

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	48 (1957)
Heft:	1
Artikel:	Ueber die Bestimmung der Jodzahl nach Wijs
Autor:	Sulser, H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-983761

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 13.01.2026

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

Ueber die Bestimmung der Jodzahl nach Wijs

Von H. Sulser

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Stähli (1955) hat vor kurzem eine Arbeit publiziert, worin er eine Modifikation der Jodzahlbestimmung nach *Wijs* beschreibt, auf Grund welcher das unerwünschte Ansteigen der Jodzahl infolge Substitution ausgeschaltet werden soll. Die grundsätzliche Änderung besteht in einem grösseren Jodüberschuss der Jodmonochlorid-Jodlösung, als er bei Befolgung der in den Handbüchern angegebenen Vorschriften zur Herstellung der Lösung nach *Wijs* erhalten wird. *Stähli* gibt an, dass eine Lösung mit 7 g/l überschüssigem Jod die gesuchte Halogenlösung ist, die, praktisch unabhängig von ihrer Einwirkungsdauer, von einer gewissen Zeit an konstante Jodzahlwerte liefere und auch bei längerer Einwirkungszeit nicht substituierend wirke. Die Arbeit enthält zahlreiche Beleganalysen.

Seher und *Arends* (1956) haben diese Versuche eingehend nachgearbeitet, ohne jedoch, trotz sorgfältiger Innehaltung der gegebenen Vorschriften, zu den gleichen Resultaten wie *Stähli* gelangen zu können. Insbesondere fanden sie, dass durch Verlängerung der Einwirkungszeit bei allen bekannten Methoden, mit Einschluss der von *Wijs-Stähli*, die erhaltenen Werte erhöht werden. Die eintretende Steigerung sei bei der Methode nach *Kaufmann* am geringsten, nach *Hanus* am grössten.

Zur Abklärung dieser divergierenden Befunde haben wir die von *Stähli* modifizierte *Wijs*'sche Methode ebenfalls bei einigen Oelen angewandt und Vergleiche mit 2- und 24stündiger Einwirkungszeit der Jodlösung vorgenommen. Bei einigen der untersuchten Oele wurden vergleichsweise auch die Jodzahlen nach *Hanus* bestimmt.

Bei der Herstellung der Jodlösung nach *Wijs* hielten wir uns zunächst genau an die Vorschrift von *Stähli* (l.c. S. 134), welche wie folgt lautet: «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 ml davon abbürettiert, mit ca. 100 ml dest. Wasser verdünnt und nach Zufügen von 15 ml 10%iger Kaliumjodidlösung mit 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Zusatz von Stärke nach bekannter Art titriert. Diese Titration ist zweimal auszuführen.

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

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

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 ml abbürettet und auf die gleiche Art mit 0,1n- $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Es soll jetzt die doppelte Anzahl ml 0,1n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden als vor dem Jodzusatz, also ungefähr 2 bis 2,1 · v.»

Nach dieser Vorschrift ergab sich bei unseren Versuchen ein Jodzusatz von ca. 12,8 g/l. Nach der stöchiometrischen Berechnung (vgl. unten) werden ca. 7,2 g J durch das JCl_3 verbraucht. Als «überschüssiges Jod in g/l» wurden damit die in Tabelle 1 aufgeführten Werte erhalten:

Tabelle 1

Nr.	Normalität	JCl g/l	Ueberschüssiges Jod g/l
1	0,203	13,87	5,57
2	0,205	13,80	5,66

Diese Lösungen hatten also nicht genau die Zusammensetzung der Jodlösungen, wie sie *Stähli* verlangt. Die Normalität ist etwas geringer, der JCl -Gehalt etwas höher, und insbesondere erreichten wir die von *Stähli* angegebene Menge von 7 g/l überschüssigem Jod bei Befolgung der Vorschrift nicht. Jedoch waren wir uns zunächst dieser Tatsache nicht bewusst und führten in der Folge mit diesen Lösungen nach *Wijs* eine Reihe von Jodzahlbestimmungen durch, deren Resultate in der nächsten Tabelle zusammengestellt sind, im Vergleich mit einigen Hanus-Werten. Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte ebenfalls genau in der von *Stähli* angegebenen Weise.

