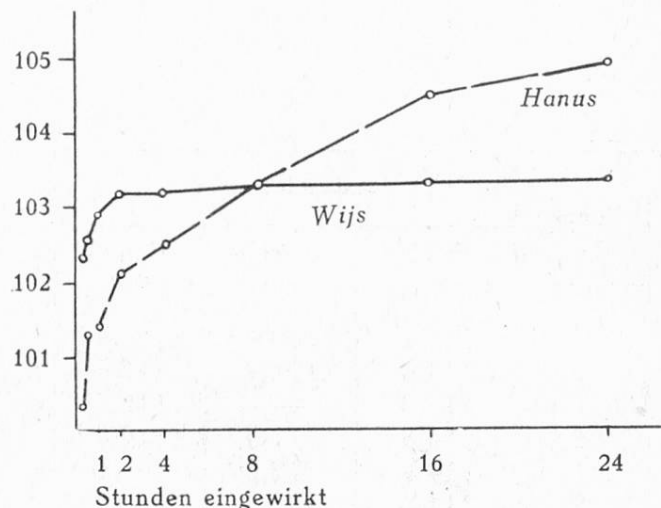


Rapsöl, raffiniert

Rapsöl, aus inländischem Raps, raffiniert und gedämpft, aus Betrieb

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	102,3	100,9	100,3
1/2	102,5	—	101,3
1	102,9	101,2	101,4
2	103,2	102,0	102,1
4	103,2	102,6	102,5
8	103,3	102,7	103,3
16	103,3	104,0	104,5
24	103,3	105,2	104,9

Jodzahl $n_D 40^\circ 1,4650$

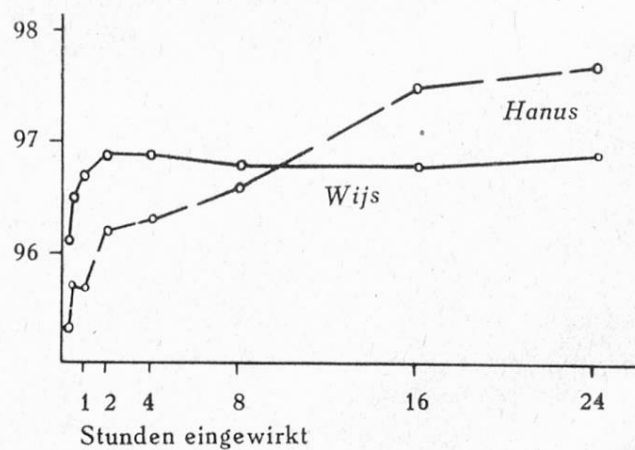


Erdnussöl, raffiniert

Erdnussöl, raffiniert und gedämpft, aus Betrieb

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	96,1	—	95,3
1/2	96,5	96,0	95,7
1	96,7	96,3	95,7
2	96,9	96,8	96,2
4	96,9	96,2	96,3
8	96,8	—	96,6
16	96,8	96,0	97,5
24	96,9	—	97,7

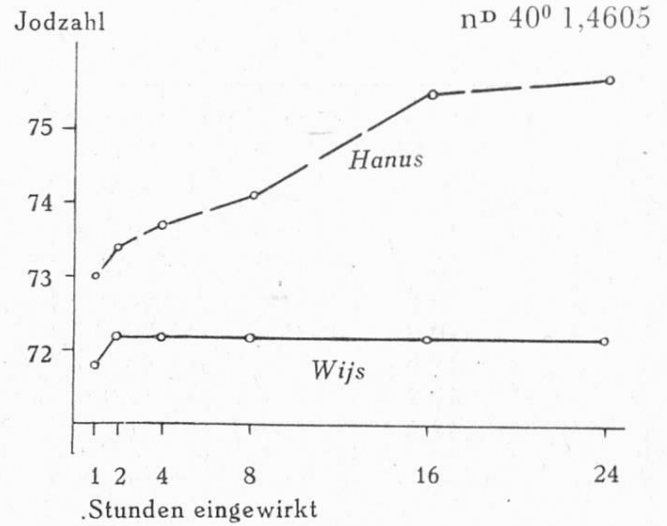
Jodzahl $n_D 40^\circ 1,4632$



Erdnussöl, hydriert 32°

Vorraffiniertes Erdnussöl hydriert und nachraffiniert, aber nicht gedämpft

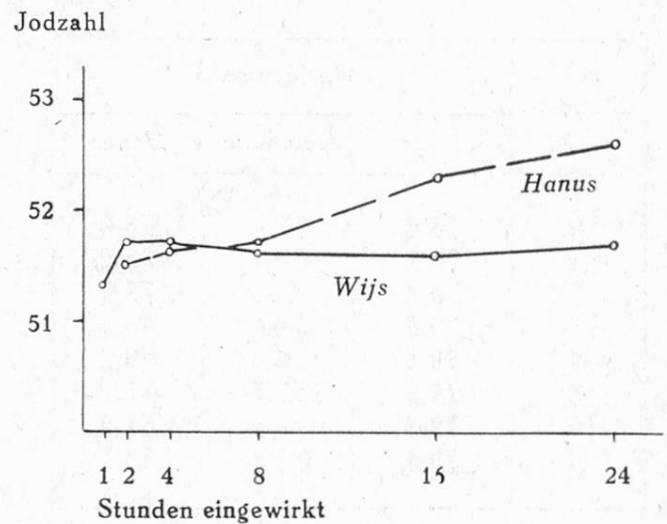
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	71,4 *)	71,4	71,5 *)
1/2	71,6 *)	71,5	71,8 *)
1	71,8	71,6	73,0
2	72,2	72,3	73,4
4	72,2	72,3	73,7
8	72,2	72,1	74,1
16	72,2	74,5	75,5
24	72,2	76,6	75,7



