

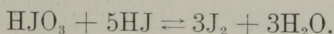
II. über die Titration sehr kleiner Jodmengen.

Nachdem das Jod der organischen Substanz angereichert und von den organischen Begleitstoffen befreit ist, erfolgt die eigentliche Bestimmung entweder kolorimetrisch nach v. FELLEBERG oder titrimetrisch. Beträgt die vorhandene Jodmenge mehr als 1 γ (= 0,001 mg), so kann sie in allen Fällen titriert werden.

Die Titration

(nach Winkler von G. Lunde und J. Böe.)

L. W. WINKLER¹⁷⁾ führt das Jodid durch Oxydation mit Chlorwasser in Jodat über, bringt das Jodat in saurer Lösung mit Kaliumjodid zur Reaktion und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat:



Diese Methode ist besonders in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern ausgebaut worden. STURM¹⁸⁾ titriert Jodmengen bis zu 1 γ herab, wobei er eine „Verzögerung“ des Indikatorumschlages berücksichtigen muß. HÖJER¹⁹⁾ hat kürzlich die Titration, wie sie von v. FELLEBERG und anderen und auch von uns verwendet wird, kritisiert. Es ist uns aber nicht gelungen, in seiner langen Arbeit eine einzige wirkliche Verbesserung zu finden.

Wir verfahren bei der Bestimmung folgendermaßen:

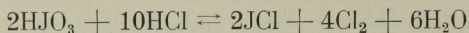
Der schwach geglühte, geringe Salzrückstand in der Platin-Goldschale wird in wenig Wasser gelöst und quantitativ in einen sorgfältig ausgedämpften, 50 ccm fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben übergespült. Zuerst werden zwei Tropfen etwa 15%ige jodfreie Salzsäure zugesetzt, dann etwa 0,5 ccm frisch hergestelltes Chlorwasser. Das Chlorwasser wird aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure hergestellt, und hält sich, wenn im Dunkeln und unter Luftabschluß aufbewahrt, einige Tage. Man darf zur Darstellung des Chlorwassers nicht Chlorkalk nehmen, da das Chlorwasser nach dieser Methode dargestellt, geringe Mengen Chlorsäure enthält. Die Oxydation des Jodids zu Jodat ist in wenigen Sekunden beendet. Das Chlor muß im Überschuß vorhanden sein, man überzeugt sich davon durch die momentane Ent-

¹⁷⁾ L. W. WINKLER, Zeitschr. angew. Chem. 28, 477, 494 (1915); 29, 207, 342 (1906); Pharmaz. Zentralhalle, 63, 386 (1922); 64, 511 (1923).

¹⁸⁾ A. STURM, Biochem. Zeitschr. 200, 273 (1928).

¹⁹⁾ J. A. HÖJER, Biochem. Zeitschr. 205, 273 (1929).

färbung eines zugesetzten Tropfens Methylorange. Das zugesetzte Methylorange stört die Titration nicht. Das überschüssige Chlor wird nun durch Kochen aus der Lösung entfernt. Um ein Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden, wird wenig pulverisierter, nach einem besonderen Verfahren (vergl. v. FELLEBERG) präparierter Bimsstein zugesetzt. Versuche von BÖE haben gezeigt, daß es beim Vertreiben der letzten Spuren von Chlor nicht auf den Grad der Konzentrierung der Flüssigkeit ankommt, sondern auf die Dauer des Kochens. Zwei Minuten langes Kochen genügt zur vollständigen Entfernung des Chlors, selbst wenn ein relativ großer Überschuß an Chlorwasser verwendet wurde. Man muß sich davor hüten, zu weit einzukochen, weil sonst Jodverluste infolge Verflüchtigung als Jodchlorid eintreten.



Der Kolben wird rasch abgekühlt und ein Körnchen Kaliumjodid zugesetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit 1/250 Natriumthiosulfatlösung titriert. Zwei Tropfen Stärkelösung werden gegen Ende der Titration zugesetzt. Nach diesem Verfahren haben wir stets Jodmengen bis zu 1 γ herab titrieren können. Der Titer ist bei so geringen Jodmengen etwas anders und muß mit einer bekannten Menge ähnlicher Größenordnung bestimmt werden, da die Übertitration hier berücksichtigt werden muß. Nach REITH²⁰) wird die Titration durch die Gegenwart von Bromiden gestört. Wir haben diese Beobachtungen nicht gemacht. Ferner wird die Titration durch Anwesenheit von Nitrit beeinträchtigt, worauf REITH ebenfalls hinweist. REITH zerstört die Nitrite vor der Titration mit Natriumazid. Im übrigen sei auf v. FELLEBERG's²¹) kürzlich erschienenenes Sammelreferat über Mikrojodbestimmung hingewiesen.

