

Ueber die Bestimmung des Jods im Harn nach Kersting.

Von

Dr. Ferdinand Pecirka.

(Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie an der deutschen Universität
in Prag.)

(Der Redaktion zugegangen am 13. Mai 1883.)

In der Absicht Jod im Harn quantitativ zu bestimmen, habe ich mich zunächst mit der Methode von Kersting in ihrer ursprünglichen Form und in ihrer von Hilger angegebenen Modification bekannt gemacht und bin dabei zu einigen Thatsachen gelangt, welche mir einer Beachtung werth scheinen.

Das Kersting'sche Verfahren.

Bei der Ausführung des Kersting'schen Verfahrens bin ich in mehreren Punkten von der ursprünglichen Vorschrift abgewichen. Ich habe immer 50 cc. Harn in Arbeit genommen, dem eine abgemessene Menge Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte zugesetzt war; und habe denselben in einem Viertelliterkölbchen, nachdem er mit Natronlauge stark alkalisch gemacht worden war, auf ein Drittel oder ein Viertel eingekocht. Nach Kersting soll man nun den Harn unter guter Kühlung mit 20 cc. Schwefelsäure mischen. Ich habe dagegen das Kölbchen sofort an den Destillationsapparat befestigt und die Schwefelsäure durch ein mit einem Stopfen versehenes Trichterrohr zufließen lassen. Man hat dabei nur dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit, welche die Schwefelsäure aufnimmt, nahezu siedend heiss ist; sowie die ersten Tropfen Säure in die heisse Flüssigkeit gelangen, geräth sie in's Sieden, wodurch sofort eine gleichmässige

Mischung der Säure mit dem Harn bewerkstelligt wird. Lässt man die Säure in den kalten Harn fließen, so sammelt sie sich unter dem Harn an, und erwärmt man dann, so geht die Mischung plötzlich und so stürmisch vor sich, dass die Flüssigkeit aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird. Bei der Destillation verflüchtigt sich zuerst metallisches Jod, das sich im Kühlrohr condensirt, aber von der später übergehenden schwefligen Säure wieder gelöst und in die Vorlage gewaschen wird. Nur dann, wenn die der Destillation unterworfenen Flüssigkeit nicht mehr als 50 mgr. Jod, (in 50 cc. Harn) enthält, reicht die während der Destillation entwickelte schweflige Säure zur Entfernung des Jods aus dem Kühlrohr aus, gleichgültig ob man die Schwefelsäure unter Kühlung oder in der Wärme zugesetzt hat. Destillirt habe ich, bis die anfangs stark schäumende Flüssigkeit in ruhiges kleinblasiges Sieden kam; es ist dies der Zeitpunkt, zu welchem sich Schwefelsäure verflüchtigt. Das Destillat habe ich in einem 50er oder 100er Kölbchen aufgefangen und nach Beseitigung der schwefligen Säure mit Chlorkalk bis zur Marke aufgefüllt. Oxydirt man die schweflige Säure nicht ganz vollständig, so wirkt der Rest bei der Titrirung reducirend auf das Palladiumchlorür und man findet dann zu viel Jod. Um der völligen Oxydation sicher zu sein, habe ich die Flüssigkeit nach Zusatz der Stärkelösung mit so viel Chlorkalklösung versetzt, dass sie zuletzt schwach blau blieb. Anfangs entfärbt sie sich beim Stehen wieder und es ist daher ein wiederholter Zusatz von einem oder einigen Tropfen Chlorkalklösung erforderlich. Das Filtrat wurde zur Titrirung verwendet.

Die Titrirung habe ich so vorgenommen, dass ich die Palladiumchlorürlösung mit dem Harn in einem offenen Kölbchen kochte, und nicht in einem verschlossenen Gefässe erhitzte. Man erleidet dabei wider Erwarten keinen Verlust an Jodwasserstoff, wie sich aus wiederholten Titerstellungen mit Jodkalium ergab; die einzelnen Resultate waren bei diesen immer absolut genau. Auch habe ich die Palladiumchlorürlösung nicht so concentrirt angewandt, dass sie 1 mgr. Jod im cc.

anzeigt, sondern habe es zweckmässiger gefunden, sie auf das Dreifache zu verdünnen.

