

Über den Nachweis und die Bestimmung kleiner Mengen Jod in Ölen.

Von

G. Fendler und W. Stüber.

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Untersuchungsamtes der Stadt Berlin.)

Direktor: Geheimer Regierungsrat Prof. Proskauer.

(Der Redaktion zugegangen am 8. Dezember 1913.)

I.

Anlaß zu dieser Arbeit gaben die außerordentlich schwankenden Literaturangaben über den Jodgehalt des Lebertrans.

Nach Dr. Jongh¹⁾ enthielt brauner Lebertran 0,0406%, heller Tran 0,0374% Jod; nach König²⁾ enthält Lebertran im Mittel 0,030% Jod; Schmidt³⁾ gibt 0,0002—0,0003%, Hagers Handbuch 0,002—0,003% an. Stanford⁴⁾ fand nicht über 0,000434%, im filtrierten Tran sogar nur 0,00004%, Gorges⁵⁾ im Maximum 0,05% usw.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese so sehr voneinander abweichenden Ergebnisse ihren Grund nicht in starken Schwankungen des Jodgehaltes im Lebertran haben, sondern daß sie zum großen Teil auf die Anwendung unzureichender analytischer Methoden zurückzuführen sind.

Bei einzelnen Autoren läßt sich dies ohne große Mühe nachweisen. Eine Fehlerquelle scheint uns bereits durch zu starkes Erhitzen bei der Veraschung bedingt, wobei eine Verflüchtigung von Jodid eintreten kann. Dies ist beispielsweise

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachse, 5. Auflage, S. 910.

²⁾ J. König, «Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel», 4. Auflage, Bd. 1, S. 66.

³⁾ Schmidts Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 652.

⁴⁾ Pharmaceutische Zeitung, 1884, Bd. 29, S. 671.

⁵⁾ Journ. Pharm. Chim., 1896 [6], Bd. 3, S. 228; Chem. Zentralblatt, 1896, Bd. 1, S. 768.

zu befürchten, wenn die Lebertranseife mit Salpeter verpufft (Gorges u. a.) und die Kohle noch dazu in der Muffel bei starker Rotglut verascht wird (Gorges). Hierbei müssen Jodverluste eintreten. Bei der Salpeterschmelze ist auch mit Jodatbildung zu rechnen, was nicht von allen Autoren berücksichtigt wird. Andererseits hat man bei der Veraschung mit Salpeterzusatz zu befürchten, daß die Asche nitrihaltig ist. Berücksichtigt man dies nicht, so muß besonders dann ein ganz falsches Ergebnis erhalten werden, wenn man unter Benutzung jodentbindender Mittel destilliert und das Destillat in Jodkaliumlösung auffängt. (Reboul.) Auch erscheint es zweifelhaft, ob von allen Verfassern der Prüfung der Reagentien auf Jodgehalt die nötige Aufmerksamkeit gewidmet worden ist.

Wir geben im folgenden zunächst eine kleine Übersicht über eine Anzahl von anderen Autoren benutzter Methoden.

B. Barral¹⁾ verbrennt das Öl in einem besonderen Apparat und weist das Jod im wässrigen Verbrennungsprodukt nach. Er fand auf diese Weise stets im Lebertran, nicht aber im Mandel-, Senf- und Olivenöl Jod.

Stanford²⁾ verseift 300 g Lebertran mit 60 g Ätznatron, verascht und behandelt einen Teil der Aschenlösung mit nitroser Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff; er vergleicht dann kolorimetrisch.

Gorges (l. c.) behandelt 25 g Lebertran mit 25 g Salpeter und 30 g alkoholischer Kalilauge, trocknet und erhitzt auf dunkle Rotglut (!). Die Aschenlösung wird mit Essigsäure angesäuert, mit Ammoniumpersulfat versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt; die Schwefelkohlenstofflösung wird mit $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfat titriert.

Hugo Andres³⁾ verascht 3 (!) g Lebertran mit 2 g Soda, löst die Asche, filtriert, säuert mit rauchender Salpetersäure an, schüttelt mit Schwefelkohlenstoff aus und titriert mit

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. des sciences, Bd. 84 (1877), S. 308.

²⁾ Pharm. Journ. (3), Bd. 14, S. 353; Benedikt-Ulzer, 4. Auflage, S. 730.

³⁾ Pharm. Zeitung f. Rußland, Bd. 28, S. 145—148; Chem. Zentralblatt, 1889, Bd. 1, S. 553.