Von den 6 untersuchten Oelen gaben 3 eine deutliche Zunahme der Jodzahlen nach *Wijs-Stähli* beim Vergleich von 2- und 24stündiger Einwirkungszeit der Jodlösung, während bei den übrigen die Werte konstant blieben. Die Jodzahlen nach *Hanus*, soweit bestimmt, stiegen in allen Fällen bei Verlängerung der Einwirkungszeit an, besonders stark beim Leinöl.

Damit konnten zunächst wenigstens teilweise die Befunde von *Stähli* bestätigt werden. Worauf das unterschiedliche Verhalten der Oele gegenüber dem verwendeten Jodreagens zurückzuführen war, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Auffallend ist, dass alle Oele mit konstanten Werten (Nr. 4—6) von der gleichen Firma stammten. Vielleicht waren diese Oele einem besonders wirksamen Reinigungsverfahren unterworfen worden.

Stöchiometrische Berechnungen auf Grund der Gleichung $\text{JCl}_3 + \text{J}_2 = 3 \text{ JCl}$, unter Berücksichtigung der eingewogenen Mengen JCl_3 , ergaben dann genaueren Aufschluss über die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen nach

Tabelle 2

Nr.	Probe	Reaktions- zeiten Std.	Jodzahl nach Wijs-Stähli		Jodzahl nach Hanus	
			Einzel	Mittel	Einzel	Mittel
1	Leinöl kaltgepresst	2	193,4 194,5	193,9	190,0	
		24	197,4 198,0	197,7	195,3	
2	Olivenöl Handel	2	83,5			
		22	85,7			
3	Sonnenblumenöl raffiniert	2	124,5 124,8	124,7		
		24	127,0 126,3	126,6		
4	Erdnussöl raffiniert	2	92,0 91,75	91,9		
		24	92,2 92,4	92,3		
5	Rapsöl raffiniert	2	100,1 100,2	100,15	100,2 100,2	100,2
		4	100,2 99,75	100,0		
6	Rapsöl nicht raffiniert kaltgepresst	2 (1 ¹ / ₃)	100,6 100,7	100,65	101,3 101,9	101,6
		24	99,8 99,8	99,4	99,95 99,7	99,8
			98,5 99,25	98,9	102,3 101,8	102,1

Wijs, wie in Tabelle 1 zusammengestellt. Es zeigte sich, wie schon erwähnt, dass die Lösungen effektiv nur 5,6 bzw. 5,7 g/l überschüssiges Jod enthielten, anstatt der von Stähli vorgesehenen 7 g/l.

Daraufhin machten wir eine neue Portion JCl-Lösung an. Zunächst wurde nach der Formel von Stähli vorgegangen. Die Menge an überschüssigem Jod betrug wieder nur 5,0 g/l. Nun setzten wir nachträglich noch die Differenz von 2 g/l überschüssigem Jod hinzu, so dass schliesslich eine Wijslösung von folgender Zusammensetzung erhalten wurde:

Normalität	0,216
JCl	13,9 g/l
Jod im Ueberschuss	7,0 g/l

Mit dieser neuen Lösung wiederholten wir nun, unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen, die Jodzahlbestimmung nach *Wijs-Stähli* bei den Oelen, welche eine Inkonstanz der Werte im Verlauf der Zeit ergeben hatten (Tab. 2, Nr. 1—3). Wir erhielten folgende Resultate:

Tabelle 3

Nr.	Probe	Reaktions-zeiten Std.	Jodzahl nach <i>Wijs-Stähli</i>	
			Einzel	Mittel
1	Leinöl, kaltgepresst	2	194,2 196,0	195,1
		24	195,5 195,7	195,6
2	Olivenöl, Handel	2	83,5 83,7	83,6
		22	83,9 84,4	84,1
3	Sonnenblumenöl, raffiniert	2	126,3 125,4	125,9
		24	126,6 126,7	126,6