Die Titration nach Schulek und Stasiak

(von Karl Closs.)

E. SCHULEK und A. STASIAK²²) haben ein Verfahren zur Bestimmung des Jods in Schilddrüsenpräparaten ausgearbeitet. Sie verwenden für die Analyse 0,1 g Schilddrüsenpulver, dessen Gesamtjod zur Bestimmung gelangt. Die zu titrierende Jodmenge ist

²⁰) J. F. REITH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 48, 386 (1929).

²¹) v. FELLEBERG, diese Ztschr. N. F. 1, 242—263 (1929).

²²) E. SCHULEK und A. STASIAK, Pharmaz. Zentralhalle, 69, 113, 513 (1928).

deshalb verhältnismäßig groß, und wir können die Methode in der ursprünglichen Form deshalb als eine Halb-Mikromethode bezeichnen. Sie verfahren bei der Bestimmung wie folgt:

0,1 g Schilddrüsenpulver wird in einem Nickeltiegel mit 2,5 g Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen und bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt. Die aufgelöste Schmelze wird mit 20%iger Schwefelsäure neutralisiert (Methylorange als Indikator) und 4 ccm Bromwasser und nachher 5 ccm 5%ige Phenollösung, oder besser 0,5 ccm frisch bereitete Natriumhypobromitlösung (dargestellt aus einem Teil 5%iger Natronlauge und einem Teil gesättigtem Bromwasser) und nach dem Schütteln 0,5 ccm einer 5%igen Phenollösung zugegeben. Nach mehrmaligem Schütteln gibt man zur Lösung 0,1 g Kaliumjodid, 5 ccm 20%ige Phosphorsäure und nach fünf Minuten wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Es wurden nun Versuche darüber angestellt, ob sich diese Methode auch bei der Bestimmung des Jods in anderen und auch jodärmeren Substanzen unter Zugrundelegung des v. FELLEBERG'schen Verbrennungsverfahrens²³⁾ anwenden läßt.

Insbesondere war es von Interesse zu untersuchen, ob sich auch kleinere Jodmengen, als die von SCHULEK und STASIAK bestimmten, bei entsprechender Abänderung des Verfahrens mit befriedigender Genauigkeit titrieren lassen. Dies läßt sich tatsächlich erreichen, wenn man die folgenden Punkte berücksichtigt:

1. Die Lösung muß vor dem Versetzen mit Brom möglichst genau neutral sein. Dies erreicht man am besten dadurch, daß man erst mit 20%iger Schwefelsäure eben sauer macht und dann vorsichtig 5%ige Kalilauge zugibt, bis die Farbe des als Indikator verwendeten Methylorange nach gelb umschlägt. Ein Überschuß an Alkali ist unbedingt zu vermeiden, da in einem solchen Falle die Titrationswerte zu hoch ausfallen, weil das Nachbläuen der Stärke viel schneller erfolgt als bei der gewöhnlichen Titration.

2. Man darf keinen großen Bromüberschuß anwenden. Für Werte bis zu 200 γ Jod genügen zwei Tropfen gesättigtes Bromwasser. Es ist ratsam, das Bromwasser tropfenweise zuzugeben, bis die

²³⁾ v. FELLEBERG, „Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods“, *Ergebnisse der Physiologie*, 25, 176—363 (1926). G. LUNDE, K. CLOSS und K. WÜLFERT, „Untersuchungen über den Jodstoffwechsel I und II“, *Biochem. Ztschr.*, 193, 94 (1927); 206, 248 (1929).

Lösung deutlich gelb ist. Auf diese Weise bekommt man gleichzeitig einen ungefähren Begriff von der Menge des vorhandenen Jods. Von 50 γ Jod an aufwärts wird auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser erst Jod ausgeschieden. Es darf nicht soviel Brom in der Lösung vorhanden sein, daß bei Zusatz von Phenol eine Ausfällung eintritt.

3. Der Überschuß an Phenol muß reichlich sein. Bei Verwendung von nicht mehr als fünf Tropfen gesättigtem Bromwasser genügen 0,5 ccm 5% ige Phenollösung zur Entfernung des Bromüberschusses.

Nach Zusatz des Phenols soll die Lösung farblos und wasserklar sein. Eine gegebenenfalls auftretende schwache Trübung oder Ausflockung wird durch Zusatz von etwas Wasser wieder gelöst.