$1/10$ (!)-n-Thiosulfatlösung. Er fand in blondem Lebertran im Mittel 0,02% Jod, in gelbem 0,031%.

Dieterich¹⁾ löst die Salpeterschmelze in Wasser, säuert an und bestimmt das Jod gewichtsanalytisch als Jodsilber.

Seyda²⁾ verascht 20 g Lebertran mit 40 g Ätznatron, leitet in den Aschenauszug Kohlensäure ein, fällt das Natriumcarbonat mit Alkohol, filtriert, dampft ein, brennt weiß, löst in Wasser und schüttelt nach dem Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumnitrit mit Chloroform aus; er begnügt sich mit dem qualitativen Nachweis. Gleichzeitig weist Verfasser besonders im Hinblick auf die Baumannsche Methode des Nachweises geringer Jodmengen in tierischen Geweben auf die Nachteile der Verwendung von Salpeter bei der Veraschung hin.

E. Reboul³⁾ verseift, verbrennt mit Salpeter, löst in Salzsäure, versetzt mit Eisenchlorid, treibt das Jod in Jodkaliumlösung über und titriert mit $1/100$ -n-Thiosulfatlösung.

Daß verschiedene dieser Methoden fehlerhaft sind und unbedingt zu falschen Ergebnissen geführt haben müssen, ist klar. Es soll damit jedoch nicht gesagt sein, daß sie sämtlich unbrauchbar sind. Immerhin sind die Autoren, soweit wir die Literatur übersehen, den Beweis schuldig geblieben, daß ihre Verfahren befriedigende Ergebnisse liefern. Dies kann nur durch Untersuchung jodhaltiger Öle bekannter Zusammensetzung dargetan werden. Von diesem Gesichtspunkt sind wir ausgegangen.

Der von uns eingeschlagene Weg bietet nichts prinzipiell Neues, wohl aber den Vorteil, daß durch unsere Versuche seine Zuverlässigkeit dargetan ist.

Auch wir gehen davon aus, daß wir das Öl verseifen und verkohlen. Der wässrige Auszug der Kohle wird mit einem Oxydationsmittel behandelt, worauf das in Freiheit gesetzte Jod ausgeschüttelt und titriert wird.

Es war festzustellen, welches Oxydationsmittel und welches Ausschüttelungsmittel sich am besten eignet. Die dies-

¹⁾ Helfenberger, Annalen 1896; Pharm. Zentralhalle 1897, S. 302.

²⁾ Zeitschrift für öffentl. Chemie, 1897, S. 359.

³⁾ Bullet. de Pharm. du Sud-Est, 1898, S. 292; Pharm. Zentralhalle, 1898, S. 675.

bezüglichen Versuchsergebnisse sind im Teil II dieser Arbeit niedergelegt.

Der von uns eingeschlagene Weg ist mithin folgender:

«25 g Öl werden in einer Platinschale mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge¹⁾ verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die Seife über dem Pilzbrenner vorsichtig verkohlt. Die Kohle wird mittels eines kleinen Pistills zerrieben und vorsichtig weiter erhitzt, bis sie größtenteils verbrannt ist. Man behandelt sie dann mit heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten durch ein gehärtetes Filter und wäscht mit kaltem Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Es werden auf diese Weise etwa 150 ccm Filtrat erhalten; diesem fügt man 50 ccm verdünnte Schwefelsäure²⁾ und 20 ccm 10%ige Kaliumdichromatlösung hinzu, worauf man mit kleinen Mengen Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt. Die anzuwendende Tetrachlorkohlenstoffmenge ergibt sich von selbst, je nach der Menge des vorhandenen Jods. Bei Lebertran beispielsweise genügen insgesamt 10—15 ccm. Man überzeugt sich davon, daß die letzte Ausschüttelung nicht mehr gefärbt ist, andernfalls setzt man das Ausschütteln mit weiteren Tetrachlorkohlenstoffmengen fort.

Die vereinigten Ausschüttelungen werden mit Wasser gewaschen, das Waschwasser wird mit einigen Kubikzentimetern Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nun werden die vereinigten Tetrachlorkohlenstoffausschüttelungen ohne Verwendung eines Indikators mit $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung auf farblos titriert.

Die $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung wird nicht durch direkte Einstellung, sondern durch Verdünnen von $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung bereitet.

Um die Reagentien zu prüfen, führe man einen blinden Versuch aus, denn besonders das Kaliumhydroxyd ist nicht immer frei von Jod.»