Erdnussöl, hydriert 48°

Vorraffiniertes Erdnussöl, hydriert, nachraffiniert und gedämpft

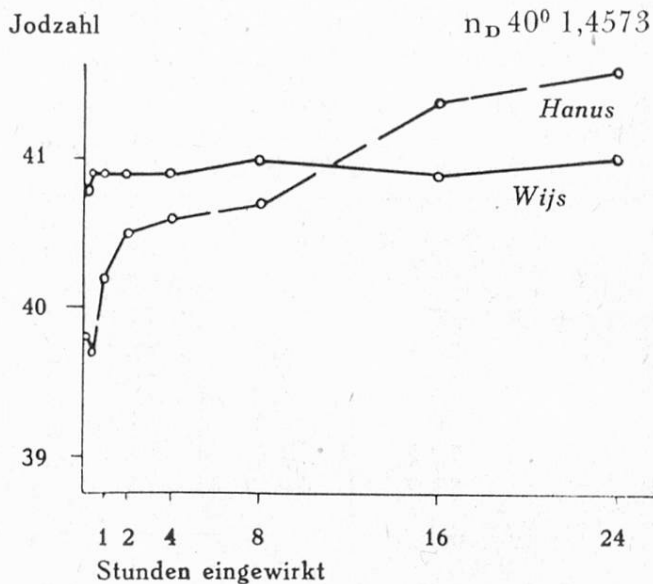
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	50,9 *)	—	51,2 *)
1/2	51,1 *)	50,6	51,3 *)
1	51,3	—	51,4 *)
2	51,7	51,8	51,5
4	51,7	51,9	51,6
8	51,6	—	51,7
16	51,6	51,1	52,3
24	51,7	—	52,6



*) Diese Werte sind übersichtshalber im Kurvenbild nicht eingezeichnet.

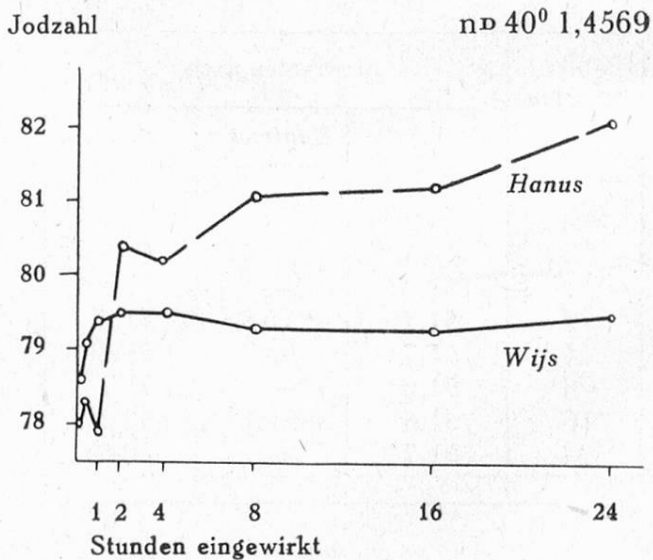
Kakaobutter, roh

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	40,8	39,6	39,8
1/2	40,9	40,0	39,7
1	40,9	40,7	40,2
2	40,9	—	40,5
4	40,9	40,4	40,6
8	41,0	—	40,7
16	40,9	—	41,4
24	41,0	40,6	41,6



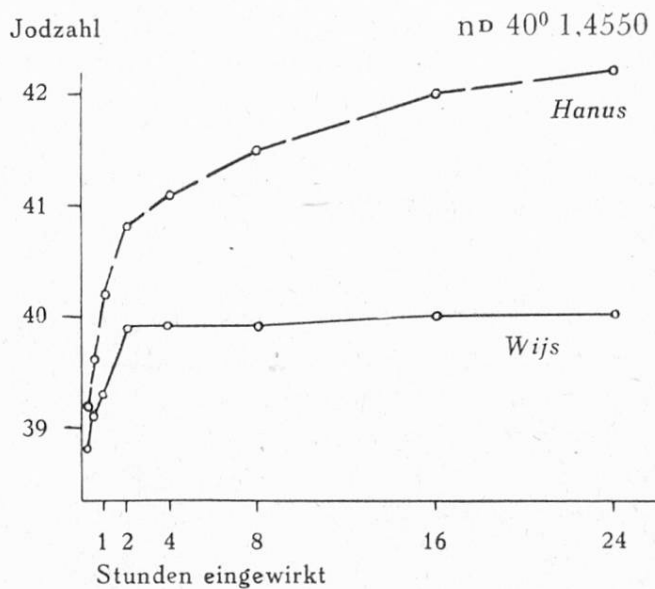
Walratöl, roh
(wird zu den Tranen gerechnet)

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	78,6	77,4	78,0
1/2	79,1	79,1	78,2
1	79,4	—	77,9
2	79,5	79,3	80,4
4	79,5	79,6	80,2
8	79,3	79,7	81,1
16	79,3	—	81,2
24	79,5	81,3	82,1



Siedebutter, roh

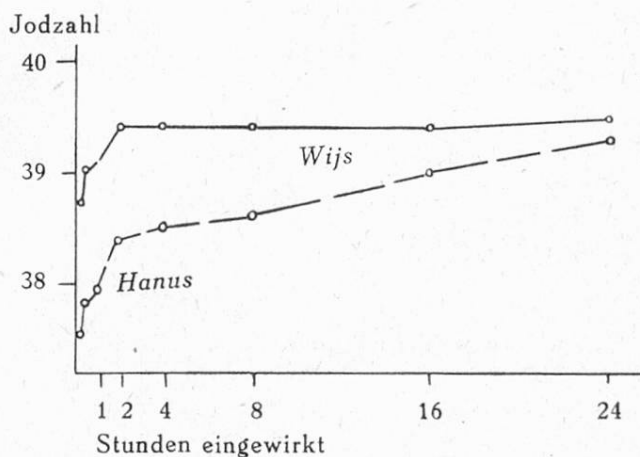
Stunden	Jodzahlen nach		
	<i>Wijs</i>	<i>Kaufmann</i>	<i>Hanus</i>
1/4	38,8	39,2	39,2
1/2	39,1	39,3	39,6
1	39,3	39,3	40,2
2	39,9	39,8	40,8
4	39,9	40,1	41,1
8	39,9	40,1	41,5
16	40,0	40,7	42,0
24	40,0	41,7	42,2



