

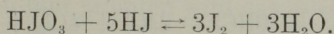
II. über die Titration sehr kleiner Jodmengen.

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:

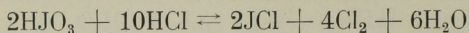
Der schwach geglühte, geringe Salzrückstand in der Platin-Goldschale wird in wenig Wasser gelöst und quantitativ in einen sorgfältig ausgedämpften, 50 ccm fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben übergespült. Zuerst werden zwei Tropfen etwa 15%ige jodfreie Salzsäure zugesetzt, dann etwa 0,5 ccm frisch hergestelltes 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).