Zum Zwecke der Nachprüfung dieser Methode benutzen wir als jodhaltiges Ausgangsmaterial «Jodipin», ein im Handel

¹⁾ In 100 ccm 14 g KOH und 70 ccm Alkohol, sowie die entsprechende Menge Wasser enthaltend.

²⁾ In 100 ccm etwa 24 g H_2SO_4 enthaltend.

befindliches farbloses Jodöl, dessen Jodgehalt wir gewichtsanalytisch kontrollierten.

Durch Verdünnen des Jodipins mit Olivenöl, das wir auf Jodfreiheit geprüft hatten, wurden Jodöle mit wechselndem geringen Jodgehalt hergestellt und nach dem oben beschriebenen Verfahren untersucht. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Angewandt 25 g Öl mit 0,04 % J.
Verbraucht 7,8 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung ¹⁾
Gefunden 0,0389 % J.
2. Angewandt 25 g Öl mit 0,02 % J.
Verbraucht 3,8 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,0189 % J.
3. Angewandt 25 g Öl mit 0,01 % J.
Verbraucht 2 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,00996 % J.
4. Angewandt 25 g Öl mit 0,01 % J.
Verbraucht 1,95 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,0097 % J.
5. Angewandt 25 g Öl mit 0,0048 % J.
Verbraucht 0,95 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,0048 % J.
6. Angewandt 25 g Öl mit 0,0034 % J.
Verbraucht 0,65 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,0033 % J.
7. Angewandt 25 g Öl mit 0,0024 % J.
Verbraucht 0,45 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,00224 % J.
8. Angewandt 25 g Öl mit 0,002 % J.
Verbraucht 0,4 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,00199 % J.
9. Angewandt 25 g Öl mit 0,0004 % J.
Verbraucht 0,1 ccm ca. $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung.
Gefunden 0,0005 % J.

Die Resultate zu 1—8 genügen den praktischen Anforderungen und tun die Brauchbarkeit der Methode dar. Daß bei sehr kleinen Jodmengen nur ein annäherndes Ergebnis zu erwarten ist, wie der Versuch 9 zeigt, darf nicht überraschen, denn wenn man auch, was selbstverständlich ist, mit einer sehr genau (in $\frac{1}{50}$ ccm) eingeteilten Bürette arbeitet, muß der Titrationsfehler bei einem Verbrauch von nur 0,1 ccm unver-

¹⁾ 1 ccm der Thiosulfatlösung entsprach 0,001246 g J.

hältnismäßig groß werden. Bei so kleinen Mengen dürfte der kolorimetrische Vergleich vorzuziehen sein. Nach dieser Richtung werden wir unsere Versuche fortsetzen; gleichzeitig werden wir bemüht sein, ein größeres analytisches Material über den Jodgehalt verschiedener Lebertransorten beizubringen. Vorerst teilen wir einige wenige Untersuchungsergebnisse mit. Wir fanden in drei verschiedenen Sorten «Oleum Jecoris Aselli vapore paratum D. A. B. V.»: 0,00099; 0,00075 und 0,00149% J.

Was den rein qualitativen Nachweis allerkleinster Jodmengen betrifft, so empfiehlt es sich zu verfahren wie oben angegeben, jedoch nur einmal mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff auszuschütteln und zu beobachten, ob der Tetrachlorkohlenstoff gefärbt ist.

Man verfehle jedoch hierbei erst recht nicht, blinde Versuche zur Prüfung der Reagentien auszuführen.

II.

Versuche zur Ermittlung des geeignetsten Verfahrens des Nachweises und der Bestimmung kleiner Jodmengen in Jodiden.

Durch zweckmäßige Veraschung jodhaltiger organischer Substanzen und geeignete Weiterbehandlung der Asche erhält man eine klare wässrige Lösung, in der sich das in der Ausgangssubstanz enthalten gewesene Jod in Form von Jodid oder Jodwasserstoff findet. Zum Zwecke des qualitativen oder quantitativen Nachweises setzt man das Jod nun durch ein geeignetes Oxydationsmittel in Freiheit und schüttelt es mit einem derjenigen Lösungsmittel, welchen es die bekannte charakteristische Violettfärbung verleiht, aus. Die Menge des vorhandenen Jods erfährt man alsdann durch Titration der so erhaltenen Jodlösung mit Thiosulfat oder durch kolorimetrischen Vergleich.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß sowohl in Chloroformlösung, als auch in Tetrachlorkohlenstofflösung noch 0,0002 bis 0,00025 g ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ mg) Jod in 100 ccm des Lösungsmittels durch die Violettfärbung erkennbar sind, wenn man 5 ccm der Lösung (enthaltend $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{80}$ mg J) in einem Rea-