Nierenfett, raffiniert

Nierenfett ausgeschmolzen, entsäuert, aber nicht gedämpft

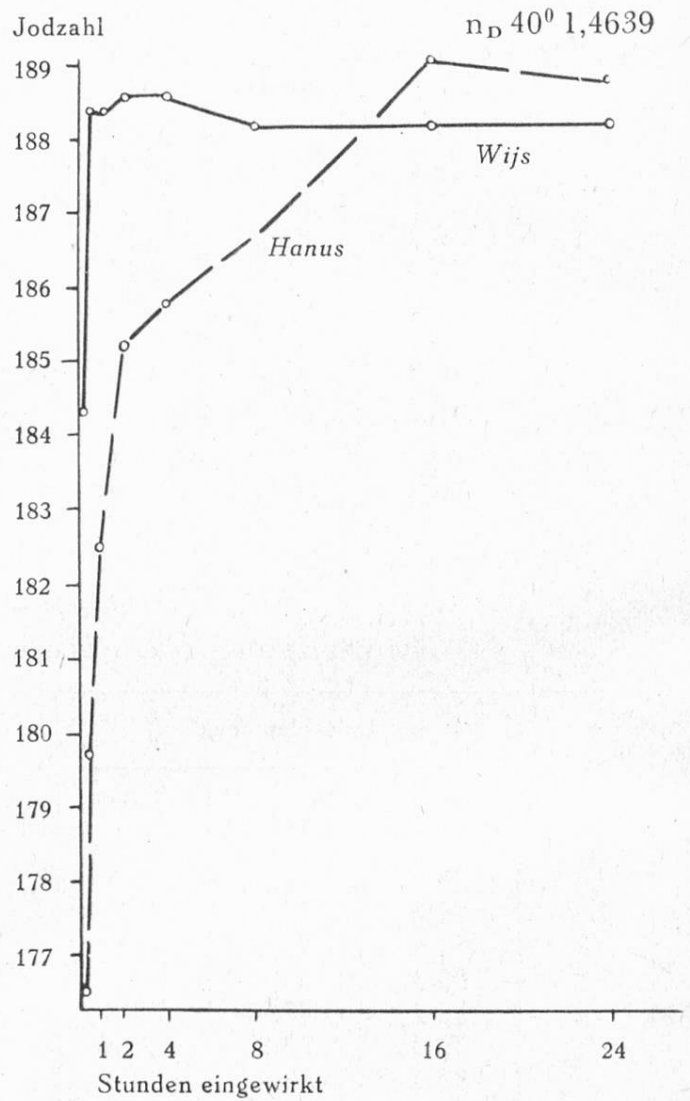
Stunden	Jodzahlen nach		
	<i>Wijs</i>	<i>Kaufmann</i>	<i>Hanus</i>
1/4	38,7	37,4	37,5
1/2	39,0	—	37,8
1	39,1	37,4	37,9
2	39,4	37,8	38,4
4	39,4	37,9	38,5
8	39,4	38,2	38,6
16	39,4	38,2	39,0
24	39,5	38,6	39,3



Linolsäure

Käufliches Präparat der Judex Chemicals Sudbury, Middlesex. Enthält (RhZ: 121,5) noch wesentliche Mengen Linolensäure und ebenfalls noch feste, gesättigte Säuren.

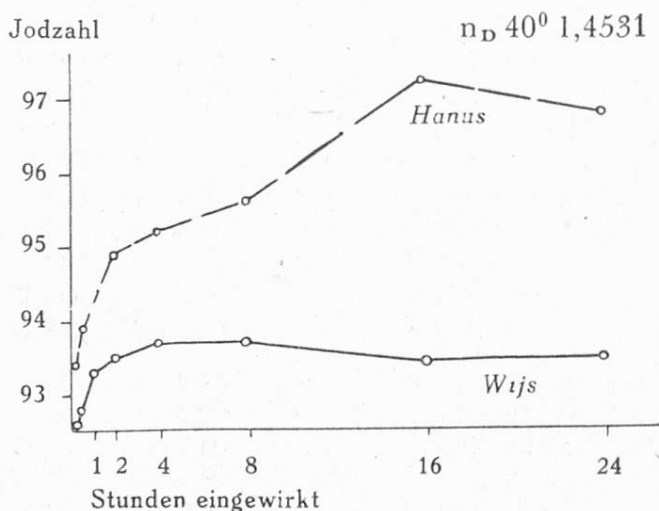
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	184,3	185,3	176,5
1/2	188,4	—	179,7
1	188,4	—	182,5
2	188,6	188,0	185,2
4	188,6	188,4	185,8
8	188,2	188,6	186,7
16	188,2	190,7	189,1
24	188,2	—	188,8



Ölsäure, rein, Ph.H.U.

Ölsäure, rein Ph.H.V., bezogen von Siegfried, Zofingen. Enthält nach unserer Analyse 77 % 9—10 Ölsäure, 14 % Linolsäure und 9 % feste gesättigte Fettsäuren.

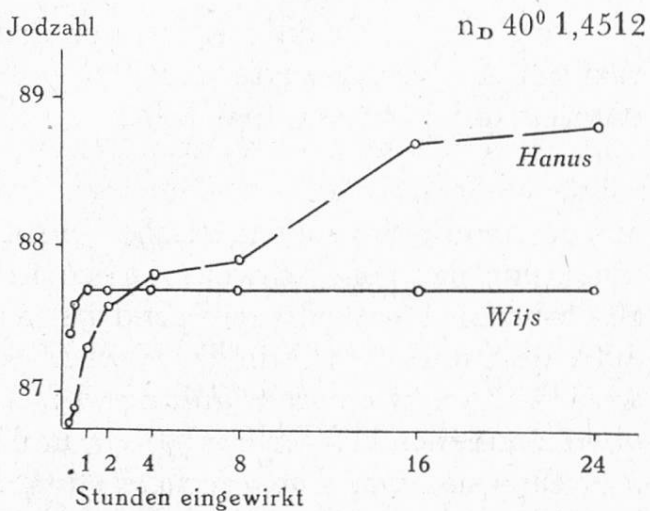
Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	92,6	92,5	93,4
1/2	92,8	92,3	93,9
1	93,3	93,3	94,2
2	93,5	93,2	94,9
4	93,7	93,3	95,2
8	93,7	93,4	95,6
16	93,4	95,0	97,2
24	93,4	95,3	96,7



Isoölsäuren

Von uns aus einem stark isomerisierten Fett über die Bleisalze hergestellt. Enthält noch ca. 2,5 % gesättigte feste Fettsäuren.

