

# Ueber den Nachweis von Jod bei Anwendung organischer und anorganischer Jodverbindungen.

Von

**Arvid Blomquist,**

exam. Apotheker.

---

Auf Ersuchen des Herrn Professors E. Welander in Stockholm habe ich vom October des Jahres 1900 bis zum Februar des Jahres 1901 eine Anzahl Untersuchungen theils über die Elimination von Jod durch die Nieren, theils über den Jodgehalt des Blutes und der Milch sowie, bei drei Todesfällen, der Thyreoidea, der ganz ausgewässerten, zum Theil ausgewässerten und nicht ausgewässerten Niere, des Blutes aus dem Herzen, des Retroperitonealfettes, des Fettes des Omentums, des Mesenterialfettes, der Thymus, der Leber und des Fettgewebes der Hinterbacken ausgeführt. Diese Untersuchungen sind zu dem Zwecke ausgeführt worden, einen Vergleich zwischen der Schnelligkeit anstellen zu können, mit welcher das Jod theils bei dem Gebrauch von Jodalbacid und Jodalkalien (Jodkalium), theils bei der innerlichen Anwendung und subcutanen Einspritzung von Jodipin — in einigen Fällen sind die Jodverbindungen auch per anum in den Organismus eingeführt worden — eliminiert wird. Die Untersuchungen umfassen 140 Proben von Harn, 43 Proben von Blut, 1 Probe von Faeces. 2 Proben von Milch, 17 Proben von Oedemflüssigkeit und 31 Theile von Leichen. Bei der Untersuchung des Harnes sind in der Regel 50, bei sehr geringem Gehalt desselben an Jod zuweilen auch 100 und bei der Untersuchung des Blutes, das aus sehr natürlichen Gründen nur in begrenzten Mengen zur Verfügung stand, 20 bis 40 Gr. der Analyse

unterworfen worden. Die Untersuchungen sind in der Weise ausgeführt worden, dass die abgewogene Harn- oder Blutmenge mit 2 Gr. Natriumbicarbonat und 10 bis 15 Tropfen Natronlauge versetzt und dann alles auf einem Sandbade zur Trockene eingedampft wurde. Aus Bequemlichkeitsrücksichten ist anstatt Soda, Natriumbicarbonat angewendet worden, denn die hierbei gegen das Ende der Abdampfung frei werdende kleine Menge Kohlensäure bewirkt, dass sich die eingetrocknete Kruste leicht von der Wand der Schale ablösen lässt, wodurch, namentlich bei einer Massenanalyse, viel Zeit gespart wird. Nachdem die trockene Kruste von der Wand der Schale abgekratzt und unter den trockenen Rückstand am Boden derselben gemischt worden ist, wird der ganze Verdampfungsrückstand in der Schale bis zum Glühen erhitzt und glühen gelassen, bis die organischen Stoffe zerstört sind und sich nur noch ein kohliges Glühungsrückstand findet. Die Erhitzung darf nicht so weit getrieben werden, dass alle Kohle verbrennt, weil dann, ungeachtet sich ein grosser Ueberschuss von Alkali findet, möglicherweise Jodat gebildet wird, denn die kleinen Jodmengen, die hier nachgewiesen werden sollen, machen es nothwendig, alle kleinen Fehlerquellen zu vermeiden, durch welche das Ergebniss der Untersuchung beeinflusst werden könnte.

Um die Lösung, in welcher das Jod nachgewiesen werden soll, möglichst concentrirt zu erhalten, wird der kohlige Glühungsrückstand mit so viel 20% Chlorwasserstoffsäure behandelt, als sich zur Sättigung der 2 Gr. Natriumbicarbonat, womit der zu untersuchende Gegenstand gleich im Anfange versetzt worden ist, als nothwendig erweist, oder, in runder Zahl, mit 4 Ccm. (3·9).

Die erhaltene Lösung, die ausser Jodnatrium hauptsächlich Chlornatrium enthält, wird durch ein kleines befeuchtetes Filtrum gezogen, worauf man das Ungelöste auf dem Filtrum zugleich mit der Porzellanschale mit so viel destillirtem Wasser abwäscht, dass das Volumen des Filtrates 4 Ccm. beträgt. Das Filtrat wird hierauf zur Controle in zwei gleiche Theile geschieden und in zwei kleine Porzellanschalen geschüttet, wo man ihm so viel 20% Chlorwasserstoffsäure tropfenweise zusetzt, dass die Lösungen deutlich sauer werden — 1 à 2 Tropfen über den Neutralitätspunkt sind hinreichend. Die sauer gemachten Lösungen werden gelinde

