

Über eine einfache Jodbestimmungsmethode.

Von

E. Winterstein,

aus dem agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums in Zürich,
und

E. Herzfeld,

aus dem chemischen Laboratorium der medizinischen Klinik in Zürich.

(Der Redaktion zugegangen am 17. September 1909.)

Für die Bestimmung des Jods bedient man sich bei Anwesenheit kleiner Jodmengen der kolorimetrischen Methode, indem man das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt, die wässrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschüttelt und die Intensität der Färbung mit derjenigen einer Lösung von bekanntem Jodgehalt vergleicht. Bei Anwesenheit größerer Jodmengen verfährt man nach Fresenius am besten in der Weise, daß man den Jodgehalt der filtrierten Schwefelkohlenstofflösung mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Methode gibt bei einiger Übung gute Resultate, bei Anwesenheit größerer Jodmengen muß man aber öfters mit Schwefelkohlenstoff ausschütteln: bei Anwendung jodhaltiger Harne entstehen dabei Emulsionen, welche die Trennung der Schichten außerordentlich verzögern. Bei Massenuntersuchungen ist das Arbeiten mit größeren Mengen Schwefelkohlenstoff recht lästig.

Da an der medizinischen Klinik der Universität Zürich eine größere Untersuchung über die Ausscheidungsverhältnisse des Jods bei Verabreichung von Jodpräparaten geplant war, haben wir uns zunächst veranlaßt gesehen, eine einfache, expeditiv Jodbestimmungsmethode auszuarbeiten, worüber wir im folgenden berichten möchten.

Das Prinzip der Methode besteht in folgendem: Man erhitzt die mit Phosphorsäure angesäuerte jodidhaltige Lösung mit einem Überschuß von Wasserstoffsperoxyd und treibt das dabei freigewordene Jod durch Erwärmen und unter Durchleiten eines Luftstromes in eine Kaliumjodidlösung und titriert sodann mit Natriumthiosulfat das übergegangene Jod.

Die unten stehenden Zahlen beweisen, daß diese Methode

auch bei Anwesenheit von größeren Mengen Chloriden und Bromiden sehr genaue Zahlen liefert.

Wir verfahren im Detail wie folgt: 50 ccm der zu untersuchenden Lösung wurden in einen 250 ccm fassenden Rundkolben gebracht, mit 5 ccm reiner Phosphorsäure und 10—20 ccm gewöhnlicher Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. (Wir haben uns überzeugt, daß die Anwendung von reinem Perhydrol, welches wir anfänglich in Mengen von 5 ccm verwendeten, nicht nötig ist.) Der oben verjüngte Kolben wird mit einem eingeschliffenen, bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohr, ähnlich den gewöhnlichen Waschflaschen, abgeschlossen; das oben umgebogene Rohr des Schliffes besitzt am Ende einen zweiten, in einen kurzen Kühler passenden Schliff. Der Kühler steht in Verbindung mit 2 Waschflaschen, welche zur Hälfte mit 10%iger Kaliumjodidlösung angefüllt sind. Nachdem die Reagenzien zusammengebracht worden sind, saugt man einen Luftstrom hindurch und erhitzt allmählich zum Sieden. Das Jod ist gewöhnlich innerhalb 20 Minuten ausgetrieben.

Man kann nach diesem Verfahren das Jod im Harn direkt bestimmen, doch ist es angezeigt, wegen des starken Schäumens den Harn zunächst unter Zusatz von Natriumhydroxyd auf ca. $\frac{1}{10}$ seines Volumens einzudunsten oder den alkalisch gemachten Harn nach dem Eindunsten zu veraschen und dann die Jodbestimmung in angegebener Weise ausführen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die im eingeäscherten Harn gefundene Jodmenge etwas größer gefunden wird als im eingedunsteten Harn. Augenscheinlich werden kleine Mengen des freiwerdenden Jods durch die im Harn vorhandenen organischen Stoffe gebunden. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch Kontrollversuche, über welche an anderer Stelle von anderer Seite des genaueren berichtet werden soll, festgestellt.

Um die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode darzulegen, bestimmten wir zunächst den Jodgehalt einer reinen Kaliumjodidlösung (16,8 g Kaliumjodid in 1000 ccm Wasser), deren Gehalt an Jod durch Fällen mit Silbernitrat und Abwägen des erhaltenen Jodsilbers im Gooch'schen Tigel ermittelt wurde. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0,1126 g Jod.

| Anzahl ccm KJ-Lösung | Entsprechend Jod | Verbrauchte ccm ($\frac{1}{10}$ -n-Na ₂ S ₂ O ₃) ¹⁾ | Gefundene Jodmenge |
|-------------------------|---------------------|--|-----------------------|
| 1 | 0,01126 | 0,8 | 0,01014 |
| 1 | 0,01126 | 0,85 | 0,01097 |
| 1 | 0,01126 | 0,85 | 0,01097 |
| 1 | 0,01126 | 0,9 | 0,01141 |
| 2 | 0,02252 | 1,65 | 0,02013 |
| 2 | 0,02252 | 1,70 | 0,02156 |
| 2 | 0,02252 | 1,70 | 0,02156 |
| 10 | 0,1126 | 8,7 | 0,1103 |
| 10 | 0,1126 | 8,6 | 0,1109 |
| 10 | 0,1126 | 8,8 | 0,1115 |

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, als wir der Jodidlösung kleinere oder größere Mengen Chlorid oder Bromid oder gleichzeitig beide zusetzten. Wir fanden z. B. bei Anwendung von 10 ccm der angegebenen Kaliumjodidlösung unter Zusatz von einigen Grammen Natriumchlorid und Natriumbromid im Mittel aus mehreren Bestimmungen 0,1134 g Jod.

In einem jodhaltigen Harn fanden wir nach dem Einäschern 0,0088 g Jod, wurde der Harn nur stark konzentriert, so fanden wir 0,0038 g Jod. In einem anderen Harn fanden wir 0,01141 g nach dem Einäschern; im eingedunsteten Harn nur 0,0077 g. Gleiche abweichende Zahlen findet man auch, wenn man das Jod mit Nitrosylschwefelsäure frei macht und nach Fresenius mit Thiosulfat titriert. Es werden also kleine Mengen von Jod durch die anwesenden organischen Stoffe gebunden. Folgende Versuche beweisen dies noch zur Genüge. Wir setzten zu 50 ccm normalem Harn 1 ccm unserer Kaliumjodidlösung und fanden anstatt 0,01126 g Jod nur 0,0059 g. Bei einem anderen Versuch waren die Differenzen kleiner, als wir zu 50 ccm Harn, welcher von einer anderen Person herrührte, 5 ccm Kaliumjodid = 0,0563 g Jod zusetzten, fanden wir 0,0320 g Jod.

¹⁾ Bei Anwesenheit sehr kleiner Jodmengen wird man wohl am besten eine verdünntere Thiosulfatlösung benutzen.