Die von mir erhaltenen Resultate, waren nicht besonders günstig. Statt 10 mgr. Jod in 100 cc. habe ich 8,4 bis 9,8 mgr., statt 50 mgr. in 100 cc. 46,0—48,8 mgr. wieder gefunden. Man erleidet also einen kleinen Verlust und es stimmen somit meine Erfahrungen mit den einschlägigen Hilger's überein.

Verfahren nach Hilger.

Bei Weitem ungünstigere Erfahrungen habe ich mit der von Hilger empfohlenen direkten Titrirung des Harns gemacht. Ich habe dabei immer zu viel Jod gefunden, sogar sehr erheblich zu viel, nämlich statt 10 mgr. Jod in 100 cc. 24,7—48,8 mgr. Dieser Misserfolg hat wohl hauptsächlich seinen Grund darin, dass man das Jod in einer gefärbten Flüssigkeit titriert. Arbeitet man mit farblosen Flüssigkeiten, so erkennt man den Endpunkt daran, dass sich die filtrirte farblose Probe auf Zusatz von jodhaltiger Flüssigkeit nicht mehr färbt. Bei der direkten Verwendung von Harn ist selbstverständlich diese Farbenveränderung der Flüssigkeit nicht mehr als Endreaktion zu verwerthen, man hat sich vielmehr nach dem Auftreten eines deutlichen Niederschlages von Palladiumjodür zu richten. Wie man sich aber leicht bei der Titrirung farbloser Flüssigkeiten überzeugen kann, bleibt eine unzweifelhafte Trübung schon aus, lange bevor sich die Flüssigkeit nicht mehr färbt. Nimmt man nun das Ausbleiben der Trübung als Endreaktion, so hat man bis dahin viel zu wenig Flüssigkeit verbraucht und der Jodgehalt des Harns ergibt sich dann als zu gross.

Neues Verfahren.

Dass die Kersting'sche Methode etwas zu kleine Zahlen ergiebt, hätte an sich nicht viel auf sich, da es sich dabei im schlimmsten Falle ja nur um einen Verlust von einigen mgr. Jod handelt. Wesentlicher ist dagegen der Umstand, dass sie zur Bestimmung von mehr als 50 mgr. Jod in 50 cc.

Harn kaum noch geeignet ist. Dieses Verhältniss entspricht aber nur einem Gehalte von 2 gr. Jodkalium in 1500 cc. Harn. Sehr lästig ist ferner die Nothwendigkeit, dass man die Destillation unausgesetzt überwachen muss, da die Flüssigkeit sehr leicht übersteigt. Ich habe daher ein Verfahren versucht, welches frei von solchen Uebelständen war. Bei demselben wurde der Harn mit Soda und Salpeter verascht und das Jod in der Lösung der Schmelze titirt. Das Hauptgewicht ist dabei darauf zu legen, dass die Lösung der Schmelze weder Salpetersäure noch salpetrige Säure enthält; denn diese oxydiren -- die Salpetersäure bei Gegenwart der Chloride des Harns -- das Palladiumchlorür und bedingen somit, dass man zu viel Jod findet. Die salpetrige Säure lässt sich aus der Lösung der Schmelze durch schweflige Säure entfernen, überschüssige Salpetersäure durch Zink in alkalischer Lösung, aber viel schwieriger als die salpetrige Säure durch schweflige Säure. Man vermeidet daher zweckmässig von vornherein einen zu grossen Ueberschuss an Salpeter. Den Salpeter ganz wegzulassen, ist nicht rätlich. Zwar lässt sich ein alkalischer Harnrückstand auch ohne Salpeter weiss brennen, aber man braucht dazu verhältnissmässig viel Zeit. Auch entginge man dabei nicht der Nothwendigkeit, salpetrige Säure entfernen zu müssen, denn wenn man Harn mit kohlensaurem Natron allein verascht, findet sich in der Schmelze salpetrige Säure. Harnsäure verhält sich ebenso. Die salpetrige Säure, welche in der ohne Salpeterzusatz bereiteten Harnschmelze vorhanden ist, braucht also nicht allein von Salpetersäure abzustammen, welche im Harn enthalten sein konnte, sondern bildet sich auch durch Oxydation der Harnsäure.

