

Vergleichende Jodbestimmung im Kochsalz

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **55 (1964)**

Heft 1

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982381>

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.

15. *Gsell D.; Develey, R. und Streuli B.:* Vergleichende Untersuchungen über die Ernährung in verschiedenen Gebieten der Schweiz. I. Ernährung und Gesundheitszustand von 50 Arbeiter- und Angestelltenfamilien in Basel. *Diese Mitt.* **53** 93—124 (1962).
16. *Gsell O.:* Rauchergewohnheiten der Ärzteschaft der Schweiz. *Schw. Med. Wochenschrift* **86** 669—675 (1956).
17. *Food and Agriculture Organization:* Calorie Requirements, FAO Nutritional Studies No. 15 (Rome 1957).
18. *Develey R.:* Über den Kaffee- und Kaffeesurrogateverbrauch in den Schweizer Bergen. *Diese Mitt.* **53** 5—44 (1962).

Vergleichende Jodbestimmung im Kochsalz

Gemeinschaftsarbeit ausgeführt von nachfolgenden Laboratorien:

Kantonales Laboratorium Basel-Stadt,
 Laboratorio cantonale d'igiene Lugano,
 Laboratorium der Vereinigten Schweiz. Rheinsalinen Schweizerhalle,
 Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine Basel.

Berichterstatter: *H. Hadorn*, Laboratorium VSK, Basel.

Die zuverlässige quantitative Jodbestimmung in Kochsalz ist wichtig zur Kontrolle des Jodgehaltes im jodierten Salz. Die 10. Subkommission der Lebensmittelbuch-Kommission, welche unter anderem das Kapitel Kochsalz zu behandeln hat, sollte die für das L. B. am besten geeignete Methode vorschlagen.

Wie sich anlässlich von Diskussionen in obiger Subkommission ergab, treten bei Parallelbestimmungen in verschiedenen Laboratorien oft recht große Abweichungen auf. Diese wurden früher meistens auf die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zurückgeführt, wobei selbstverständlich jeder Analytiker von der Richtigkeit seiner Methode und seiner Resultate überzeugt war.

Die 10. Subkommission hat beschlossen, verschiedene Salzproben in mehreren Laboratorien nach 2 Methoden zu analysieren. Unsere Versuche waren bereits ziemlich weit gediehen, als eine interessante Arbeit über das gleiche Thema von *Pliska, Likar* und *Reisenauer* (1) erschien. Diese Forscher haben 3 jodometrische und 4 polarographische Methoden in verschiedenen Laboratorien ausprobiert. Die Resultate sind eingehend statistisch ausgewertet worden. Die Versuchsstreuung war bei allen Methoden auffallend groß. Die polarographischen Methoden wiesen allgemein größere Streuungen auf als die jodometrischen Methoden von *von Fellenberg* (2) und von *Schwec* (3). Am günstigsten beurteilt wurde die sog. Nitritmethode von *Rogina* (4), bei welcher das Jodid mit salpetriger Säure zu Jodat oxydiert und anschließend jodometrisch titriert wird.

Die Versuchsergebnisse der 3 tschechoslowakischen Forscher ließen eigentlich sämtliche Methoden in einem recht ungünstigen Licht erscheinen, da die Streubereiche unverhältnismäßig groß sind. Der relative Streubereich $= \frac{k \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$ schwankt nach ihren Angaben zwischen 23,2 % und 114,9 %. Streubereiche von 30–40 % relativ wurden auch bei den besten Methoden gefunden.

Die sehr gründliche Arbeit der Prager Forscher hat uns eigentlich wenig vorwärts geholfen, da derart große Analysenstreuungen nicht tragbar sind. Eine gründliche Überprüfung der beiden in der Schweiz meistens benützten Verfahren drängte sich auf. Es sind dies die Methode *Furrer* und *Staub* (5) und die Methode *Schweizerhalle-Basel*. Beides sind Varianten der *von Fellenberg*-Methode (2) und arbeiten nach dem gleichen Prinzip.

Die Salzprobe wird in Wasser gelöst, das Jodid in saurer Lösung mit Brom in der Siedehitze zu Jodat oxydiert nach der Gleichung:



Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms wird abgekühlt, mit Kaliumjodid und Phosphorsäure versetzt, wobei sich das entstandene Jodat nach folgender Gleichung umsetzt:



Das gebildete Jod wird mit sehr verdünnter Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator titriert. Die beiden Methoden weichen in ihrer Ausführung etwas voneinander ab. Hauptunterschiede sind die Einwaage, die Methode zur Entfernung des Brom-Überschusses und die Normalität der Thiosulfat-Titrierlösung. Der Vollständigkeit halber sollen die Arbeitsvorschriften im Wortlaut wiedergegeben werden.

