Lösung eine grössere Menge von Natriumacetat; entsteht sodann an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ein Niederschlag, so weist derselbe auf die Gegenwart von Fluorwasserstoff hin.

Bei dem vorliegenden Gang ist, wie bereits bemerkt worden, die Anwendung der Reagentien in doppelt normaler Lösung Bedingung.

Welche von den durch die Gruppenreactionen angezeigten Säuren vorhanden sind, muss, wie bisher üblich, durch Anwendung der bekannten Specialreactionen ermittelt werden, gleichwie die Aufsuchung der übrigen, hier nicht aufgeführten, Säuren durch die für diese charakteristischen und gebräuchlichen Reactionen geschieht.

Riga, Polytechnicum.

Ueber den Nachweis von Jod im Harn.

Von

Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.)

In Band **30**, Seite 288 dieser Zeitschrift habe ich eine einfache empfindliche Probe zum Nachweis von Jod im Harne in Vorschlag gebracht, welche im Wesentlichen in folgendem gipfelt: Etwa 10 cc Harn werden mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und hierauf mittelst einer Pipette 2—3 Tropfen einer schwachen Chlorkalklösung in der Weise hinzugefügt, dass sie längs der Eprouvette herablaufen. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Jodmengen entsteht an der Ueberschichtungsstelle ein braungelber Ring, welcher sich nach Zusatz einer Stärkelösung intensiv blau färbt.

Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Probe, welche seit dem Jahre 1891 in unserem Laboratorium zum Nachweis von Jod im Harne mit stets gleichem und gutem Erfolge verwendet wird, beträgt für Harne $\frac{1}{382}$ Procent Jod, entsprechend $\frac{1}{500}$ Procent Jodkalium.

Als ich seiner Zeit meine Probe, sowie die bereits bekannten Proben zum Nachweis von Jod auf ihre Empfindlichkeitsgrenze für Harne prüfte, habe ich die schon vielfach gemachte Wahrnehmung bestätigt gefunden, dass eine ceteris paribus für wässrige Lösungen als empfindlich zu bezeichnende Probe durchaus nicht dasselbe Ergebniss bei Harnen liefert,

dass vielmehr die Empfindlichkeit einer Probe für Harne sich häufig anders gestaltet, als man nach der Empfindlichkeit dieser Probe für wässrige Lösungen annehmen könnte. — Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass es bei der complicirten und ausserordentlich wechselnden Zusammensetzung der Harne unbedingt nothwendig sei, die Empfindlichkeit einer Probe an zahlreichen verschieden zusammengesetzten normalen und pathologischen Harnen festzustellen, ehe man eine für Harne im Allgemeinen geltende Empfindlichkeitsgrenze anzugeben berechtigt ist.

Vor Kurzem hat nun Henrik Sandland die für den Nachweis von Jod im Harne vorgeschlagenen Proben einer vergleichenden Prüfung¹⁾ unterzogen und gelangt zu dem Ergebnisse, dass die bekannte, auf Zusatz von Kaliumnitrit und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform beruhende Probe die empfindlichste sei.

Sandland empfiehlt die Probe in folgender Ausführung:

Zu 5 cc Harn setzt man 1 cc verdünnte Schwefelsäure (1:4) und 1–3 Tropfen Natriumnitritlösung (1 Theil Natriumnitrit und 500 Theile Wasser) hinzu und schüttelt das Ganze mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform um. Bei Gegenwart von Jod färbt sich das Chloroform deutlich rosa.

Diese Reaction soll noch bei einem Gehalt von weniger als $\frac{1}{1000}$ Procent ein sicheres Resultat liefern.

Dass diese schon lange übliche Probe zum Nachweis von Jod in wässrigen Lösungen einen hohen Empfindlichkeitsgrad besitzt, war mir ebenso bekannt wie die Thatsache, dass dieselbe Probe für Harne nicht jenen Empfindlichkeitsgrad zeigt wie die von mir in Vorschlag gebrachte Probe.

