

# Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Teil II, Bestimmung kleinster Jodmengen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **15 (1924)**

Heft 6

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984395>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# MITTEILUNGEN

## AUS DEM GEBIETE DER LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10. — per Jahrgang. — Suisse fr. 10. — par année.  
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XV

1924

HEFT 6

### Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Dr. J. Werder.)

#### II.

#### Bestimmung kleinster Jodmengen.

Die früher<sup>34)</sup> angegebenen Methoden wurden etwas vereinfacht und verbessert. Prinzipielle Aenderungen wurden nicht vorgenommen. Eine solche wurde zwar versucht, aber ohne den gewünschten Erfolg. Es handelt sich um die Jodbestimmungsmethode von *Mc Clendon*<sup>35)</sup>. Dieser Autor verbrennt seine organischen Materialien nach Vorbehandlung mit Kalk in einem weiten Quarzrohr im Sauerstoffstrom. Das Rohr ist auf der einen Seite ausgezogen und nach abwärts gebogen. Der obere Teil der abgebogenen Partie ist mit einer Bleischlange umgeben, durch welche Kühlwasser fliesst, der untere taucht in Natronlauge. Sowohl die Vorlage, als der Verbrennungsrückstand wird auf Jod untersucht.

Meine Versuche führte ich in einem Rohr von 3,5 cm innerem Durchmesser aus. Sie scheiterten daran, dass trotz aller Vorsicht theerige Produkte, die noch Jod enthalten konnten, sich in dem abgebogenen, gekühlten Teil des Rohres ansetzten. Die vorgelegte Lauge war gelbbraun; es entwichen übelriechende Gase und selbst Rauch, die Resultate fielen unregelmässig aus. Das Reinigen des Rohres nach jedem Versuch war sehr umständlich.

<sup>34)</sup> Diese Mitteilungen, 1923, 14, 183.

<sup>35)</sup> *Mc Clendon*, The determination of iodine in iodine metabolism; Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine, 1923, 20, 351—352.

Neuerdings<sup>36)</sup> präzisiert *Mc Clendon* die Methode genauer, als es in der frühern Arbeit der Fall war. Er zitiert hier auch ein privates Schreiben, welches ich am 19. Oktober 1923 an ihn richtete und in welchem ich, übrigens in Uebereinstimmung mit meinen frühern Publikationen, zugab, dass ich noch nicht über alle Schwierigkeiten bei der Jodbestimmung herausgekommen sei. Ich hatte damals ziemliche Hoffnungen auf *Mc Clendons* Methode gesetzt, bin aber, wie gesagt, enttäuscht worden und zog dann doch vor, das eigene Verfahren weiter auszubauen.

Damit möchte ich nun durchaus nicht gegen die Methode von *Mc Clendon* auftreten. Dass sie richtige Resultate liefern kann, beweisen am besten die wertvollen Untersuchungen dieses Autors. Nur scheint es mir, dass sie nicht leicht zu erlernen und recht langwierig, umständlich in der Ausführung ist und eine kostspielige Apparatur erfordert. Die endgültige Bestimmung wird nur kolorimetrisch vorgenommen, während ich es für sicherer halte, bei etwas grössern Jodmengen stets der kolorimetrischen Messung eine Titration folgen zu lassen.

Bei der offenen Verbrennung, wie ich sie ausführe, besteht die Hauptfehlerquelle darin, dass überhitzt werden kann und dass dann Jod in Form von Alkalijodid entweicht, denn Alkalijodid ist bei heller Rotglut etwas flüchtig. Die Flüchtigkeit ist aber bei Gegenwart von viel Alkalihydroxyd oder -carbonat bedeutend geringer. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, ziemlich grosse Alkalimengen zu verwenden. Da aber ein Alkaliüberschuss die Verbrennung verzögert, wird vorerst nur vorsichtig verkohlt, dann die Kohle mit Wasser ausgezogen und der Rückstand für sich weiter verbrannt:

Der Jodnachweis wurde gegenüber früher noch etwas verschärft. Bei der kolorimetrischen Bestimmung muss ein bestimmtes Verhältnis zwischen der wässrigen Lösung und der Chloroformmenge eingehalten werden. Relativ zu kleine Chloroformmengen extrahieren das Jod zu unvollständig und haben ferner den Nachteil, dass das Chloroform zum Teil in der wässrigen Lösung gelöst bleibt. Nach unserer frühern Vorschrift (l. c.) wurde 1 cm<sup>3</sup> wässrige Lösung, erhalten durch dreimaliges Auswaschen des geglühten Rückstandes in der Platinschale, mit mindestens 0,02 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Man konnte so 0,3  $\gamma$ <sup>37)</sup> Jod noch deutlich wahrnehmen. Es wurde damals bemerkt, dass man «unter aller günstigsten Verhältnissen» noch 0,1  $\gamma$  wahrnehmen könne. Diese günstigen Verhältnisse sind geschaffen, wenn man die Wassermenge erniedrigt, also die Konzentration erhöht. Da man aber mit weniger als 1 cm<sup>3</sup> Wasser eine Platinschale von 8 cm Durchmesser, wie ich sie verwende, nicht mehr quantitativ auswaschen kann, gehe ich nun so vor, dass ich

<sup>36)</sup> *Mc Clendon*, The determination of iodine in food, drink and excreta, The Journal of Biological Chemistry, 1924, **60**, 289—299.

<sup>37)</sup> 1  $\gamma$  = 1 Millionstel Gramm.

den Schaleninhalt mit nur 0,3 cm<sup>3</sup> Wasser herauspühle und in ein Jodausschüttlungsröhrchen bringe und den kleinen, in der Schale verbliebenen Rest der Lösung, wie unten angegeben, in Rechnung ziehe. Aus dieser kleinen Flüssigkeitsmenge kann man das Jod mit 0,01 cm<sup>3</sup> Chloroform ausschütteln und so noch 0,1  $\gamma$  Jod deutlich sichtbar machen. Bei etwas grössern Jodmengen setzt man noch weitere kleine Mengen Chloroform zu.

Die Verfeinerung der Methode gestattet, mit kleinern Mengen Ausgangsmaterial zu arbeiten. Dadurch wird nicht nur Zeit erspart, sondern auch die kritische Periode der Bestimmung, nämlich die Periode der Verbrennung, wesentlich abgekürzt. Jodverluste beim Glühen sind so weniger zu befürchten. Da ja unsere Bestimmungen trotz aller Sorgfalt nicht die höchste wünschbare Genauigkeit besitzen und es uns doch in der Regel hauptsächlich auf die Grössenordnung ankommt, hat es auch keinen Zweck, danach zu trachten, dass möglichst grosse Jodmengen zur Bestimmung gelangen.

Auf die Verwendung des früher beschriebenen Mikrokolorimeters habe ich persönlich seither verzichtet, da bei denjenigen Mengen, für welche dieser Apparat in Betracht käme, die Titration eher angebracht ist.

Bei den organischen Stoffen ging ich dazu über, in den meisten Fällen statt der Pottasche als alkalischen Zusatz Kaliumhydroxyd zu verwenden. Bei Fetten ist ja die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unumgänglich notwendig. Nun enthalten aber die meisten pflanzlichen und tierischen Produkte Fett, welches doch auch Jod enthalten kann. Bei der einfachen Verbrennung mit Pottasche könnten da Verluste an Jod entstehen. Die Verseifung mit alkoholischer KOH vermeidet sie. Zugleich wird durch die KOH die ganze Masse so vollständig durchdrungen und grösstenteils gelöst, dass nicht zu befürchten ist, dass gewisse Partien nicht damit in Berührung kommen. Von der Verwendung des Kalkes sehe ich, so grosse Vorzüge er auch durch die Erleichterung der Verbrennung hätte, ab, da er eben das Material weniger gut durchdringt.

Der Alkoholzusatz beschleunigt nicht nur die Auflösung des Fettes, sondern in hohem Grade auch diejenige der Proteinstoffe. Selbst grob zerschnittenes Fleisch und Drüsenmaterial wird durch alkoholische Kalilauge auf dem Wasserbad in kurzer Zeit bis auf einige Fäserchen aufgelöst, während wässrige Lauge bedeutend weniger intensiv einwirkt.

Man verwendet Kaliumhydroxyd, rein, D A B 5, in Stangen der Firma *Merk*. Zeitweise wurde dieses Präparat als jodfrei befunden. Andere Lieferungen zeigten einen minimalen, aber gelegentlich in Betracht fallenden Jodgehalt. Eine Prüfung ist somit unerlässlich. Man führt sie aus, wie weiter unten bei der Untersuchung von Kochsalz angegeben ist, nachdem man die Lauge mit einer Spur Bisulfit versetzt und mit verdünnter HCl neutralisiert hat. Die Salzsäure wird für sich geprüft nach Neutralisation mit gereinigter Pottasche. Die Befreiung der Pottasche und des

Alkohols von den letzten Spuren Jod geschieht so, dass man 1 kg reine Pottasche in 810 cm<sup>3</sup> Wasser löst, diese nahezu gesättigte Lösung 6 mal mit je 500 cm<sup>3</sup> reinem, 95%igem Alkohol ausschüttelt und zum Schluss filtriert. Der abgetrennte Alkohol wird destilliert. Will man Alkohol allein reinigen, so destilliert man ihn mit ein wenig Pottasche.