Methode *Furrer* und *Staub*

In einem 500 ml-Erlenmeyer werden 50 g des gut gemischten jodierten Salzes mit 175 ml destilliertem Wasser vollständig aufgelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrot wird bis zum ersten Farbwechsel von gelb nach orangerot 0,1 n-Salzsäure zugesetzt (Vergleichslösung). Die Salzsäure wird sodann mit 1,5 ml Bromwasser versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei durch zeitweiliges Umschwenken die Salzausscheidung infolge Überhitzung an der Gefäßwand sorgfältig verhindert werden muß. Man hält vom Siedebeginn an 5 Minuten lang in mäßigem Kochen. Nach Entfernung der Flamme läßt man 1 Minute lang stehen, setzt dann mit einer Pipette 1 ml Ameisensäure in der Weise zu, daß die Gefäßwand rundum gespült wird, schwenkt um, läßt noch 1 Minute stehen und kühlt dann im Kühlbad* auf 10—13° ab.

Die erkaltete Lösung wird mit 1 ml Phosphorsäure 85%ig und ca. 0,1 g Kaliumjodid versetzt, umgeschwenkt und während genau 5 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Man fügt dann 1 ml der frisch bereiteten Noredox-Stärkelösung zu und titriert mit der Thiosulfatlösung aus einer in 0,01 ml eingeteilten Mikrobürette bis zur Entfärbung. Die Titration ist so zu führen, daß etwa alle 4 Sekunden 1 Tropfen von etwa 0,015 ml zugefügt wird**. Nach jeder Zugabe wird gut umgeschwenkt. Ein mit ca. 190 ml Wasser beschickter 500 ml-Erlenmeyer dient auf weißer Unterlage als Vergleich.

* Nachträgliche Versuche ergaben, daß ein Abkühlen in fließendem Wasser auf ca. 20° C ebenfalls richtige Resultate ergibt

** Die ausgezogene Bürettenspitze wird durch kurzes Eintauchen in flüssiges Paraffin wasserabstoßend gemacht. Mit einer rostfreien Nadel bringt man eine feine Öffnung an. Zweckmäßig ist auch eine fein ausgezogene Spitze aus Poläthylenschlauch, die man über die Glasspitze der Bürette stülpt.

1 ml 0,01 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,2767 mg KJ.
Durch Multiplikation mit 20 erhält man mg KJ pro kg Salz.

Methode *Schweizerhalle-Basel*

In einen 300 ml-Erlenmeyerkolben füllt man 130 ml destilliertes Wasser und markiert das Flüssigkeitsniveau am Kolben. Man löst dann darin 20 g des gut vermischten Jodsalzes, gibt weitere 80 ml destilliertes Wasser hinzu, versetzt mit 1 ml n-Salzsäure sowie 1 ml frisch zubereitetem gesättigtem und gut dekantiertem Bromwasser.

Nach Zusatz einer Siedeperle engt man die Lösung im Verlauf von ca. einer Stunde bis zur angebrachten Marke ein, wobei man darauf achten soll, daß der Kolben während des Eindampfens zweckmäßig bedeckt sein muß, damit Verluste durch Spritzen vermieden werden.

Man kühlt dann die Probe auf 20 ° C (Thermometer) ab und versetzt die Lösung mit 1,5 ml 85%iger Phosphorsäure und einer Spatelspitze (ca. 200 mg) reinstem, jodafreiem Kaliumjodid.

Nachdem sich alles gelöst hat, stellt man die Probe während 5 Minuten ins Dunkle. Dann titriert man das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,004 n-Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette auf ganz schwach gelb, setzt etwas Stärkelösung (ca. 5 ml) zu und titriert auf farblos. Die Titration geht langsam vor sich, wobei die Probe nach jedem Tropfen Zugabe von Maßlösung gut geschüttelt werden soll.

1 ml 0,004 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 0,1107 mg KJ.

Überprüfung der beiden Methoden

Da immer wieder Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Jodbestimmungsmethoden geäußert wurden, haben wir einige Modellversuche zur Kontrolle der beiden Methoden ausgeführt.

Blindwerte

Bei beiden Methoden werden sehr geringe Mengen Jod bestimmt. Zur Titration benützt man 0,01 n- bzw. 0,004 n-Thiosulfatlösung. Erfahrungsgemäß verbraucht destilliertes Wasser, dem man etwas Stärkelösung zusetzt, meßbare Mengen Jod bis die Lösung eben schwach blau angefärbt wird.

So verbrauchten beispielsweise 130 ml Wasser (bidest.), die mit 10 ml Stärkelösung versetzt worden waren, 1,1 bis 1,2 ml 0,004 n-Jodlösung bis zur ersten bleibenden Blaufärbung. Dieser Jodverbrauch des Wassers ist ganz beträchtlich und könnte die Genauigkeit der titrimetrischen Jodbestimmung in Frage stellen.