Auf Grund der Sandland'schen Arbeit habe ich die diesbezüglichen Versuche wiederholt und lasse Seite 545 die aus mehreren Versuchen erhaltenen Mittelwerthe folgen.

Diese Daten bestätigen auf's Neue, dass meine zum Nachweis von Jod im Harne in Vorschlag gebrachte Probe relativ erheblich empfindlicher ist, als die Probe mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure. Die unterste Grenze meiner Probe liegt — auf Jodkalium berechnet — bei circa 0,002 % Jodkalium, während die Probe

¹⁾ Archiv d. Pharmacie, 1894, Heft 3. Vergl. hierzu auch dieses Heft, Bericht Abtheilung IV. 2.

I. Wässrige Lösungen.

100 cc Wasser enthielten Jodkalium in Grammen	Entsprechend Jod in Grammen	Probe nach Sandland:	Probe nach A. d. Jolles:
0,001	0,000765	Chloroform schwach rosa gefärbt	Der blaue Ring nicht constatirbar.
0,002	0,001530	Chloroform deutlich rosa gefärbt	Der blaue Ring nicht constatirbar.
0,003	0,002295	Chloroform rosa gefärbt	Ring sehr schwach blau.
0,004	0,003060	Chloroform violett gefärbt	Ring schwach blau.
0,005	0,003825	Chloroform violett gefärbt	Ring deutlich blau.

II. Harn e.

100 cc Harn enthalten Jodkalium in Grammen	Entsprechend Jod in Grammen	Probe nach Sandland:	Probe nach A. d. Jolles:
0,001	0,000765	Chloroform nicht gefärbt	negativ.
0,002	0,001530	Chloroform nicht gefärbt	Der Ring ist schwach blau.
0,003	0,002295	Chloroform nicht gefärbt	Der Ring ist blau.
0,004	0,003060	Chloroform nicht gefärbt	Der Ring ist blau.
0,005	0,003825	Chloroform sehr schwach rosa gefärbt	Der Ring ist blau.
0,006	0,004590	Chloroform schwach rosa gefärbt	Der Ring ist blau.

nach Sandland bei 0,005 % kaum positiv ausfällt. Ich glaube daher neuerdings meine Probe als eine sehr empfindliche und auch als eine bequeme — da in jedem Laboratorium, in welchem Harn-Analysen ausgeführt werden, eine verdünnte Chlorkalk-Lösung und concentrirte Salzsäure schon zum Nachweis von Indican stets bei der Hand sind — bezeichnen zu können.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich hier noch auf eine in letzter Zeit gemachte Wahrnehmung hinweisen.

Nach der Darreichung von Balsamum copaivae treten im Harne Substanzen auf, welche Jod addiren, wodurch die Probe zum Nachweis von Jod im Harne entsprechend unempfindlicher wird. In solchen Fällen empfiehlt es sich etwa 10 cc Harn mit 5 cc Chloroform auszuschütteln, zu filtriren und im filtrirten Harne meine Reaction durchzuführen.

Bezüglich der quantitativen Jodbestimmung im Harne schlägt Sandland im Princip folgende Verfahren vor:

I. Durch Fällen des mit Salpetersäure angesäuerten Harns mit Silbernitrat, Reduction der Silberfällung mit Zink und Salzsäure, Destillation der erzielten Lösung mit Eisenchlorid und Titriren des in Jodkaliumlösung aufgefangenen Destillats mit $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

II. Durch Eindampfen des Harns nach Zusatz von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Verkohlen und Veraschen des Rückstandes, schwaches Ansäuern der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure und Destillation mit Eisenchlorid.

Ich habe beide Methoden an verschiedenen mit genau bestimmten Jodkaliummengen versetzten Harnproben nach Vorschrift des Verfassers durchgeführt und bin ebenso wie bei der von mir in Band 30, Seite 290 dieser Zeitschrift zur quantitativen Jod-Bestimmung im Harne vorgeschlagenen Methode zu vollkommen befriedigenden Resultaten gelangt.