In allen Fällen haben die Jodzahlen bei 2 Stunden und 24 Stunden gegenüber Tabelle 2 eine Verschiebung erfahren, und zwar in dem Sinne, dass die Mittelwerte bei 2 Stunden etwas erhöht, die bei 24 Stunden etwas erniedrigt wurden. Das Ergebnis ist, dass praktisch von einer weitgehenden Konstanz der Jodzahlen nach *Wijs-Stähli* im Verlauf der Zeit gesprochen werden kann, und zwar beispielsweise auch beim Leinöl, das nach Tabelle 2 die stärkste Zunahme ergeben hatte. Die zusätzliche Erhöhung der Menge überschüssigen Jodes wirkt sich also offenbar so aus, dass am Anfang die Reaktion der Halogenaufnahme etwas beschleunigt, später aber eine Substitution weitgehend unterdrückt wird. Damit kann bestätigt werden, dass nach der von *Stähli* abgeänderten Methode nach *Wijs* der 2stündige Wert mit dem nach 24stündiger Einwirkungszeit erhaltenen weitgehend übereinstimmt. Voraussetzung ist jedoch nach unsren Erfahrungen, dass der Jodüberschuss tatsächlich auf 7 g/l gebracht wird.

Bei der Herstellung der modifizierten Lösung nach *Wijs* muss man beachten, dass das käufliche Jodtrichlorid ziemlich unterschiedlich beschaffen ist, d.h. einen

verschiedenen Gehalt an JCl_3 und eventuell noch Zersetzungprodukte aufweist. Der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung schwankt dementsprechend, ausgehend von gleicher Einwaage. *Stähli* sandte uns eine Probe des von ihm verwendeten Präparates. Wir stellten daraus nach der angegebenen Vorschrift (S. 5) die modifizierte Lösung nach *Wijs* her, wie immer ausgehend von 20 g des Jodtrichloridpräparates in 3 Liter Eisessig/Tetrachlorkohlenstoff bzw. von aliquoten Teilen dieses Ansatzes. Nach der Formel ergab sich in diesem Fall ein Zusatz von 13,29 g Jod/l (früher ca. 12,8, vgl. S. 6). Dementsprechend fiel auch die berechnete Menge überschüssigen Jodes etwas grösser aus, nämlich 13,29 minus 7,26 = 6,03 (vgl. auch Tab. 1). Die Zusammensetzung dieser Lösung nach *Wijs* war, in Uebereinstimmung mit den Befunden von *Stähli*, folgende:

Normalität	0,208
JCl	13,93 g/l
Jod im Ueberschuss	6,03 g/l

Die Menge überschüssigen Jodes lag also zwischen den Werten der früheren Lösungen (5,57; 5,66 bzw. 7,0). Rein stöchiometrisch berechnet kam man also auch nicht ganz auf den verlangten Wert von 7 g überschüssigem Jod im Liter. Dagegen fand *Stähli* in dieser Lösung bei der Bestimmung der Halogene nach *Gooch* (*Treadwell* 1919) einen JCl -Gehalt von 12,6 g pro Liter und einen Jodüberschuss von 7,7 g pro Liter.

Die Jodzahlbestimmungen mit dieser Lösung nach *Wijs* lieferten folgende Resultate:

Tabelle 4

Nr.	Probe	Reaktionszeit Std.	Jodzahl	
			Einzel	Mittel
1	Leinöl, roh	2	182,0 181,0	181,5
		24	182,1 183,0	182,5
2	Baumnussöl	2	152,4 151,5	151,9
		24	151,9 152,8	152,3
3	Rapsöl, raffiniert	2	101,3 100,8	101,1
		24	101,4 101,0	101,2

Es ergaben sich also weitgehend konstante Jodzahlen, was bestätigt, dass man mit der erwähnten Formel und Verwendung eines entsprechenden Jodtrichloridpräparates zu guten Resultaten gelangen kann. Immerhin scheint man sich nach Tabelle 4 in der Nähe des minimal notwendigen Jodüberschusses zu befinden. Leinöl ist in dieser Beziehung, wegen der hohen Jodzahl, besonders instruktiv. Es zeigen sich hier Differenzen zwischen 2 Stunden und 24 Stunden Reaktionszeit, welche deutlich grösser sind als mit der Lösung nach *Wijs*, welche wir auf 7 g/l überschüssiges Jod gebracht hatten. Beim Leinöl zeigt sich deutlich, dass sich die Unterschiede zwischen 2stündiger und 24stündiger Einwirkungszeit vollständig parallel mit der Menge überschüssigen Jodes der Lösung nach *Wijs* ändern, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 5