Von den günstigen physikalischen Eigenschaften der Pottasche wird ergiebiger Gebrauch gemacht als früher. Bekanntlich ist eine konzentrierte Pottaschelösung in Alkohol unlöslich, ja sie verdrängt sogar aus einem Salzbrei den Alkohol, wie folgendes Beihpiel zeigt. Schüttelt man einen Salzbrei zur Auflösung des darin vorhandenen Jodides mit Alkohol und giesst die Flüssigkeit ab, so bleibt ein grosser Teil des Alkohols mit dem Salz im Kolben zurück. Setzt man nun einige cm<sup>3</sup> konzentrierte Pottaschelösung hinzu und schwenkt um, so vereinigt sich das Salz mit der Pottaschelösung und der Alkohol lässt sich nahezu ganz abgiessen. So kann man einem Salzbrei ohne Filtration durch mehrmaliges Ausschütteln mit Alkohol sein Jodid entziehen, ohne dass wesentliche Mengen Salz in Lösung gehen. Dies ist nicht nur wichtig bei der Analyse der Salze und der Gesteine, sondern das Prinzip lässt sich bei jeder Analyse anwenden, wie wir sehen werden.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, habe ich bei meinen Bestimmungen für die letzten Konzentrierungen und für das Verbrennen der letzten Reste organischer Substanz stets Platinschalen verwendet. Ich bin nun angefragt worden, ob sich nicht auch andere Gefässe verwenden liessen und habe, ohne selbst Versuche gemacht zu haben, Goldschalen als wohlfeileres Material empfohlen. Das Erhitzen muss ja so sorgfältig vorgenommen werden, dass ein Schmelzen des Goldes nicht zu befürchten ist. Zur Not liesse sich wohl auch mit Porzellanschalen arbeiten. Hier dürfte aber bei dem letzten Glühen eine Ueberhitzung und Verflüchtigung von Alkalijodid eher zu befürchten sein als bei Metallschalen, da die Beobachtung wohl etwas schwieriger sein wird. Darauf müsste also ganz besonders geachtet werden.

Wir wollen nun die Untersuchungsmethoden für die verschiedenen Materialien besprechen, indem wir mit dem einfachsten, dem Wasser, beginnen.

*Wasser.* Das Eindampfen unter Pottaschezusatz und das Verbrennen erfolgt genau, wie früher angegeben. Das Verbrennen kann nach Belieben in einer Eisen- oder in einer Platinschale vorgenommen werden. Statt nun aber den geglühten Rückstand mit 80—90%igem Alkohol zu verreiben, bis er schmierig wird, wobei die Platinschalen durch die harten Krusten oft leiden, befeuchtet man ihn mit einigen Tropfen der konzentrierten Pottaschelösung, giesst dann etwas 95%igen Alkohol darauf und verreibt ganz sanft mit einem Achatpistill oder einem abgeplatteten Glasstab. Der Rückstand wird dabei ohne Anwendung von Kraft teigig oder breiig und lässt sich sehr gut mit dem Alkohol ausziehen. Man ver-

reibt 3—4 mal mit einigen  $\text{cm}^3$  Alkohol, einer Menge, die sich einigermaßen nach der Menge des Rückstandes richtet und dampft den abgegossenen Alkohol nun in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein, nachdem man ihn mit Wasser verdünnt hat.