genzglas mittlerer Stärke mit der gleichen Menge in einem zweiten Reagenzglas enthaltenen jodfreien Lösungsmittels in der Aufsicht bei weißem Hintergrunde vergleicht. Besser erkennbar ist die Violettfärbung noch, wenn man von oben in das Reagenzglas hineinsieht, oder aber die in einem möglichst schmalen Zylinderchen (10 ccm-Meßzylinder) enthaltene Flüssigkeit von oben her betrachtet.

Zum Zwecke des qualitativen Nachweises kleinster Jodmengen in Jodiden war nun zu ermitteln, unter Verwendung welches Oxydationsmittels es möglich ist, aus einer stark verdünnten wässerigen Lösung mit Hilfe von 5 ccm Ausschüttungsflüssigkeit noch jene geringste nachweisbare Jodmenge von etwa $\frac{1}{80}$ mg J herauszuholen.

Als Ausgangslösung diente eine Jodkaliumlösung, deren Jodkaliumgehalt 0,0005 g ($\frac{1}{2}$ mg) Jod im Liter entsprach.

Je 25 ccm dieser Jodkaliumlösung (entsprechend 0,0000125 g = $\frac{1}{80}$ mg J) wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 145 ccm Wasser gemischt und mit einem der folgenden Oxydationsmittel versetzt.

- a) 5 ccm 10%ige Kaliumnitritlösung.
- b) 10 « 10%ige Eisenchloridlösung.
- c) 10 « 10%ige Kaliumdichromatlösung.
- d) 10 « 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung.
- e) 10 » 10%ige Ammoniumpersulfatlösung.
- f) 10 » 5%ige Kaliumpermanganatlösung.

In jedem Falle wurde dann mit 5 ccm Chloroform einige Minuten kräftig geschüttelt; das Chloroform wurde abgelassen und es wurde mit wenig Chloroform nachgeschüttelt, bis die Menge der abgelassenen Flüssigkeit wieder 5 ccm betrug.

Bei der Verwendung von Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat (Jodsäurebildung!) war das Chloroform farblos; bei Verwendung von Kaliumnitrit wurde eine trübe Chloroformausschüttelung erhalten, deren Violettfärbung erst nach dem Behandeln mit entwässertem Natriumsulfat deutlich hervortrat. Die mit Kaliumdichromat und mit Ammoniumpersulfat behandelten Flüssigkeiten lieferten klare und deutlich violett gefärbte Chloroformausschüttelungen.

Für den qualitativen Nachweis kleinster Jodmengen in Jodiden können als Oxydationsmittel mit hin Kaliumdichromat, Ammoniumpersulfat und Kaliumnitrit in Betracht kommen.

Weiterhin war festzustellen, welches dieser Oxydationsmittel sich auch für die quantitative Bestimmung kleiner und mittlerer Jodmengen eignet.

Es wurde zu dem Zweck wie vorher verfahren, nur wurde als Ausgangslösung eine zehnfach stärkere Jodkaliumlösung verwendet, sodaß in der auszuschüttelnden Lösung $\frac{1}{8}$ mg Jod enthalten war.

Bei der Verwendung von Kaliumdichromat wurde eine Chloroformausschüttelung erhalten, deren Färbung mit derjenigen einer Vergleichslösung übereinstimmte.

Ammoniumpersulfat erwies sich als ungeeignet, da die Färbung der Chloroformlösungen schwächer war als diejenige einer Vergleichslösung.

Kaliumnitrit lieferte eine sehr deutlich gefärbte, aber trübe Ausschüttelung, welche zum Zwecke des Vergleichs erst mit Natriumsulfat behandelt werden mußte. Die Ausschüttelung besaß außerdem die unangenehme Eigenschaft, daß sie, sei es vor, sei es nach der Behandlung mit Natriumsulfat, sich innerhalb 2 Stunden entfärbte.

Die weiteren Versuche wurden auf Kaliumdichromat und Kaliumnitrit beschränkt; als Ausschüttelungsmittel wurden Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff benutzt.

Kaliumnitrit.

1. 25 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0189 g J.
- 150 > Wasser,
- 25 > verdünnte Schwefelsäure,
- 5 > 10%ige Kaliumnitritlösung,
- ausgeschüttelt mit 10 + 5 + 5 + 5, also im ganzen
- 30 > Schwefelkohlenstoff.