erwärmt, um die Kohlensäure und bei der Glühung gebildetes Cyan zu entfernen. Die kleine Menge Cyan, welches aus den Stickstoffverbindungen entsteht, wirkt nämlich, wie ich zu finden geglaubt habe, auf die Nachweisung des Jods ziemlich störend ein, weshalb der Cyanwasserstoff, der sich gebildet hat, entfernt werden muss.<sup>1)</sup> Die chlorwasserstoffsäuren Lösungen werden schliesslich mit einigen Tropfen filtrirter Stärkelösung (1 + 100) versetzt, worauf man das Jod durch Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure oder Natriumnitritlösung (1 + 20), an der Spitze eines Glasstabes in die Lösungen gebracht, freimacht.<sup>2)</sup> Die Empfindlichkeit der Probe wird in hohem Grade vermehrt, wenn man die Stärkelösung vor der Freimachung des Jods zusetzt. Das frei gemachte Jod wirkt dann so zu sagen in statu nascendi auf die Stärke ein, und die Jodstärke wird dadurch als ein lange bestehen bleibender Niederschlag oder eine sich lange zeigende Färbung erhalten, wodurch man eine längere Observationszeit gewinnt, die für die Nachweisung der kleinen Mengen Jod sehr nothwendig ist.

Bei der Untersuchung des organischen Gewebes der Thyreoiden u. s. w., sowie der Faeces ist eine abgewogene Menge mit einem Ueberschuss von 20% Natronlauge bis zum Uebergang der Gewebe etc. in Albuminate, respective der Saporirung derselben erhitzt und die erhaltene Lösung sodann zur Trockene eingedampft und gegläht worden, worauf das Jod in der beschriebenen Weise nachgewiesen wurde.

Bei der Auflösung des kohligen Glühungsrückstandes in Chlorwasserstoffsäure muss man genau darauf achten, dass die Lösung ihre alkalische Reaction nicht vor der Filtrirung verliert. Namentlich ist es von grossem Gewicht, dass die Lösung, wenn Blut untersucht wird, bei der Filtration nicht sauer ist, denn aus dem im Blute enthaltenem Eisen entsteht bei

<sup>1)</sup> Nachdem diese Untersuchungen abgeschlossen waren, habe ich in einem in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 1899, von W. C. Andersson und A. Smith veröffentlichten Aufsatz diese meine Beobachtung bekräftigt gefunden. Jod und Cyan reagiren nämlich aufeinander in folgender Weise:  $\text{HCN} + \text{J}_2 = \text{HJ} + \text{CNJ}$ .

<sup>2)</sup> Die Jodstärke zeigt sich da als ein mehr oder weniger blaufarbiger Ring, der gegen den Boden der weissen Schale leicht zu beobachten ist.

dem Zusatz so vieler Chlorwasserstoffsäure, dass die Lösung sauer wird, Ferrichlorid, und dieses schlägt dann eine entsprechende Menge Jod nieder, welches auf dem Filtrum liegen bleibt. Sind kleine Mengen Jod vorhanden, was im Blute zumeist der Fall ist, kann solchergestalt die ganze Jodmenge verloren gehen und das Ergebniss der Untersuchung dadurch ein unrichtiges werden. Bei den Untersuchungen des Blutes auf Jod war ich überrascht, in ihm in den allermeisten Fällen kein Jod nachweisen zu können, ungeachtet der Jodgehalt des Harnes verhältnissmässig gross war — auch bei einem so grossen Jodgehalt des Harnes, dass er einer Jodkaliumlösung von 1 + 6000 entsprach (siehe unten), konnten mit Stärkelösung nur äusserst schwache Färbungen erhalten werden.

Ich wurde hierdurch zu dem Glauben geführt, dass ein Fehler in der Analyse vorlag, da ja Jod nothwendig im Blute vorhanden sein musste, um in den Harn übergehen zu können. Die Stoffe, von denen es sich denken liess, dass sie zu einem fehlerhaften Ergebniss der Untersuchung Anlass geben konnten, waren, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, hauptsächlich Cyan und Eisen, doch vermochte auch ein grosser Gehalt an organischen Stoffen nachtheilig auf das Ergebniss der Untersuchung einzuwirken, indem durch ihn die Kohlenmenge so gross wurde, dass sie bei der Filtrirung des mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure gelösten kohligen Rückstandes mechanisch einen Theil der Lösung zurückhielt.