War der Trockenrückstand des Wassers gering gewesen und war die Verbrennung der organischen Substanz vollständig erfolgt, so haben wir nun einen kaum sichtbaren, farblosen Rückstand in der Schale, der auch beim darauffolgenden ganz leichten Glühen keine Bräunung zeigt. Ist der Rückstand grösser oder ist noch organische Substanz vorhanden, so darf ein Glühen ohne Alkalizusatz nicht erfolgen. Man setzt deshalb 2—3 Tropfen Pottaschelösung und etwas Wasser hinzu, so dass der Boden der Schale benetzt wird und dampft nochmals ein. Natürlich könnte dieser Pottaschezusatz auch bereits beim Eindampfen der alkoholischen Lösung erfolgen. Man glüht schwach, befeuchtet mit Pottasche, zieht wie vorhin mit Alkohol aus, dampft ein, zieht die Schale sorgfältig durch die Flamme, so dass der Boden eben in ganz schwaches Glühen kommt. Nach dem Erkalten setzt man  $0,3 \text{ cm}^3$  Wasser hinzu, sorgt durch Neigen nach allen Seiten dafür, dass der ganze Boden der Schale benetzt wird, stellt die Schale schräg, so dass die Flüssigkeit zusammenfließt und giesst sie nach ungefähr 1 Minute in ein Jodausschüttlungsröhrchen<sup>38)</sup>. Ein kleiner Teil der Lösung bleibt natürlich in der Schale zurück. Wieviel dieser Verlust ausmacht, das bestimmt man ein für alle mal durch Wägen der ausgegossenen Flüssigkeit. Bei den von mir verwendeten Platinschalen, sogenannten Normalschalen mit flachem Boden von 8 cm Durchmesser, wie sie in der Weinanalyse gebräuchlich sind, bleibt genau  $\frac{1}{5}$  der Flüssigkeit in der Schale zurück. Das Resultat der kolorimetrischen Bestimmung muss daher mit  $\frac{5}{4}$  multipliziert werden.

Man gibt nun zu der wässrigen Lösung, wenn man sehr geringe Jodmengen, etwa  $0,1$ — $0,3 \gamma$  erwartet,  $0,01 \text{ cm}^3$  Chloroform, bei grösseren Mengen,  $0,02$ — $0,06 \text{ cm}^3$ , fügt ein Tröpfchen Nitrit-Schwefelsäure<sup>39)</sup> hinzu und schüttelt kräftig 80—100 mal um. Dies Umschütteln erfolgt am besten, indem man das Röhrchen mit der einen Hand am obern Teil festhält und mit der andern Hand kräftig gegen den untern Teil schlägt, wobei das Röhrchen stets wieder in seine ursprüngliche Lage zurückfedert. Man zentrifugiert nun und führt die kolorimetrische Bestimmung durch Vergleichung mit Typlösungen aus, die mit Wasser auf dasselbe Volumen gebracht und mit derselben Menge Chloroform und Nitrit versetzt worden sind. Als Typlösungen verwendet man eine mit  $13,07$  und eine mit  $1,307 \text{ mg KJ}$ , entsprechend  $10$  und  $1 \text{ mg J}$  in je  $100 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit.  $0,01 \text{ cm}^3$  der erstern Lösung entsprechen  $1 \gamma$ ,  $0,01 \text{ cm}^3$  der letzteren Lösung

<sup>38)</sup> Ein oben schräg abgeschliffenes Röhrchen von 5 mm innerm Durchmesser und 80 mm Höhe. Man achte darauf, dass alle gleichzeitig verwendeten Röhrchen die gleichen Dimensionen haben.

<sup>39)</sup> Ein Körnchen Kalium- oder Natriumnitrit, ca.  $0,05 \text{ g}$ , in  $10 \text{ cm}^3 \frac{3}{1} \text{ n-H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Das Reagens ist täglich neu herzustellen.

0,1  $\gamma$  Jod. Man misst die Lösungen mit in  $\frac{1}{1000}$  cm<sup>3</sup> eingeteilten Pipetten von 0,1 cm<sup>3</sup> Gesamthalt ab. Die verdünnten Kaliumjodidlösungen sind einige Monate haltbar.

Zur kolorimetrischen Vergleichung bedient man sich am besten einer in einen Tubus gefassten Lupe. Ist der Jodgehalt nicht sehr klein, so setzt man nach Bedürfnis noch kleine, abgemessene Chloroformmengen hinzu, so dass gut vergleichbare, hellviolettrote Färbungen entstehen.

In der Regel wird nun nach der kolorimetrischen Bestimmung die Titration angeschlossen. Man verfährt dabei mit einigen Abänderungen, wie früher angegeben. Das Chlorwasser darf nicht mehr als einen Tag alt sein. Den Zusatz von 2 Tropfen n-HCl habe ich fallen gelassen, da die Lösung durch den Tropfen Nitrit-Schwefelsäure bereits sauer genug ist. Statt Kalkspathsplitterchen kann man mit Vorteil Siedesteinchen aus fein gekörntem, mit verdünnter Salpetersäure ausgekochtem und schwach geglühtem Bimsstein verwenden<sup>40)</sup>. Die  $\frac{n}{100}$  Thiosulfatlösung habe ich durch  $\frac{n}{500}$  ersetzt, die auch von *Winkler* bei den Jodbestimmungen in Kochsalz benützt wird. Der Titer der Lösung wird bestimmt, indem man die Titration mit einer bestimmten Menge Jodidlösung, entsprechend einigen Gamma Jod, ausführt.