Nach dem Zusatz des Phenols schüttelt man mehrmals kräftig und läßt etwa zwei Minuten stehen. Man kann das Ansäuern vor der Titration genau so gut mit zwei Tropfen 20% iger Schwefelsäure, statt mit den von SCHULEK und STASIAK verwendeten 5 ccm 20% iger Phosphorsäure vornehmen. Die 5 ccm Phosphorsäure würden das Flüssigkeitsvolumen, das sowieso im allgemeinen schon etwa 10 ccm beträgt, unnötig vergrößern und dadurch die Bestimmung des Endpunktes bei der Titration erschweren.

Die Methode hat den Vorteil, daß sie nur einmaliges Verbrennen in der Goldschale unter Pottaschezusatz fordert, da bei der Titration Spuren von organischer Substanz und auch Salze fast keinen störenden Einfluß haben. Letztere bewirken lediglich das Auftreten von rötlichen Übergangstönen bei der Titration. Man kann mit der Methode auch Werte unterhalb 50 γ Jod sehr gut bestimmen, wenn man den Titer der Thiosulfatlösung für die entsprechenden Werte ermittelt. Die Werte stimmen sehr gut untereinander überein, und eine Kontrolle mit der WINKLER'schen Methode zeigte nirgends Abweichungen über 10%. Durch die hohe Salzkonzentration tritt die von A. STURM beschriebene „Verzögerung“ des Umschlages hier schon bei höheren Werten ein. Für kleine Werte empfiehlt es sich daher, die Verbrennung ganz in gewohnter Weise auszuführen.

Bei der Bestimmung des Thiosulfattiters (was täglich geschehen muß) ist es notwendig, die Lösung erst anzusäuern und dann, wie oben angegeben, wieder zu neutralisieren, weil sonst die Werte nicht vergleichbar sind. Man verwendet bei der Titration vorteilhafterweise eine englumige Bürette, die 10 ccm faßt und die es gestattet, auf Kubikmillimeter genau abzulesen. Bei beiden Titra-

tionsverfahren benutzt man eine Natriumthiosulfatlösung, die 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter enthält.

Die Methode von SCHULEK und STASIAK ist ungeeignet zur Kontrolle kolorimetrischer Resultate. Es ist nämlich weder in alkalischer, noch in neutraler, noch in saurer Lösung möglich, Nitrit mit Brom zu Nitrat zu oxydieren. Da aber Nitrit die Titration stört, muß es entweder durch Erhitzen mit Traubenzucker (SCHULEK und STASIAK) oder durch Umsetzung mit Natriumazid in saurer Lösung (J. F. REITH²⁴) entfernt werden. REITH verwendet ebenfalls Brom zur Titration, weil er behauptet, daß bei Anwendung von Chlor eventuell Bromat gebildet werden kann und dadurch Jod vorgetäuscht wird. Das Brom wird in saurer Lösung zugesetzt und auf dem Wasserbad weggekocht (PH etwa 1,6). Die Abweichungen sind bei der REITH'schen Methode bei Werten von 0,5 bis 1,5 γ Jod höchstens 5%, bei Werten von 1,5 bis 10 γ höchstens 2%.

III. Über die quantitative Bestimmung von anorganisch und organisch gebundenem Jod nebeneinander.

Es ist eine große Reihe von Versuchen angestellt worden, um über die Art der Bindung des Jods in den verschiedensten tierischen, pflanzlichen und auch mineralischen Produkten Aufschluß zu erhalten. Diese Aufgabe ist aber als eine der schwierigsten der analytischen Chemie zu bezeichnen, und die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete sind nur als Vorversuche zu bezeichnen.

Bei einer Trennung von verschiedenen Jodverbindungen kann man entweder von der verschiedenen Löslichkeit oder aber von der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit bestimmten Reagenzien Gebrauch machen.

So versuchte v. FELLEBERG²⁵) über die Art der Bindung des Jods in den Böden dadurch einen Aufschluß zu erhalten, daß er das Jod in salzsäurelösliches und salzsäureunlösliches aufteilte. Nach diesem Verfahren arbeitete auch BLEYER²⁶). J. BECK²⁷)

²⁴) J. F. REITH, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 48, 386 (1929).

²⁵) V. FELLEBERG, *Biochem. Zeitschr.* 152, 153 (1924).

²⁶) B. BLEYER, *Biochem. Zeitschr.* 170, 265 (1926).

²⁷) W. GAUS und R. GRIESSBACH, „Jodfrage und Landwirtschaft“, S. 95 (Sonderdruck aus: *Zeitschr. Pflanzenernähr. Düngung, Abt. A.* 13, Heft 6 (1929).