Um Gewissheit darüber zu erhalten, ob Cyan, Eisen und ein grosser Gehalt an Kohle ein fehlerhaftes Ergebniss der Untersuchung verursachen können, führte ich folgende Versuche aus:  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{15}$ ,  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{5}$  Mgr. Jodkalium wurden in 50 Gr. Wasser aufgelöst, die Lösungen mit 2 Gr. Eiweiss (um einen grossen Gehalt an Kohle zu bekommen), 2 Gr. Natriumbicarbonat, 10 Tropfen Natronlauge und 50 Cgr. Cyankalium versetzt und nachher alles wie bei einer wirklichen Probe behandelt. Beim Vergleich der nach Erhitzung bis zum Glühen und Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure etc. erhaltenen Filtrate mit Jodkaliummengen, welche dieselbe Grösse wie die als Ausgangsmaterial angewendeten hatten und in einer gleich grossen Menge Wasser wie die Filtrate gelöst waren, konnte in der Intensität der

Jodstärkeverbindungen kein Unterschied bemerkt werden. Die Versuche wurden nun wiederholt, dabei jedoch den Proben je 50 Cgr. Ferrosulfat und 50 Cgr. Ferrichlorid zugesetzt, um zu sehen, ob ein Gehalt an Eisen Einfluss auf die Analyse habe, aber auch jetzt konnte kein Verlust an Jod constatirt werden. Um der Natur so nahe wie möglich zu kommen, verschaffte ich mir schliesslich Thierblut, von welchem 4 Proben zu 50 Gr. mit denselben Mengen Jodkalium wie bei den vorigen Versuchen versetzt und dann wie diese behandelt wurden, doch auch hier war das Jod ohne Schwierigkeit nachzuweisen, und nach der Intensität der Färbungen zu urtheilen, schien keine merkbare Menge Jod verloren gegangen zu sein.

Um die in den respectiven Lösungen enthaltenen Jodmengen wenigstens approximativ abschätzen zu können, machte ich als Vergleichsmaterial eine Anzahl Lösungen von 1 Theil Jodkalium auf 10.000 bis 230.000 Theile Wasser. In einer Lösung, welche 1 Theil Jodkalium auf 230.000 Theile Wasser enthält, ist das Jod mit genauer Noth direct in der Lösung nachzuweisen. Die Jodkaliumlösungen müssen hin und wieder erneuert werden, da sie sich bekanntlich nur eine kürzere Zeit halten. In einer Lösung, welche 1 Theil Jodkalium auf 10.000, 8000, 6000 Theile Wasser u. s. w. enthält, kann das Auge in der Intensität der verschiedenen Niederschläge keinen bestimmten Unterschied finden, weshalb ich den Jodgehalt hier nach der Schnelligkeit abgeschätzt habe, mit welcher sich die Jodstärke abgesetzt hat — diese Abschätzungen bewegen sich daher mehr auf dem Gebiete der Muthmassungen. Die Farbenscala, welcher ich gefolgt bin, ist folgende gewesen:

Schwacherothenrothe Farbe = minder als 1 K.J.	220.000	Aqua.
Rosenrothe Farbe . . . . . 1 "	220.000	"
Rothviol. Farbe, sich 1—2 Min. erhalt. 1 "	175.000	160.000 Aqua.
Rothviol. Farbe, sich 3—4 Min. erhalt. 1 "	150.000	130.000 120.000 Aqua.
Blauviol. Farbe, sich 1—2 Min. erhalt. dann in das Rothviolette übergeh. 1 "	120.000	100.000 Aqua.
Blaufärbung, schwacher Niederschlag von Jodstärke . . . . . 1 "	90.000	75.000 "
Blaufärbung, ziemlich starker Nieder- schlag . . . . . 1 "	60.000	50.000 "
Blaufärbung, starker Niederschlag . . 1 "	40.000	30.000 "

Blaufärbung, sich mehrere Tage er-				
haltend . . . . .	1 KJ.	25 000	20.000	Aqua.
Blaufärbung, sehr stark . . . . .	1 "	15.000	10.000	"
Blaufärbung, grütförmig . . . . .	1 "	8.000	7.000	6.000 Aqua.
Blaufärbung, sehr dick . . . . .	1 "	5.000	4.000	Aqua.

Die Farbenscala ist so aufzufassen, dass das Jod in 50 Gr. Harn, Blut u. s. w. nach der Ueberführung in Jodstärke eine Färbung gegeben hat, die derjenigen von einer gleich grossen Menge Jodkaliumlösung, z. B. von 2 Ccm. von einer Jodkaliumlösung 1 + 100.000 entspricht.

---