Die kolorimetrische Bestimmung und die Titration wird in allen Fällen analog ausgeführt, wie hier bei Wasser angegeben worden ist.

*Gewöhnliches, nicht jodiertes Kochsalz.* 100 g Salz werden in einem 4—500 cm<sup>3</sup> fassenden Kolben aus Jenaerglas in etwa 300 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz einer kleinen Messerspitze Bisulfit gelöst und die Lösung mit HCl angesäuert. Durch die schweflige Säure wird eventuell vorhandenes Jodat zu Jodid, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure reduziert. Nach einigen Minuten macht man mit Pottasche gegen Phenolphthalein alkalisch und dampft unter beständigem Umschwenken über freier Flamme bis zum feuchten Kristallbrei ein. Man fügt nun 10—20 cm<sup>3</sup> Pottaschelösung und ca. 50 cm<sup>3</sup> Alkohol hinzu, wobei der Salzbrei zusammenfällt. Es dürfen beim Umschütteln keine durch Phenolphthalein rot gefärbte Salzkrusten bleiben. Der Alkohol wird in einen andern Kolben übergossen. Man setzt noch einige cm<sup>3</sup> Pottaschelösung zu, um zu sehen, ob der Salzbrei noch mehr zusammenfällt und noch alkoholische Lösung austreten lässt. Wenn dies nicht der Fall ist, schüttelt man noch 3 mal mit 30—40 cm<sup>3</sup> Alkohol aus, destilliert die vereinigten alkoholischen Lösungen ab, dampft den Rückstand im Kolben nach Zusatz von 0,5 bis 1 cm<sup>3</sup> Pottaschelösung nochmals zum Kristallbrei ein, schüttelt ihn 3 mal mit wenigen cm<sup>3</sup> Alkohol aus, dampft die Lösung nach Verdünnen mit Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von 6—10 Tropfen Pottaschelösung ein, indem man den Rückstand vorteilhaft zum Schluss mit einem Achatpistill verreibt, um ihn nahezu trocken

<sup>40)</sup> Privatmitteilung von Prof. *L. W. Winkler*, Budapest.

zu bekommen. Man verreibt nun diesen Rückstand 3—4 mal mit einigen  $\text{cm}^3$  Alkohol, indem man nach Bedarf noch einige Tropfen Pottaschelösung zusetzt. Dies ist zu empfehlen, wenn der Rückstand noch etwas voluminös und mehr krustenartig, als breiig ist. Man dampft den alkoholischen Auszug wieder unter Zusatz von 2 Tropfen Pottaschelösung ein, glüht ihn schwach und verfährt weiter, wie bei Wasser angegeben. Das öftere Ausziehen mit Alkohol vor dem Glühen erfolgt, um das Kochsalz möglichst zu entfernen, da beim Glühen in Gegenwart von Chloriden leicht Jod entweicht, wenn dem nicht durch verhältnismässig viel Alkali-carbonat entgegengewirkt wird.

*Gesteine und Erde.* Bei Gesteinen lässt sich unterscheiden zwischen demjenigen Jod, welches in Carbonaten vorkommt und dem, welches den Silicaten anhaftet. Das erstere geht, obgleich in Wasser unlöslich, bei der Auflösung des Gesteins in Salzsäure als Jodid in Lösung, das letztere muss durch Aufschliessen bestimmt werden. Man muss daher bei der Jodbestimmung in Gesteinen vor allem untersuchen, ob das Gestein in  $\text{HCl}$  löslich ist oder nicht, ob bei der Säurebehandlung nur ein geringer, feiner Schlamm übrig bleibt, wie das bei Jurakalken die Regel ist, oder ob die Einwirkung bald aufhört und gröbere, harte Stücke zurücklässt. Tritt nahezu vollständige Lösung ein, so kann man das Gestein in grob gepulvertem Zustand verarbeiten; ist die Lösung unvollständig, so dass harte Stücke übrig bleiben, so muss ein feines Pulvern im Stahlmörser der Auflösung vorangehen; ist es überhaupt unlöslich, so genügt das Pulvern nicht, ein Beuteln durch feine Seidengaze ist dann unerlässlich. Das Pulvern soll nicht ein Zerreiben sein, weil dabei zu viel Eisen in Lösung geht, sondern ein Zerklopfen. Die letzten gröbern Bestandteile kann man im Achatmörser verreiben. Das gebeutelte Material wird mit einem Magneten möglichst vom Eisen befreit. So ist das Gestein zum Aufschliessen bereit. Sand kann entweder direkt, oder nach Zerreiben im Porzellanmörser der Salzsäurebehandlung unterworfen werden, je nach dem Feinheitsgrade; zum Aufschliessen des nicht gelösten Anteils ist auch hier ein Beuteln notwendig.