Die im Wasser offenbar enthaltenen reduzierenden Stoffe werden jedoch durch Auskochen oder beim Kochen mit Bromwasser beseitigt.

Es wurden nun nach beiden Methoden Blindversuche mit 20 g bzw. 50 g reinstem, jodfreiem Kochsalz angesetzt und genau nach den Arbeitsvorschriften verfahren. Nach dem Kochen mit Bromwasser und Entfernen des überschüssigen Broms wurde abgekühlt, dann mit Phosphorsäure angesäuert und Kaliumjodid zugesetzt. Unmittelbar darauf wurden 2,00 ml Jodlösung der entsprechenden Normalität zugesetzt und das Reaktionsgemisch während 5 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Anschließend wurde mit Thiosulfatlösung der gleichen Normalität

und Stärkelösung als Indikator zurücktitriert. Theoretisch sollte bei der Rücktitration genau die der zugegebenen Menge Jodlösung äquivalente Menge Thiosulfat verbraucht werden.

Tabelle 1
Blindversuche mit jodidfreiem Kochsalz

Blindversuche zur Methode Schweizerhalle			Blindversuche zur Methode Furrer und Staub		
Temperatur der Lösung ° C	Reaktionszeit im Dunkeln Minuten	Verbrauch an 0,004 n-Na ₂ S ₂ O ₃ ml	Temperatur der Lösung ° C	Reaktionszeit im Dunkeln Minuten	Verbrauch an 0,01 n-J ml
17	5	0,01	12	5	0,01
17	2	0,01	12	5	0,01
22	5	0,03	24	5	0,02
22	5	0,01	24	5	0,03
22	5	0			
22	5	0,01			

Aus den Resultaten der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß man in der Praxis die Blindwerte vernachlässigen kann. Bei der Methode *Schweizerhalle* entsteht ein minimaler positiver Blindwert, d. h. nach dem Auskochen des Broms verbleibt offenbar noch eine Spur Brom in der Lösung, die 0,01 bis 0,03 ml 0,004 n-Thiosulfatlösung verbraucht. Bei der Methode *Furrer* und *Staub* dagegen entsteht ein «negativer Blindwert», d. h. von einer zugesetzten Menge Jodlösung wird während des Stehens im Dunkeln eine Spur Jod (0,01–0,03 ml 0,01 n-) verbraucht. Möglicherweise ist dies auf die Wirkung der Ameisensäure zurückzuführen. Diese Fehler liegen aber innerhalb der Streuung der Methode und wurden daher bei den späteren Versuchen nicht berücksichtigt.

Durch das Kochen mit Bromwasser werden alle in destilliertem Wasser enthaltenen reduzierenden Stoffe restlos beseitigt. Es ist jedoch wichtig zu wissen, daß bei diesen Mikrotitrationen unmittelbar vor der Titration nicht mit gewöhnlichem destilliertem Wasser verdünnt oder die Kolbenwand abgespült werden darf, weil dadurch Fehler entstehen können.

Modellversuche zur Methode Furrer und Staub

Die Methode ist von *Furrer* und *Staub* sorgfältig ausgearbeitet und durch zahlreiche Modellversuche belegt worden, sodaß sich eine nochmalige gründliche Überprüfung erübrigt.

Wir haben lediglich einige Modellversuche angestellt, um abzuklären, ob die von *Furrer* und *Staub* angegebene Arbeitsvorschrift peinlich genau eingehalten werden muß. So steht beispielsweise in der Originalvorschrift, daß die Lösung nach der Oxydation mit Bromwasser in der Siedehitze mit Ameisensäure versetzt und anschließend in einem Kühlbad auf 10–13 ° C abgekühlt werden muß, bevor man

Phosphorsäure und Kaliumjodid zusetzt. Dies ist besonders im Sommer oft mit Komplikationen verbunden und die Titration der gekühlten Lösung ist recht mühsam, weil sich der Kolben ständig mit Kondenswasser beschlägt, was die genaue Beobachtung des Umschlages stark erschwert. In Modellversuchen wurde daher diese Temperatur variiert.

Für unsere Modellversuche lösten wir je 50 g reinstes Kochsalz in 175 ml destilliertem Wasser, setzten mittels Pipette genau bekannte Mengen einer Kaliumjodid-Stammlösung zu und verfahren weiter nach der Vorschrift von *Furrer* und *Staub*.

Unsere Versuche in der Tabelle 2 zeigen, daß die Methode *Furrer* und *Staub* richtige Werte liefert, gleichgültig, ob die Lösung auf 13 ° oder auf Raumtemperatur (23–24 ° C) abgekühlt wird. Die Temperatur darf nur nicht so hoch sein, daß sich Jod verflüchtigt.