Stunden	Jodzahlen nach		
	Wijs	Kaufmann	Hanus
1/4	87,4	86,5	86,8
1/2	87,6	87,1	86,9
1	87,7	—	87,3
2	87,7	87,5	87,6
4	87,7	87,4	87,8
8	87,7	87,5	87,9
16	87,7	89,2	88,7
24	87,7	—	88,8



Übersicht und Diskussion

Produkt	Jodzahlen nach					
	<i>Wijs</i>		<i>Kaufmann</i>		<i>Hanus</i>	
Einwirkungszeiten:	2 Std.	24 Std.	30 Min.	2 Std.	15 Min.	1 Std.
Leinöl, I	192,6	192,6	—	192,6	185,3	187,8
Leinöl, II	182,8	182,8	—	183,0	179,6	179,4
Baumnussöl	148,5	148,6	—	148,5	144,0	145,3
Sonnenblumenöl	132,8	132,9	—	128,5	127,1	128,9
Sojaöl	131,3	131,5	—	129,4	127,1	128,7
Sesamöl	114,8	114,8	—	111,5	109,4	110,3
Rapsöl	103,2	103,3	—	102,0	100,3	101,4
Erdnussöl	96,9	96,9	96,0	96,8	95,3	95,7
Haselnussöl	88,9	89,0	88,9	89,0	88,2	88,4
Erdnussfett 32°	72,2	72,2	71,5	72,3	71,5	73,0
Erdnussfett 48°	51,7	51,7	50,6	51,8	51,2	51,4
Kakaobutter	40,9	41,0	40,0	—	39,8	40,2
Walrat	79,5	79,5	79,1	79,3	78,0	77,9
Siedebutter	39,9	40,0	39,3	39,8	39,2	40,2
Nierenfett	39,4	39,5	—	37,8	37,5	37,9
Linolsäure	188,6	188,2	—	188,0	176,5	182,5
Ölsäure	93,5	93,4	—	93,2	93,4	94,2
Isoölsäuren	87,7	87,7	87,1	87,5	86,8	87,3

Vergleichen wir die mittelst den drei herangezogenen Bestimmungsmethoden ermittelten Jodzahlwerte der hier untersuchten 18 Öle, Fette und Fettsäuren untereinander, ist klar ersichtlich, dass das Verfahren

Hanus

ausserordentlich problematische Jodzahlgrössen liefert. Schon bei einer Verlängerung der vom Schweizerischen Lebensmittelbuch IV und der Ph.H.V vorgeschriebenen und als genügend betrachteten Einwirkungszeit von 15 Minuten auf eine Stunde, wie es in der Neubearbeitung der DGF-Methoden vorgeschlagen wird, werden, wie bereits anfangs dieser Arbeit erwähnt, in den wenigsten Fällen übereinstimmende Werte erhalten, und bei ausgedehnterer Einwirkungsdauer ist die schon von *van Loon* gerügte starke Substitution der *Hanus*'schen Jodmonobromidlösung nicht zu übersehen.

Diese offensichtliche und wesentliche Substitution durch einen Jodüberschuss der JBr-Lösung, ähnlich, wie bei dem beschriebenen modifizierten *Wijs*verfahren, zu verhindern oder wenigstens einzudämmen, gelang nicht.

*Jodzahlen mit verschiedenen Jodmonobromidlösungen
von Leinöl, roh*

Stunden	Jodmonobromidlösungen		
	normal nach Schweiz. Lebensmittelbuch	3 g J/l im Überschuss	6 g J/l im Überschuss
1/4	185,4	183,7	183,2
1/2	—	186,9	186,6
1	187,8	—	—
2	189,6	—	—
4	190,1	—	—
8	192,8	192,3	191,8
16	195,2	194,0	193,0
24	195,8	195,7	195,0

Die Übereinstimmung der *Hanus*werte mit den nach dem
bromometrischen Verfahren nach Kaufmann

ermittelten Jodzahlen ist ebenfalls nicht befriedigend.

Die 15minutigen, teilweise sogar die einstündigen *Hanus*werte sind gegenüber den bromometrisch gefundenen in fast allen Fällen zu nieder. Wie schon bereits angeführt, scheint uns, trotz allen gegenteiligen Versicherungen in den diesbezüglichen Handbüchern, die Einwirkungsdauer der *Hanus*lösung mit 15 Minuten (in vielen Fällen sogar mit einer Stunde und mehr!) für eine quantitative Anlagerung des Halogens an die vorhandenen Doppelbindungen ungenügend und zu kurz bemessen.

Auch das Verfahren nach *Kaufmann* zeigt aber, wenn die Lösung des Broms in Natriumbromid-Methanol wesentlich längere Zeit, als vorgeschrieben, einwirken gelassen wird, eine deutliche Substitution. Im Gegensatz zu unserer modifizierten

Wijsmethode.

Diese Methode lieferte bei den hier untersuchten Produkten in allen Fällen und ohne Ausnahme von einer zweistündigen Einwirkungsdauer der Jodmonochlorid-Jodlösung an bis zu einer solchen von 24 Stunden konstant bleibende Werte. Es zeigt sich bei dieser Methode in der Halogenaufnahme ein deutlicher und nicht zu übersehender Halt, und es macht allen Anschein, dass es uns gelungen ist, bei diesem Verfahren die Substitution auszuschalten.

Damit ist *eine* Anforderung, die wir an eine zweckmässige Jodzahlbestimmungsmethode stellen, erfüllt: Unabhängigkeit der resultierenden Jodzahlwerte von der Einwirkungsdauer der Halogenlösung während eines längeren Zeitintervalls!

Die von *Kaufmann* (1935) I gemachte Beobachtung, dass die nach *Wijs* gefundenen Jodzahlwerte nach längerer Versuchsdauer erheblich ansteigen, wird hier mit unserer ca. 7 g überschüssiges Jod im Liter enthaltenden *Wijs*-Lösung widerlegt.

Im Gegensatz zu den *Hanus*-Werten stimmen die mit dieser Lösung gefundenen Jodzahlen in nahezu allen Fällen mit den bromometrisch nach *Kaufmann* gefundenen sehr gut überein.