Ueberschüssiges Jod in der Lösung nach <i>Wijs</i> (stöchiometrisch berechnet) g/l	Jodzahl		Differenz	
	nach 2 Stunden	nach 24 Stunden		
5,57—5,66	193,4 194,5	193,9 198,0	197,4 197,7	3,8
6,03	182,0 181,0	181,5 183,0	182,1 182,5	1,0
7,0	194,2 196,0	195,1 195,7	195,5 195,6	0,5

Man muss also in jedem Fall die Qualität des Jodtrichloridpräparates durch Titration und Berechnung feststellen, und der Jodüberschuss sollte nicht weniger als 7 g/l betragen. Bei der Berechnung geht man allerdings von der Annahme aus, dass das Jodtrichloridpräparat vollständig einheitlich sei, was jedoch meistens nicht zutreffen wird (Zersetzung des Jodtrichlorids zu Jodmonochlorid usw.). Die Titration mit Natriumthiosulfat und stöchiometrische Berechnung gibt also nur einen relativen Massstab, welcher jedoch für die vorliegenden Zwecke genügen dürfte. Um absolute Zahlen zu erhalten, müssten Halogenbestimmungen ausgeführt werden, was die ganze Methode jedoch etwas umständlicher gestaltet.

Die Ueberprüfung der Methode *Stähli*, die dank der Anregung von *Seher* und *Arends* durchgeführt wurde, hat damit zu sehr wertvollen Ergebnissen geführt:

Die Modifikation von *Stähli* bedingt nach Ausschaltung der hier aufgezeigten Fehlermöglichkeiten unseres Erachtens einen sehr wesentlichen Fort-

schritt in der Methodik der Jodzahlbestimmung. Sie kann je nach Ausfall der weiteren Ueberprüfung als die geeignete Methode für die neue Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches in Frage kommen.

Die abweichenden Resultate von *Seher* und *Arends* sind anderseits auch verständlich geworden und haben zu einer wertvollen Abklärung des Problems geführt.

Zusammenfassung

Bei der Herstellung der von *H. Stähli* modifizierten Lösung nach *Wijs* gemäss gegebener Vorschrift erhielten wir teilweise Lösungen mit nur 5,6 bis 5,7 g/l überschüssigem Jod und konnten damit nicht in allen Fällen eine Konstanz der Jodzahlen bei Verlängerung der Einwirkungszeit von 2 Stunden auf 24 Stunden erzielen. Nachdem zusätzlich noch etwas überschüssiges Jod bis auf den Betrag von 7 g/l zugefügt wurde, ergaben auch die Oele mit hohen Jodzahlen, vor allem Leinöl, praktisch konstante Werte. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der modifizierten *Wijs*-Lösungen resultieren daraus, dass die käuflichen Jodtrichloridpräparate wechselnde Zusammensetzung aufweisen.

Résumé

La solution de *Wijs*, préparée selon la modification de *H. Stähli*, n'a pas toujours permis d'obtenir un indice d'iode constant quand on prolonge la durée d'action du réactif de 2 à 24 h., et ceci parce que cette solution ne contenait parfois que 5,6 à 5,7 g d'iode en excès par litre. En portant l'excès d'iode à 7 g par litre, on a obtenu des valeurs constantes, même pour des huiles d'indice d'iode élevé comme, par exemple, l'huile de lin. Les différences constatées dans la composition de la solution de *Wijs* ci-dessus sont causées par des variations de la composition des préparations commerciales de trichlorure d'iode.

Summary

Examination of the determination of the iodine number according to *Wijs* and following the modification proposed by *H. Stähli*. This modification is said to give constant iodine numbers, even after a reaction time varying from 2 up to 24 hours. It has been found that an excess of iodine equal to 7 g/l is necessary in order to obtain constant iodine numbers, even for oils with high iodine numbers, such as flax seed oil. The solutions prepared with commercial iodine trichloride sometime contain a smaller iodine excess (about 5,6—5,7 g/l), owing to variations in the composition of the reagent; such solutions do not give constant iodine numbers.

Literatur

Seher, A., Arends, W., diese Mitt. gleiches Heft S. 1.

Stähli, H., diese Mitt. **46**, 121 (1955).

Treadwell, F. P., Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II (1919), S. 283.