Bei den Modellversuchen im VSK-Labor wurden durchwegs richtige Resultate gefunden, die weniger als 1 % relativ vom Sollwert abwichen. Im Kantonalen Laboratorium Basel ergaben sich bei analogen Modellversuchen etwas größere Abweichungen von 3–6 % relativ (siehe Tabelle 3).

Die Methode von *Furrer* und *Staub* darf auf Grund dieser Versuche als zuverlässig und genau gelten.

Tabelle 2

Modellversuche des VSK-Laboratoriums zur Methode *Furrer* und *Staub*:
Einfluß der Temperatur

Nr.	Temperatur ° C	Titration ml 0,01 n- Na ₂ S ₂ O ₃	gefunden µg KJ	Sollwert µg KJ	Abweichung vom Sollwert in % relativ
1	13	1,79	495,3	500	— 0,9
2	13	1,80	498,1	500	— 0,4
3	23	1,80	498,1	500	— 0,4
4	24	1,80	498,1	500	— 0,4

Tabelle 3

Modellversuche des Kantonalen Laboratoriums zur Methode *Furrer* und *Staub*

Versuch Nr.	gefunden µg KJ	Sollwert µg KJ	Abweichung vom Sollwert in % relativ
1	53	50	+ 6
2	53	50	+ 6
3	50	50	0
4	100	100	0
5	97	100	— 3
6	100	100	0

Modellversuche zur Methode Schweizerhalle-Basel

Die Methode ist vor Jahren im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt ausgearbeitet und vom Laboratorium der Vereinigten Rheinsalinen Schweizerhalle übernommen worden. Die Methode, welche leider nie publiziert worden ist, soll sich besonders für Serienuntersuchungen gut eignen und zuverlässige Resultate liefern.

Zur Überprüfung der Methode wurden im VSK-Laboratorium zahlreiche Modellversuche angestellt. Je 20 g reinstes Kochsalz wurden abgewogen, in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben (mit Marke bei 130 ml) mit 210 ml Wasser versetzt, dann mittels Pipette genau bekannte Mengen einer Kaliumjodid-Stammlösung zugegeben, mit Salzsäure angesäuert, dann Bromwasser zugefügt und weiter verfahren nach Vorschrift. Die Resultate der Modellversuche mit geringfügig variierten Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Reaktionszeit. Die Umsetzung des Jodat-Ions mit Jodid zu Jod erfolgt nicht momentan, sondern erfordert eine gewisse Zeit. Daher läßt man die Lösung einige Minuten mit Uhrglas bedeckt im Dunkeln stehen. Aus den Versuchen 1–3 geht hervor, daß eine Reaktionszeit von 3–5 Minuten vollständig genügt, um das Jodat quantitativ umzusetzen. Eine etwas längere Reaktionszeit von 10 Minuten (Versuch 3) gibt bereits etwas niedrigere Werte, vermutlich infolge von Jodverlusten durch Verdampfen.

Temperatur. Die Temperatur der Lösung während der Umsetzung des Jodates mit dem Jodid und der Titration spielt keine sehr große Rolle. Zwischen 10 ° und 23,5 ° C haben wir richtige Resultate gefunden. Ein Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur (ca. 20 °) genügt. Bei niedrigeren Temperaturen (10–15 ° C) werden ebenfalls richtige Werte gefunden, wegen der Bildung von Kondenswasser an der Außenseite des Kolbens läßt sich aber der Umschlag schlechter beobachten.

Testanalysen. Je 20 g reinstes Kochsalz wurden abgewogen, in Wasser gelöst und mit bekannten Mengen einer Kaliumjodid-Stammlösung versetzt. Die 4 so vorbereiteten Proben (Nr. 13–16) wurden einem Analytiker übergeben ohne Angabe des Jodidgehaltes. Die Analysen wurden nach der Originalmethode *Schweizerhalle* ausgeführt. Die gefundenen Resultate stimmten durchwegs auf 1 % (relativ) genau mit den theoretischen Werten überein.

Ringversuche an jodierten Salzen in verschiedenen Laboratorien

Zur Kontrolle der beiden Methoden wurden nun von den Vereinigten Schweizerischen Rheinsalinen Schweizerhalle jodierte Salze mit unterschiedlichem Jodgehalt hergestellt und an 4 Laboratorien versandt. Die Jodgehalte wurden in jedem Laboratorium nach den beiden beschriebenen Methoden ermittelt.