Nur 5 der hier untersuchten Öle (Fette) zeigen diesbezüglich eine Diskrepanz, die allerdings wesentlich grösser ist als normalerweise der Streuungsfehler der benutzten Methoden. Es sind dies:

1. Sonnenblumenöl, raffiniert, nicht gedämpft
2. Sojaöl, raffiniert, nicht gedämpft
3. Sesamöl, raffiniert und gedämpft
4. Rapsöl, raffiniert und gedämpft
5. Nierenfett, raffiniert, nicht gedämpft

Da wir mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass bei Anwendung unserer modifizierten *Wijs*-Lösung eine Substitution des Halogens nicht stattfindet und es sich zudem bei den fraglichen Produkten um raffinierte Qualitäten mit einem verschwindend geringen Gehalt an Unverseifbarem handelt, das keinesfalls die Jodzahlbestimmung beeinflusst, glauben wir, dass der Grund dieser Unstimmigkeit im bromometrischen Verfahren, d.h. in der dazu verwendeten Bromlösung zu suchen ist. In der Form, wie es hier als Brom-Natriumbromid-Methanollösung in Anwendung kommt, ist es, wie *Kaufmann* in den schon zitierten Studien S. 23 schreibt, in seiner Aktivität herabgesetzt und wird als «gemässigt» angesprochen. Diese Herabsetzung der «Aktivität» des Broms kann sich unserer Ansicht nach ähnlich auswirken, wie es ebenfalls *Kaufmann* unter der Bestimmung der partiellen Jodzahl mittelst einer Brom-Jod-Natriumbromid-Methanollösung (Seite 41) beschreibt. Auch bei der bromometrischen Bestimmung der Jodzahl kann sich eventuell ein Unterschied der Bromaufnahme zwischen den einzelnen Glyceriden bemerkbar machen, in dem Sinne, dass sich die Doppelbindungen des Ölsäurerestes in einem Triolein oder Oleodilinolein usw. gegenüber der Bromaddition anders verhalten als z.B. in einem Oleo-dipalmitin oder -stearin usw., während bei Verwendung der beschriebenen Jodmonochlorid-Jodlösung die Konfiguration der Glyceride, im Gegensatz zu der Lage der Doppelbindung im ungesättigten Fettsäurerest, auf die Halogenaufnahme wohl ohne Einfluss bleibt. Das könnte der Grund dieser wenigen, hier beobachteten Unterschiede sein.

Um diese Frage zu klären, um überhaupt zu überprüfen, ob die mittelst der hier beschriebenen, von uns etwas abgeänderten *Wijs*-Methode gefundenen Jodzahlen wirklich absolute, nur den im untersuchten Öl (Fett oder Fettsäure) vorhandenen Doppelbindungen entsprechende Werte darstellen, zogen wir die Bestimmung der Hydrierjodzahl heran.

Die Bestimmung der Hydrierjodzahl

Wie wir schon eingangs dieses Berichtes erwähnten, ist ebenfalls die Hydrierjodzahl ein Mass für den Gehalt einer Substanz an ungesättigten Bindungen, und sie dient in der Öl- und Fettanalyse hauptsächlich zur Bestimmung jener ungesättigten Fettsäuren oder Derivate, bei welchen infolge sterischer Hinderungen, wie konjugierte Stellung, dreifache Bindung, der Carboxylgruppe benachbarte Stellung der Doppelbindung usw., die Halogenadditionsmethoden versagen. Auch die Konfiguration der Glyceride, d.h. die Lage des oder der ungesättigten Fettsäurereste im Glyceridmolekül, ist bei der Bestimmung der Hydrierjodzahl vollkommen ohne Einfluss.

Methodik

Das Prinzip der Methode beruht auf der volumetrischen Messung des bei der totalen Hydrierung der aliphatischen, ungesättigten Doppelbindungen der betreffenden Substanz verbrauchten Wasserstoffes, und die Hydrierjodzahl (HJZ) gibt an, wieviel Teile Wasserstoff, berechnet auf die äquivalente Menge Jod von 100 Teilen des untersuchten Produktes (Öl, Fett oder Fettsäure) dabei gebunden werden.

Auf die Einzelheiten der Bestimmung und der dazu nötigen Apparatur können wir hier nicht näher eingehen. Wir verweisen diesbezüglich auf:

1. Kaufmann und Baltes (1937)
2. Baltes (1953)
3. Bömer (1939) II.

Kurz erwähnt sei nur, dass wir für die Hydrierungen Palladiumkatalysator verwendeten, einerseits auf BaSO₄, andererseits auf feinstgepulvertem Kieselsäuregel.

Die Berechnung der Hydrierjodzahl aus dem jeweiligen Wasserstoffverbrauch erfolgt:

wenn	B _A	Barometerstand Anfang Hydrierung
	B _E	Barometerstand Ende Hydrierung
	t _A	Temperatur Anfang Hydrierung
	t _E	Temperatur Ende Hydrierung
	E	Einwaage in g
	V _A	Volumen des H ₂ Anfang Hydrierung
	V _E	Volumen des H ₂ Ende Hydrierung

sind die reduzierten Volumen H₂:

$$V_{A0} = \frac{V_A \cdot B_A}{(1 + 0,00366 \cdot t_A) \cdot 760}$$

$$V_{E0} = \frac{V_E \cdot B_E}{(1 + 0,00366 \cdot t_E) \cdot 760}$$

und die *Hydrierjodzahl*

$$\text{HJZ} = \frac{0,01132 \cdot (V_{A0} - V_{E0}) \cdot 100}{E}$$

Sind die Aussenbedingungen am Anfang und Schluss der Hydrierung gleich,
also

$$B_A = B_E = B$$

$$t_A = t_E = t$$

kann die abgelesene Menge des zur Hydrierung verbrauchten Wasserstoffes als
 cm^3H_2

an Stelle von $V_A - V_E$ eingesetzt werden, und es ist dann:

$$\text{HJZ} = \frac{1,132 \cdot \text{cm}^3\text{H}_2 \cdot B}{(1 + 0,00366 \cdot t) \cdot 760 \cdot E}$$

Der Barometerstand wird korrigiert. Das Volumen des Wägeröhrchens kann vernachlässigt werden.