Zur schnellen Oxydation von 50 cc. Harn reicht 0,5 gr. Salpeter vollständig hin, der etwa bleibende Rest Salpetersäure lässt sich in der unten beschriebenen Weise leicht reduciren. Ein grösserer Ueberschuss an Salpetersäure kann allerdings auch noch beseitigt werden, aber man braucht dazu viel mehr Zeit, bei Verwendung von 1 gr. Salpeter auf 50 cc. Harn z. B. beiläufig 24 Stunden.

Das Verfahren ist im Speciellen folgendes:

Es werden 50 cc. Harn mit 0,5 gr. Salpeter (5 cc. einer 10procentigen Lösung) und 5 cc. einer Normalsodalösung in einer Platinschale verdunstet. Man erwärmt dabei die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden bis zu Ende, wodurch man erreicht, dass sich der eingedickte Rückstand aufbläht, auf der Wand der Schale vertheilt und so leicht völlig austrocknet. Bei niedrigerer Abdampfungstemperatur sammelt sich der Rückstand vorwiegend am Boden der Schale in dicker Schicht an und decrepitiert dann beim Trocknen. Der trockene Rückstand wird sofort weiss gebrannt, mit 5 cc. einer 10procentigen Natronlauge versetzt, und in der nöthigen Menge Wasser gelöst. In die Lösung legt man ein Zinkstäbchen von einigen cm. Länge, hält die Flüssigkeit warm, giesst sie nach einer Stunde in ein 100er Kölbchen ab und spült Schale und Zinkstab nach. Man versetzt darauf die Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung und säuert sie mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1:4) an. Wird die Flüssigkeit dabei nur schwach blau, so kann man sie sofort zum Titriren verwenden; ist sie dagegen stark blau oder gar grün oder braun, so muss die überschüssig vorhandene salpetrige Säure entfernt, das Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden. Zu diesem Zwecke setzt man der Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem oder saurem schwefligsaurem Natron zu, und leitet in die Flüssigkeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure. Das Einleiten von Kohlensäure ist deshalb nöthig, weil die salpetrige Säure durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird, dieses in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich, sobald die Flüssigkeit mit Luft in Berührung kommt, wieder zu salpetriger Säure oxydirt. Der Hergang bei dieser Reaction ist derselbe wie bei der Schwefelsäure-Fabrikation. Hat man einen Ueberschuss an schwefliger Säure hinzugefügt, so entfernt man diesen unter Einleiten von Kohlensäure wieder durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron. Man ist sicher, weder schweflige Säure in der Flüssigkeit zu haben, durch welche das Palladiumchlorür reducirt werden würde, noch salpetrige Säure, wenn die Flüssigkeit

schwach blau ist. Das Filtrat verwendet man zur Titrierung, die ich in der oben beschriebenen Weise ausgeführt habe.

Nach diesem Verfahren habe ich in einer grösseren Reihe von Bestimmungen statt 10 mgr. Jod in 100 cc. 9,84 bis 10,0 mgr.; statt 50 mgr. in 100 cc. 48,5—49,2 mgr. Jod gefunden. Die Methode gibt also mindestens so genaue Resultate wie die von Kersting, hat aber vor ihr entschieden den Vorzug einer leichteren Ausführbarkeit voraus.