Die Schwefelkohlenstoffausschüttelung wurde 2mal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, das Washwasser mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

Die vereinigten Schwefelkohlenstoffausschüttelungen wurden mit $\frac{1}{100}$ -N-Thiosulfatlösung titriert.

Gefunden: 0,0185 g J = 97,9% der angewandten Menge.

2. Wie bei 1., jedoch unter Verwendung von 45 ccm (10 + 5) Tetrachlorkohlenstoff als Ausschüttelungsflüssigkeit.
Gefunden: 0,0187 g J = 98,9% der angewandten Menge.
3. 50 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0378 g J.
125 > Wasser,
25 > verdünnte Schwefelsäure,
5 > 10%ige Kaliumnitritlösung,
ausgeschüttelt mit 50 ccm (10 + 5) Tetrachlorkohlenstoff; weiter behandelt wie vorher.
Gefunden: 0,0378 g J = 100% der angewandten Menge.

Kaliumdichromat.

Wie orientierende Versuche ergeben hatten, ist es notwendig, einen großen Überschuß von Kaliumdichromat anzuwenden.

1. 25 ccm Jodkaliumlösung enthaltend 0,0189 g J,
150 > Wasser,
25 > verdünnte Schwefelsäure,
20 > Kaliumdichromatlösung (10%),
ausgeschüttelt mit 10 + 5 ccm, im ganzen
30 > Chloroform. Die Chloroformausschüttelung wurde mit 50 ccm Wasser gewaschen, das Waschwasser 4 mal mit je 3 ccm Chloroform nachgeschüttelt.
Gefunden: 0,0175 g J = 92,6% der angewandten Menge.
2. Wie bei 1., jedoch unter Verwendung von 35 ccm (10 + 5) Chloroform.
Gefunden: 0,0182 g J = 96,3% der angewandten Menge.
3. Wie bei 2.
Gefunden: 0,0181 g J = 95,8% der angewandten Menge.
4. 50 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0378 g J,
125 > Wasser,
25 > verdünnte Schwefelsäure,
20 > Kaliumdichromatlösung (10%),
ausgeschüttelt mit 10 + 5, im ganzen 45 ccm Chloroform, weiter behandelt wie vorher.
Gefunden: 0,0372 g J = 98,4% der angewandten Menge.
5. 25 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0189 g J,
150 > Wasser,
25 > verdünnte Schwefelsäure,
20 > Kaliumdichromatlösung (10%),
ausgeschüttelt mit 10 + 5, im ganzen 30 ccm Schwefelkohlenstoff, weiterbehandelt, wie vorher.
Gefunden: 0,0186 g J = 98,4% der angewandten Menge.

6. Wie bei 5.
Gefunden: 0,0186 g J = 98,4% der angewandten Menge.
7. 25 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0189 g J,
150 » Wasser,
25 » verdünnte Schwefelsäure,
20 » Kaliumdichromatlösung (10%),
ausgeschüttelt mit 10 + 5, im ganzen 35 ccm.
Tetrachlorkohlenstoff, weiterbehandelt wie vorher.
Gefunden: 0,0186 g J = 98,4% der angewandten Menge.
8. Wie bei 7., jedoch mit 45 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt.
Gefunden: 0,0186 g J = 98,4% der angewandten Menge.
9. Wie bei 8.
Gefunden: 0,0187 g J = 98,9% der angewandten Menge.
10. 50 ccm Jodkaliumlösung, enthaltend 0,0378 g J,
125 » Wasser,
25 » verdünnte Schwefelsäure,
20 » Kaliumdichromatlösung,
ausgeschüttelt mit 10 + 5, im ganzen 50 ccm
Tetrachlorkohlenstoff.
Gefunden: 0,0377 g J = 99,7% der angewandten Menge.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man sowohl bei der Oxydation mit Nitrit als auch bei der Oxydation mit Kaliumdichromat befriedigende Resultate erhält, wenn man mit Schwefelkohlenstoff oder mit Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt; weniger zuverlässig sind die Ergebnisse bei der Verwendung von Chloroform als Ausschüttelungsmittel. Wir ziehen das Kaliumdichromat dem Kaliumnitrit vor, wegen der bei den qualitativen Versuchen (s. o.) gemachten Erfahrungen. Ebenso bevorzugen wir den Tetrachlorkohlenstoff vor dem Schwefelkohlenstoff, weil er ein angenehmeres Arbeiten gestattet.