Dabei ergaben sich zwischen den einzelnen Laboratorien stark voneinander abweichende, meistens zu niedrige Resultate. Daraufhin sind 3 Analytiker aus verschiedenen Laboratorien im Salinen-Laboratorium Schweizerhalle zusammengekommen, um abzuklären, ob evtl. systematische Fehler methodischer Art gemacht worden sind. Es stand eine einheitliche Salzprobe zur Verfügung (Sollgehalt 5,0

Tabelle 4

Modellversuche zur Methode Schweizerhalle-Basel

Nr.	Temperatur ° C	Reaktions- zeit Minuten	Titration ml 0,004 n- Na ₂ S ₂ O ₃	gefunden µg KJ	Sollwert µg KJ	Abweichung vom Sollwert in %
1	23,5	1	0,89	98,5	100	- 1,5
2	23,5	3	0,92	101,8	100	+ 1,8
3	23,5	10	0,88	97,5	100	- 2,5
4	18	5	0,90	99,6	100	- 0,4
5	18	5	0,91	100,7	100	+ 0,7
6	10	3	0,93	103,0	100	+ 3,0
7	15	1	0,94	104,0	100	+ 4,0
8	16	10	0,89	98,5	100	- 1,5
9	16	4	0,92	101,8	100	+ 1,8
10	20	5	0,90	99,6	100	- 0,4
11	21	5	2,68	296,7	300	- 1,1
12	22	5	4,52	500,4	500	+ 0,1
13	21	5	0,54	59,8	60	- 0,3
14	21	5	1,25	138,4	140	- 1,1
15	22	5	1,79	198,2	200	- 0,9
16	22	5	1,62	179,3	180	- 0,4

mg KJ pro kg), die nach der Methode *Schweizerhalle* untersucht wurde. Jeder Analytiker führte seine Bestimmungen von Anfang bis zum Schluß selbständig durch. Es wurden allerdings immer die gleichen Reagenzien und die gleiche Bürette verwendet. Nachstehend sind die Titrationswerte (in ml 0,004 n-Na₂S₂O₃) der 3 Analytiker aufgeführt.

F	E	H
1,08	1,08	1,08
1,08	1,09	1,08
1,13	1,13	1,07
1,11		

Mittelwert aus obigen 10 Bestimmungen

$$\bar{x} = 1,09_3$$

Standardabweichung

$$s = \pm 0,022$$

Der Streubereich $t \cdot s$ (für statistische Sicherheit $P = 95\%$, $n = 9$)

beträgt:

$$= \pm 0,05$$

D. h. unter 20 Bestimmungen wird höchstens eine vorkommen, die um mehr als 0,05 vom Mittelwert abweicht. Der relative Streubereich der Methode beträgt somit $\pm 4,5\%$, was als gut bezeichnet werden kann. Der Faktor der 0,004 n-Thio-sulfatlösung betrug 0,875.

Der Mittelwert für den KJ-Gehalt der Salzprobe berechnet sich somit zu 5,29 mg/kg (Sollwert = 5,00 mg/kg)

Tabelle 5

Vergleichende Analysen von jodiertem Kochsalz
3 Salzproben in 4 Laboratorien nach 2 verschiedenen Methoden untersucht

Methode	Salz Nr. 1 theor. 3,5 mg/kg KJ		Salz Nr. 2 theor. 7,0 mg/kg KJ		Salz Nr. 3 theor. 10,5 mg/kg KJ	
	Schweizerhalle	Furrer-Staub	Schweizerhalle	Furrer-Staub	Schweizerhalle	Furrer-Staub
Labor Schweizerhalle	3,54	3,60	7,08	7,04	10,85	10,41
	3,60	3,54	7,14	7,04	10,62	10,53
	3,60		7,53		10,68	
	3,60		7,41		10,79	
	3,77		7,25		10,68	
Mittelwert \bar{x}	3,60	3,57	7,28	7,04	10,72	10,47
Standardabweichung s	$\pm 0,046$	$\pm 0,042$	$\pm 0,19$	± 0	$\pm 0,088$	$\pm 0,085$
Labor VSK	3,32	3,49	6,91	6,60	9,90	9,80
	3,42	3,46	6,96	6,60	10,00	9,75
Mittelwert \bar{x}	3,37	3,48	6,94	6,60	9,95	9,78
Standardabweichung s	$\pm 0,07$	$\pm 0,021$	$\pm 0,035$	± 0	$\pm 0,07$	$\pm 0,035$
Kant. Labor Lugano	4,4	4,5	6,5	6,9	8,9	9,1
	4,4	4,8	6,6	7,0	9,0	9,1
	4,5	5,1	6,9	7,0	9,0	9,2
Mittelwert \bar{x}	4,4	4,8	6,7	7,0	9,0	9,1
Standardabweichung s	$\pm 0,058$	$\pm 0,3$	$\pm 0,21$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$