Bestimmungen

Von uns wurden (im Doppel) die Hydrierjodzahlen folgender Öle bestimmt:

1. Leinöl, roh, mit $n_D 40^\circ 1,4734$
2. Baumnussöl, roh
3. Sonnenblumenöl, nur raffiniert
4. Sesamöl, raffiniert und gedämpft
5. Rapsöl, raffiniert und gedämpft
6. Linolsäure «Judex»

Die beiden Bestimmungen der Hydrierjodzahl von

Sesamöl

seien hier mit ausführlichen Daten und Berechnung angeführt:

<i>Bestimmung 1</i>	B_A	706 mm	t_A	19,0°
	B_E	706 mm	t_E	19,0°
	Einwaage	0,0345 g		
	cm^3H_2	4,02		

Die Hydrierjodzahl errechnet sich somit zu:

$$\begin{aligned}\text{HJZ} &= \frac{1,132 \cdot 4,02 \cdot 706}{(1 + 0,00366 \cdot 19,0) \cdot 760 \cdot 0,0345} \\ &= \underline{\underline{114,6}}\end{aligned}$$

Bestimmung 2 B_A 703 mm t_A 18,0°
 B_E 703 mm t_E 18,0°
 Einwaage 0,0326 g
 cm^3H_2 3,82

$$\text{HJZ} = \frac{1,132 \cdot 3,82 \cdot 703}{(1 + 0,00366 \cdot 18,0) \cdot 760 \cdot 0,0326}$$

$$= \underline{115,1}$$

Mit den Bestimmungen der anderen Öle ergab sich folgendes Bild:

Hydrierjodzahlen

Produkt	Wert		
Leinöl	182,6	183,1	182,2
Baumnussöl		148,0	148,5
Sonnenblumenöl		131,9	132,6
Sesamöl		114,6	115,1
Rapsöl		102,9	103,4
Linolsäure		187,8	188,4

Bei der Bestimmung der Hydrierjodzahl muss naturgemäss auch bei sorgfältigstem Arbeiten (was zudem unerlässlich ist!) eine grössere Fehlergrenze bei Doppel- und Reproduktionsbestimmungen in Kauf genommen werden als bei den vorgängig beschriebenen Halogenadditionsmethoden. Diese Streuung ist aber keinesfalls so hoch, dass der Vergleich der HJZ mit den mittelst der *Wijs*- und *Kaufmann*methode (auch *Hanus*) gefundenen Jodzahlwerten nicht überzeugend und klar wirkte.

Die Übereinstimmung der nach unserem Wijs- und dem Kaufmann'schen Verfahren ermittelten Jodzahlwerte mit der Hydrierjodzahl

Produkt	HJZ	JZ nach <i>Wijs</i> *)	JZ nach <i>Kaufmann</i> *)
Linolsäure	187,8 188,4	188,6	188,0
Leinöl	182,6 183,1 182,2	182,8	183,0
Baumnussöl	148,0 148,5	148,5	148,5
Sonnenblumenöl	131,9 132,6	132,8	128,5
Sesamöl	114,6 115,1	114,8	111,5
Rapsöl	102,9 103,4	103,2	102,0

*) Einwirkungszeit der Halogenlösungen: 2 Stunden

Wie ersichtlich, stimmen die nach dem modifizierten *Wijs*-Verfahren gefundenen Jodzahlen in allen von uns untersuchten Fällen mit den jeweils ermittelten Hydrierjodzahlen gut überein.

Da allgemein bei der *Wijs*-Lösung, insbesondere bei der von uns verwendeten mit ungefähr 7 g überschüssigem Jod im Liter, eine Substitution auch bei längerer Einwirkungszeit nicht zu befürchten ist, war dies naheliegend. Auch anderweitig ist die Übereinstimmung der Jodzahl nach *Wijs* mit der HJZ bestätigt worden, so von *Pack* und Mitarbeitern (1952). Und zwar bei:

Produkt	JZ nach <i>Wijs</i>	HJZ
Methylinoleat (70 %)	120,8	121,1
Methylinoleat (96 %)	166,5	166,9
Erdnussöl-Methylester	92,0	93,1

Damit erfüllt unsere modifizierte *Wijs*-Methode auch die *zweite* Anforderung, die wir an ein Jodzahlbestimmungsverfahren stellten: Sie liefert absolute Werte.

In Fällen, wo es wünschenswert erscheint, in kürzerer Zeit, als den vorgeschriebenen 2 Stunden, eine Jodzahlbestimmung durchzuführen, kann durch Zusatz von Quecksilberacetat, wie bekannt, die Addition des Halogens katalytisch beschleunigt werden.

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung der Jodzahl nach Wijs

(siehe die schon anfänglich zitierten Fette und Seifen, *Neto* [1952])

Methodik

Die Bestimmung erfolgt mit gleicher Jodmonochlorid-Jodlösung auf die gleiche Art wie bei dem beschriebenen, modifizierten *Wijs*-Verfahren, einzig mit dem Unterschied, dass unverzüglich nach dem Zufließenlassen der Halogenlösung 10 cm³ einer 2,5%igen Lösung (nicht 25%igen, wie in «Fette und Seifen» angeführt, Druckfehler!) von Quecksilberacetat in Eisessig zugesetzt wird. Diese Lösung liessen wir ebenfalls aus einer 10-cm³-Bürette zufließen, weniger der Exaktheit, sondern der praktischen Handhabung halber.

Nach 5 Minuten (der Bestimmungskolben wird ab und zu umgeschwenkt, braucht aber keineswegs dauernd umgeschüttelt zu werden) kann das unverbrauchte Halogen auf die übliche Art zurücktitriert werden. Längere Einwirkungszeiten als ungefähr 30 Minuten sind tunlichst zu vermeiden, da bei längerer Einwirkungsdauer doch der katalytische Einfluss des Hg-Acetates in gewissen Fällen zu einer Substitution führen kann.

Sesamöl, raffiniert und gedämpft:

JZ nach <i>Wijs</i> , normal, 2 Stunden	115,3
mit Hg-Acetat, 2 Stunden	116,0

Erdnussöl, hydriert ca. 32%:

JZ nach <i>Wijs</i> , normal, 2 Stunden	74,0
mit Hg-Acetat, 2 Stunden	74,2

Bestimmungen

Produkt	<i>normal</i>	Schnellmethode mit Hg-acetat			
		Einwirkungszeiten:	2—4 Std.	5 Min.	10 Min.
Leinöl, roh II	183,0		183,0	—	—
	182,8		182,8		
			182,7		
Baumnussöl	148,5		148,5	—	—
	148,4		148,6		
			148,4		
Sonnenblumenöl	132,7		132,7	—	—
	132,8		132,6		
			132,7		
Sojaöl *)	130,7		130,5	—	—
	130,8		130,4		
			130,7		

*) Diese Ölproben sind nicht identisch mit den zu den vorgehenden Serienuntersuchungen (*Wijs/Kaufmann/Hanus*) herangezogenen.