Kant. Labor Basel-Stadt		3,10	3,21	6,31	6,14	9,47	9,52
		3,32	2,99	6,31	6,09	9,20	9,24
		3,32	2,99	6,09	6,14	9,91	
		3,15	2,99	6,04		9,80	
		3,00	2,99	6,37		9,91	
		3,21		6,37		9,63	
		2,99		6,31		9,52	
		2,82		6,26		9,30	
		2,82		6,09		9,24	
		2,77		6,09		9,52	
		2,88					
Mittelwert	\bar{x}	3,03	3,03	6,22	6,12	9,55	9,38
Standardabweichung	s	± 0,20	± 0,10	± 0,13	± 0,03	± 0,26	± 0,20

Aus diesen gemeinsamen Versuchen wurde geschlossen, daß in den verschiedenen Laboratorien keine größeren Fehler methodischer Art gemacht worden sind. Wir vermuteten, daß sich der Jodgehalt in den Salzproben während der zum Teil recht langen Lagerung in Kartonpackungen verändert hatte. Es wurden daher 3 neue Salzproben hergestellt und an 4 Laboratorien verschickt, wo sie möglichst bald nach dem Eintreffen untersucht werden sollten. Die Resultate dieser zweiten Versuchsserie sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Man erkennt sofort, daß innerhalb eines Laboratoriums nach beiden Methoden gut übereinstimmende Werte erhalten wurden. Die Unterschiede der Mittelwerte sind meistens nur zufällig. Die Resultate zwischen den einzelnen Laboratorien dagegen wichen oft beträchtlich und signifikant voneinander ab, so daß man beinahe wieder an der Zuverlässigkeit der Analysenmethoden hätte zweifeln können. Auffallend groß und statistisch gesichert sind die Unterschiede zwischen den Analysen aus dem Laboratorium Schweizerhalle und dem Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt. In Schweizerhalle sind sämtliche Analysen unmittelbar nach der Herstellung der jodierten Salzproben ausgeführt worden, wobei die gefundenen Werte gut mit den theoretischen Jodgehalten übereinstimmten. Im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt dagegen erfolgten die Analysen erst eine bzw. 5 Wochen später. Es bestand daher die Möglichkeit, daß sich in der Zwischenzeit etwas Jod verflüchtigt hatte. Zur Kontrolle wurden die 3 Salzproben, die im Kantonalen Laboratorium während 5 Wochen verschlossen in Glasschliff-Flaschen aufbewahrt worden waren, nochmals im Laboratorium Schweizerhalle untersucht. Dabei konnten die niedrigeren Jodgehalte bestätigt werden. In der Tabelle 6 sind die in den beiden Laboratorien gefundenen Mittelwerte und die Standardabweichungen der 5 Wochen gelagerten Salzmuster zusammengestellt.

In der Salzprobe Nr. 3 wurden in beiden Laboratorien nahezu gleiche Mittelwerte gefunden. Die kleinen Unterschiede sind rein zufällig. Bei den Salzproben Nr. 1 und 2 traten gewisse Unterschiede der Mittelwerte auf. Die statistische Untersuchung (t-Prüfung) der Mittelwerte darf nicht durchgeführt werden, weil die Streuung im Kantonalen Laboratorium Basel viel größer und statistisch gesichert ist (F-Prüfung), als im Laboratorium Schweizerhalle.

Tabelle 6

Analyse der gleichen 5 Wochen alten Salzproben in 2 Laboratorien (Nachkontrolle)
Mittelwerte und Standardabweichung

	Anzahl Analysen N	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Ursprünglicher Jodgehalt		3,5 mg/kg	7,0 mg/kg	10,5 mg/kg
Kant. Laboratorium	10—11	3,03 ± 0,20	6,22 ± 0,13	9,55 ± 0,26
Labor Schweizerhalle	4	3,30 ± 0,06	6,47 ± 0,05	9,52 ± 0,19

Die Versuche zeigten jedoch eindeutig, daß der Jodgehalt in allen 3 Proben merklich abgenommen hatte und keine größeren Analysenfehler vorlagen. Wegen des deutlichen, aber nicht genau kontrollierbaren Jodverlustes waren die in den verschiedenen Laboratorien untersuchten Salzmuster nicht als vergleichbar und einheitlich anzusehen. Die schlechte Übereinstimmung der Resultate aus den verschiedenen Laboratorien ist weder auf mangelhafte Methoden noch auf ungenaues Arbeiten, sondern auf ungleich große Jodverluste des Untersuchungsmaterials zurückzuführen.

Als Ursache für die geringen, aber deutlich nachweisbaren Jodverluste kurz nach der Herstellung des jodierten Salzes wurde der Eisengehalt des Salzes vermutet. Durch dreiwertiges Eisen wird aus Kaliumjodid Jod in Freiheit gesetzt, welches sich leicht verflüchtigt. Durch systematische Versuche von *Rutishauser* (6) wurde diese Vermutung bestätigt. Das im Kochsalz in Spuren von 1–3 ppm vorhandene Eisen(3)chlorid kann im noch feuchten Salz (mit 2–3 % Wasser) Jodverluste verursachen, die aber mit abnehmendem Wassergehalt allmählich aufhören. Im lufttrockenen Salz mit ca. 1,5 % Feuchtigkeit (Kapillarwasser) bleibt der Jodgehalt praktisch konstant.

Schlußfolgerung

Als Testsubstanzen für vergleichende Jodbestimmungen in Ringversuchen sind daher gewöhnliche jodierte Salze wegen der zu erwartenden Jodverluste ungeeignet. Es müßten speziell eisenfreie jodierte Salze hergestellt werden.

Am zuverlässigsten sind Modellversuche, bei welchen man zur abgewogenen jodfreien Salzprobe unmittelbar vor der Analyse mittels Pipette bekannte Mengen einer Kaliumjodid-Stammlösung zusetzt.

Unter diesen Voraussetzungen sind die beiden überprüften Methoden brauchbar und liefern reproduzierbare, richtige Werte. Der Methode *Furrer* und *Staub* wurde der Vorzug gegeben. Sie ist rascher und der Umschlag beim Titrieren ist etwas schärfer.

Methodik

(Textvorschlag für das Lebensmittelbuch)

Jodbestimmung in jodiertem Kochsalz nach Furrer und Staub

Prinzip

Das Jodid wird mit Bromwasser in der Siedehitze zu Jodat oxydiert. Den Bromüberschuß entfernt man mit Ameisensäure. Die abgekühlte Lösung wird mit Phosphorsäure und Kaliumjodid versetzt, worauf sich eine dem Jodat äquivalente Menge Jod ausscheidet die man mit Natriumthiosulfat titriert.

Reagenzien

Bromwasser, gesättigt, frisch hergestellt und gut dekantiert.

Methylrotlösung 0,05 %ig, 0,05 g Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure werden in 75 ml

Alkohol 95%ig gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt.

Salzsäure ca. 0,1 n.

Ameisensäure p. a. Dichte 1,2 ca. 90%ig.

Phosphorsäure Dichte 1,7 ca. 85%ig.

Kaliumjodid krist. p. a. jodatfrei.

*Stärke*lösung ca. 0,2%ig frisch bereitet aus löslicher Stärke.

Natriumthiosulfat-Lösung 0,01 n- eingestellt; frisch bereitet durch Verdünnen von 0,1 n-Thiosulfatlösung im Meßkolben. Haltbarkeit 1 Tag.

Geräte

500 ml-Erlenmeyerkolben, mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, gut gespült und ausgedämpft.

Mikrobürette mit fein ausgezogener, wasserabstoßender Spitze, (Polyäthylenspitze oder paraffinierte Glasspitze).

Ausführung der Bestimmung

50 g der gut durchgemischten Salzprobe werden abgewogen, in einem gereinigten und ausgedämpften 500 ml-Erlenmeyerkolben in 175 ml destilliertem Wasser vollständig aufgelöst. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung wird mit 0,1 n-Salzsäure bis zum ersten Farbumschlag von gelb nach orangerot titriert. (pH = 5—5,5). Die Lösung wird sodann mit 1,5 ml Bromwasser versetzt, eine Glasperle zugegeben und zum Sieden erhitzt, wobei durch zeitweiliges Umschwenken die Salzausscheidung infolge Überhitzung an der Gefäßwand sorgfältig verhindert werden muß. Vom Siedebeginn an wird während 5 Minuten mäßig gekocht, um die Hauptmenge des überschüssigen Broms auszutreiben. Nach Entfernen der Flamme läßt man den Kolben 1 Minute stehen, setzt dann mittels Pipette 1 ml Ameisensäure in der Weise zu, daß die Gefäßwand rundum gespült wird, schwenkt gut um und läßt noch 1 Minute stehen. Der Kolben wird hierauf in fließendem Wasser auf Zimmertemperatur (16—20 ° C) abgekühlt. Die erkaltete Lösung wird mit 1 ml Phosphorsäure und ca. 0,1 g Kaliumjodid versetzt, gut umgeschwenkt und der mit Uhrglas bedeckte Kolben 4—5 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Man fügt ca. 1 ml Stärke­lösung zu und titriert im diffusen Tageslicht langsam mit 0,01 n-Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette bis zur Entfärbung. Die Titration ist so zu führen, daß gegen Ende der Titration etwa alle 4 Sekunden 1 Tropfen von ca. 0,015 ml zugefügt wird. Nach jedem Tropfen wird gut umgeschwenkt. Ein mit ca. 190 ml Wasser beschickter 500 ml-Erlenmeyerkolben auf weißer Unterlage dient als Vergleich.