Produkt	<i>normal</i>	Schnellmethode mit Hg-acetat		
		Einwirkungszeiten: 2—4 Std.	5 Min.	10 Min.
Sesamöl *)	115,4	115,2	115,2	115,1
	115,3	115,4	115,4	115,3
		115,2	115,1	115,1
Rapsöl	103,1	103,0	—	—
	103,2	103,1		
Erdnussöl *)	97,2	97,2	97,3	—
	97,2	97,1	97,0	
		97,3		
Erdnussfett 32° *)	74,3	74,2	—	74,2
	74,4	74,2		74,3
		74,2		74,0
Erdnussfett 48° *)	52,0	52,0	—	52,1
	52,1	52,1		52,0
		52,0		52,0
Nierenfett *)	44,1	44,1	—	—
	44,1	43,9		
		44,1		
Siedebutter *)	39,1	38,9	39,0	—
		38,9	39,1	
		39,1	39,2	
Walratöl	79,6	79,5	—	—
	79,6	79,6		
Walratöl, hydriert	2,3	2,2	—	2,3
	2,4	2,3		2,2
		2,2		2,2
Kokosfett	9,4	9,4	—	9,4
	9,5	9,3		9,4
		9,3		9,4
Kokos, hydriert	1,1	1,0	—	1,0
	1,1	1,0		1,0
		1,1		1,1
Frittfett Astra	17,0	16,9	16,9	—
	16,9	16,9	17,0	
		16,9	17,0	
Linolsäure	188,1	188,2	—	188,1
	188,0	188,1		188,2
		188,3		
Ölsäure	93,6	93,6		
	93,6	93,6		
		93,7		

Bei Verwendung der beschriebenen, modifizierten *Wijs*'schen Jodmonochlorid-Jodlösung ist der Streuungsfehler zwischen Mehrfachbestimmungen bei Zusatz von Quecksilberacetatlösung keinesfalls höher als der der «normalen», nicht katalytisch beschleunigten Methode, und die Übereinstimmung der beiden Verfahren ist in allen Fällen ausserordentlich gut. Eine substituierende Wirkung des Quecksilberacetates tritt, wenn die Einwirkungszeit, wie schon erwähnt, nicht allzulange ausgedehnt wird, keinesfalls ein.

Auch die von *Bucher* (1951) bei Zusatz von Quecksilberacetat zur *Hanus*-lösung um 2—5 Einheiten höher gefundenen Jodzahlwerte sind keineswegs einer katalytisch bedingten Substitution zuzuschreiben, wie er meint. Diese gegenüber der einfachen *Hanus*methode höheren Werte sind ganz einfach darauf zurückzuführen, dass bei einer Einwirkungszeit der Jodmonobromidlösung von 15 Minuten, wie sie die Ph.H.V vorschreibt und nach der *Bucher* sicherlich gearbeitet hat, allgemein zu niedere Jodzahlen gefunden werden, bei stark ungesättigten Ölen sogar bis zu 7 Einheiten. Durch den Zusatz von Quecksilberacetat wird aber auch hier die Anlagerung des Halogens an die Doppelbindungen beschleunigt, und die so erhaltenen Jodzahlen nähern sich eher den wirklichen Werten. Nicht die mit der Schnellmethode gefundenen Jodzahlen sind infolge Substitution zu hoch, sondern die mit der *Hanus*methode ohne Katalysatorzusatz ermittelten zu nieder!

Schlusskommentar

Durch Modifikation der in den diesbezüglichen Handbüchern beschriebenen Herstellungsvorschrift der *Wijs*'schen Jodmonochloridlösung in dem Sinne, dass das überschüssige Jod auf Kosten des Jodmonochloridgehaltes wesentlich erhöht wurde, gelangten wir zu einer Halogenlösung, bei deren Verwendung auch bei stark ungesättigten Ölen in zwei Stunden die Addition des Halogens an die vorhandenen Doppelbindungen quantitativ erfolgt, zudem aber auch bei Verlängerung der Einwirkungsdauer bis zu 24 Stunden absolut keine Substitution stattfindet, so dass die zweistündigen und vierundzwanzigstündigen Werte in allen Fällen identisch sind.

Durch Zusatz von Quecksilberacetat kann zudem die Addition des Halogens katalytisch so beschleunigt werden, dass dessen Rücktitration schon nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten vorgenommen werden kann.

Die mittelst der *modifizierten Wijsmethode* gefundenen Jodzahlen stimmen mit der Hydrierjodzahl überein und sind keinesfalls nur konventionelle Grössen, sondern stellen absolute Werte dar, wie sie heute in der exakten Öl- und Fettanalyse unbedingt verlangt werden müssen.

Aus den Rückständen der Jodzahlbestimmungen nach *Wijs* kann der Tetrachlorkohlenstoff leicht regeneriert und ebenfalls das Jod zurückgewonnen werden.

Auch mit den *bromometrisch nach Kaufmann* ermittelten Jodzahlen stimmen diese *Wijs*werte in den meisten Fällen sehr gut überein. Für die wenig vor-

kommenden Unstimmigkeiten zwischen der bromometrischen Jodzahl und dem nach unserer modifizierten *Wijs*methode in Übereinstimmung mit der HJZ gefundenen Wert wurde versucht, eine Erklärung zu geben. Die bromometrische Methode liefert also nicht in allen Fällen absolute Werte. Auch müssen bei diesem Verfahren die vorgeschriebenen Einwirkungszeiten strikte innegehalten werden, bei längerer Ausdehnung derselben findet eine Substitution statt.

Mittelst dem *Hanusverfahren* werden, insbesondere, wenn genau nach der bestehenden Vorschrift gearbeitet wird, wie schon erwähnt und wie aus den immerhin zahlreichen, zu dieser Untersuchung herangezogenen Ölen, Fetten und Fettsäuren mit aller Deutlichkeit hervorgeht, Jodzahlwerte erhalten, die für eine exakte, z.B. rhodanometrische Analyse vollkommen unbrauchbar sind. Die Differenz JZ *Hanus* bei der in der Ph.H.V vorgeschriebenen Einwirkungszeit von 15 Minuten und dem absoluten Wert der HJZ kann bei stark ungesättigten Ölen mehrere Einheiten betragen.