Berechnung

1 ml 0,01 n-Thiosulfat entspricht 0,2767 mg KJ

Kaliumjodid, in mg pro kg = $20 \cdot 0,2767 \cdot a \cdot f$

wobei

a = Verbrauch an 0,01 n-Thiosulfatlösung in ml

f = Faktor der Thiosulfatlösung.

Zusammenfassung

1. Zwei Methoden zur Jodidbestimmung in Kochsalz wurden durch zahlreiche Modellversuche überprüft. (Methode *Furrer* und *Staub* und Methode *Schweizerhalle*). Beide Methoden geben in Modellversuchen richtige und gut reproduzierbare Resultate.
2. Der Methode *Furrer* und *Staub* wurde der Vorzug gegeben. Sie ist etwas rascher durchzuführen und der Titrationsendpunkt ist schärfer.
3. Ringversuche mit 6 Mustern jodierten Salzes, die in 4 Laboratorien nach beiden Methoden analysiert wurden, ergaben zum Teil ganz unbefriedigend übereinstimmende Resultate. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Unstimmigkeiten nicht auf Analysefehler oder Mängel der Methode zurückzuführen waren, sondern daß in mehreren Salzmustern bereits vor der Analyse Jodverluste stattgefunden hatten. Die Jodverluste wurden durch Eisenspuren im Kochsalz verursacht.

Résumé

1. Examen pratique de la méthode de *Furrer* et *Staub* et de celle de *Schweizerhalle* pour le dosage de l'iode dans le sel iodé. Sur des échantillons préparés au laboratoire ces deux méthodes donnent des résultats exacts et reproductibles.
2. La préférence est donnée à la méthode de *Furrer* et *Staub* parce que d'exécution plus rapide et parce que le virage du titrage est plus net.
3. Six échantillons de sel iodé ont été analysés dans 4 laboratoires en utilisant les 2 méthodes précitées. La concordance des résultats n'a pas toujours été bonne par suite de pertes d'iode causées par des traces de fer présentes dans le sel.

Summary

Determination of iodine in iodized salt by two methods (*Furrer* and *Staub's* and *Schweizerhalle's*). The method of *Furrer* and *Staub* is preferred. Some losses of iodine, caused by traces of iron, have been observed in some samples.

Literatur

1. *Pliska V., Likar O. und Reisenauer R.*: ZUL. **118**, 429 (1962).
2. *von Fellenberg Th.*: Biochem. Z. **139**, 380 (1923) diese Mitt. **14**, 172 (1923).
3. *Schwec A. S.*: Gigena i Sanit. **19**, Nr. 7, 41 (1954).
4. *Rogina B. und Urech-Horvat M.*: Archiv Kem. **20**, 130 (1948).
5. *Furrer H. und Staub M.*: diese Mitt. **44**, 252 (1953).
6. *Rutishauser R.*: diese Mitt. **55**, 55 (1946).

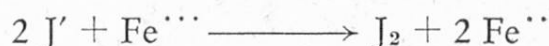
Verluste von Kaliumjodid (KJ) in feuchtem Salz

Von *R. Rutishauser*

(Laboratorium der Vereinigten Schweizerischen Rheinsalinen)

Im Zusammenhang mit der Überprüfung analytischer Untersuchungsmethoden, die zur Bestimmung des Kaliumjodidgehaltes in Kochsalz dienen, stellten wir, wie schon frühere Autoren, fest, daß vom Zeitpunkt an, in welchem das Kaliumjodid zum feuchten Salz (Wassergehalt 2–3 %) dosiert wird, bis zur Beendigung des Trocknungsprozesses, ein Verlust an Kaliumjodid auftritt, der in unserem Fall bis zu 2 mg pro kg Salz betrug (1).

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der zur Diskussion stehenden Analysenmethoden beurteilen zu können, war es für uns wichtig, die quantitativen Auswirkungen kennen zu lernen. Dabei stellten wir fest, daß bereits Spuren von Eisen-III-Ionen (Fe^{+++}), die das Kochsalz in durchschnittlichen Konzentrationen von 1–3 ppm enthält*, mit dem Kaliumjodid wie folgt reagieren können:



* Als Vergleich sei bemerkt, daß die Firma *Merck*, Darmstadt, ihr NaCl p. a., das für wissenschaftliche Zwecke verwendet wird, mit einer «Gehalts-Garantie» für $\text{Fe}^{+++} < 3$ ppm in den Handel bringt.