öl	JZ <i>Hanus</i> Ph. H.V.	HJZ	Differenz
Leinöl	179,6	182,6	7,0
Baumnussöl	144,0	148,5	4,5
Sonnenblumenöl	127,1	132,5	5,5
Rapsöl	100,3	103,4	3,1

Dies durch eine dem Brechungsindex des Öles oder Fettes angepasste Verlängerung der Einwirkungsdauer der *Hanus*'schen Jodmonobromidlösung zu beheben und so doch auch mit dieser Methode zu absoluten Jodzahlwerten zu gelangen, bringt keine befriedigende Lösung. Erstens geht die Geschwindigkeit der Halogenaddition nicht proportional dem Index, und zudem würden die Einwirkungszeiten, hauptsächlich bei Ölen, praktisch zu lang.

öl	n _D 40°	HJZ	JZ <i>Hanus</i>	nach
Leinöl	1,4734	182,6	183,2	8 Stunden
Baumnussöl	1,4688	148,5	148,7	16 Stunden
Sonnenblumenöl	1,4677	132,6	132,7	4 Stunden
Rapsöl	1,4650	103,4	103,3	8 Stunden

Nach Ansicht des Verfassers wäre es unbedingt angebracht und an der Zeit, diese problematische und mit Mängeln behaftete *Hanus*methode in der Analyse der Öle und Fette keinesfalls mehr zu benutzen, alldieweil wir in der hier ausgearbeiteten und beschriebenen modifizierten *Wijs*'schen Jodzahlbestimmung ein Verfahren kennen gelernt haben, welches einwandfreie und absolute Werte liefert, und dies in kürzester Frist.

Allerdings sei nochmals darauf hingewiesen, dass auch diese Methode, wie alle übrigen Halogenanlagerungsverfahren, versagt, wenn sterische Hinderungen oder unverseifbare Stoffe, wie Cholesterin, Squalen usw., vorliegen. In solchen Fällen müssen Spezialmethoden, am besten die Hydrierjodzahlbestimmung herangezogen werden.

Zusammenfassung

1. Die Jodzahlbestimmung nach *Hanus* gibt unzuverlässige Werte und ist abzulehnen.
2. Brauchbare Werte gibt die Methode nach *Wijs*. Durch Modifikation der bekannten Vorschriften zur Herstellung einer *Wijs*'schen Halogenlösung gelangt man zu einer Jodzahlbestimmungsmethode, die nach einer Einwirkungsdauer von 2 Stunden bei vegetabilischen und tierischen Ölen und Fetten in allen Fällen Jodzahlwerte liefert, welche als Absolutwerte angenommen werden dürfen und mit den Hydrierjodzahlen (nach *Kaufmann*) übereinstimmen.
Auch bei einer eventuellen Verlängerung der Einwirkungsdauer bis zu 24 Stunden findet noch keine Substitution statt, im Gegensatz zu der *Hanus*'schen Methode, deren Jodmonobromidlösung stark substituierend wirkt.
3. Für gewisse Zwecke ist eine schnelle Methode erwünscht:
Durch Zusatz von Quecksilberacetatlösung zu der beschriebenen Lösung kann die Addition des Halogens katalytisch so beschleunigt werden, dass eine Einwirkungszeit von 5 Minuten genügt.

Résumé

1. La détermination de l'indice d'iode selon *Hanus* est à déconseiller car elle donne des valeurs incertaines.
2. La méthode de *Wijs* donne des valeurs utilisables. En modifiant les prescriptions connues pour la préparation de la solution d'halogène de *Wijs* on arrive à une méthode de détermination de l'indice d'iode qui donne, au bout de 2 heures, dans tous les cas (huile et graisses végétales et animales) des valeurs qui peuvent être considérées comme absolues et qui concordent avec l'indice d'iode déterminé par hydrogénation, selon *Kaufmann*.
Même en prolongeant jusqu'à 24 heures la durée de contact il n'y a pas encore de substitution, contrairement à la méthode de *Hanus* dont la solution de monobromure d'iode est fortement substituante.
3. Une méthode rapide est désirable dans certains cas; on y est arrivé en ajoutant une solution d'acétate de mercure à la solution décrite. Il en résulte une accélération catalytique de l'addition d'halogène telle qu'une durée de réaction de 5 minutes est suffisante.

Summary

The determination of the iodine value according to the method of *Hanus* does not give values that can be trusted. It has been found that trustworthy values are obtained after 2 hours in all cases (vegetable and animal oils and fats) by using *Wijs*' solution, slightly modified. No substitution occurs, even after 24 hours. By adding mercury acetate to the modified *Wijs*' solution, the reaction time can be brought down to 5 minutes.

Literatur

- Baltes, J.*, Neubearbeitung der «Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie» XVII, Kennzahlen von Fetten, Die Hydrierjodzahl, Fette und Seifen 1953, Nr. 8, 522.
- Bömer, A.*, Handbuch der Lebensmittelchemie 1939, Band IV, I S. 103, II S. 121.
- Bucher*, Die Verwendbarkeit von Fett-Prüfungsmethoden für Arzneibuchzwecke, Inaug. Diss. Bern 1951, S. 47.
- Grün, A.*, Analyse der Fette und Wachse 1925, Band I, 179.
- Kaufmann, H. P.*, Studien auf dem Fettgebiet 1935, I S. 28.
- Kaufmann, H. P.* und *Baltes, J.*, Die Bestimmung der Hydrierjodzahl und ihre Anwendung bei der Analyse des Essangöles, Ber. dtsh. chem. Ges. 1937, 2537.
- Kaufmann, H. P.* und *Budwig*, Die radiometrische Jodzahl der Fette, Fette und Seifen 1951, 253.
- Kaufmann, H. P.*, Fette und Seifen 1953, 521.
- Neto*, Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl, Fette und Seifen 1952, 499.
- Pack, Plank* und *Dollear*, Determination of the Unsaturation of Tung Oil by Catalytic Hydrogenation, J.A.O.C.S. 1952, Vol. 29, 227.
- Pharmacopöa Helvetica*, 5. Auflage 1933.
- Schweizerisches Lebensmittelbuch*, 4. Auflage 1937.
- Tsuchiya, Kaneko* und *Tanaka*, Die Bestimmung der Jodzahl einer Fettsäure mit konjugierten Doppelbindungen mit Hilfe von Pyridinbromid, Fette und Seifen 1952, 645.
- Van Loon, J.*, Fettchem. Umschau 1930, 135.
- Woburn*, Jodine Absorption Method, Ing. a. Eng. chem. 1941, Vol. 13, 782.