Erde wird vor der Untersuchung durch ein Haarsieb von 0,75 mm Maschenweite gesiebt und nur das feine Material untersucht. Man kann sie natürlich auch je nach speziellen Anforderungen nach den Methoden der Agrikulturchemie in verschiedene Fraktionen zerlegen und diese einzeln untersuchen.

Vor der Jodbestimmung wird die Menge des in Salzsäure Unlöslichen festgestellt. Zur Bestimmung des Unlöslichen wird 1 g Material in einem ca.  $40 \text{ cm}^3$  fassenden Reagensglas sorgfältig mit  $\text{HCl}$  (1:1) übergossen und in der Kälte stehen gelassen, bis die Einwirkung zu Ende ist. Dann verdünnt man stark mit Wasser, zentrifugiert, giesst die Lösung ab und wäscht den Rückstand noch 2 mal mit ungefähr  $25 \text{ cm}^3$  Wasser nach. Zum Schluss spült man ihn in eine gewogene Schale, trocknet und wägt.



In der Regel verwendet man so viel Material, dass etwa 2 g HCl-Lösliches und ebensoviel Unlösliches zur Verarbeitung gelangen. Etwas weniger genügt oft auch. Sind z. B. 40% des Gesteins in HCl löslich, so werden 5 g mit Säure behandelt und die gesamte Lösung wird verwendet. Vom ausgewaschenen und getrockneten Rückstand werden 2 g aufgeschlossen.

a) *Bestimmung im salzsäurelöslichen Anteil.* Die Menge mehr oder weniger gepulverten Gesteins, die ca. 2 g Salzsäurelöslichem entspricht, wird in einem geräumigen, ca. 40 cm<sup>3</sup> fassenden Reagensglas oder, wenn starkes Schäumen eintritt, in einem Becherglas in kleinen Portionen mit einer Salzsäure (1:1) versetzt, welcher zum Liter 2 g Bisulfit zugefügt worden sind. Das Bisulfit soll verhindern, dass durch irgendwelche oxydative Einflüsse, wie etwa durch entstehendes Ferrichlorid, Jod in Freiheit gesetzt werden kann. Die Salzsäure wird in kleinen Portionen, etwa Kubikcentimeterweise hinzugebracht. Droht die Lösung überzuschäumen, so gibt man einige Tropfen Aether hinzu. Man verwende keinen grossen Ueberschuss an Salzsäure; 1 g CaCO<sub>3</sub> erfordert ca. 3,5 cm<sup>3</sup> davon.

Ist die Auflösung der Carbonate erfolgt, so verfährt man genau, wie oben für die Bestimmung des Unlöslichen angegeben worden ist. Man verdünnt die Lösung, zentrifugiert, giesst ab, wäscht 2—3 mal mit genügend Wasser nach. Die Lösung wird in einem 400 cm<sup>3</sup>-Kolben aus Jenaerglas mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, mit Pottaschelösung deutlich alkalisch gemacht und noch mit weiteren 5 cm<sup>3</sup> Pottaschelösung versetzt, dann über freier Flamme unter Umschwenken eingekocht, bis ein ziemlich dicker Brei entstanden ist, bis die Lösung anfängt, beim Schräghalten des Kolbens langsamer zu fliessen. Man fügt zu dem noch warmen Brei ungefähr 40 cm<sup>3</sup> Alkohol und schüttelt um. Wenn sich die alkoholische Schicht von der wässrigen leicht trennt, giesst man sie ab und schüttelt noch 2 mal in derselben Weise aus. Trennen sich die Schichten nicht, so setzt man 5—10 cm<sup>3</sup> Pottaschelösung zu und schüttelt wieder. Nun erfolgt die Scheidung in der Regel leicht. Nur wenn etwa zu wenig weit eingedampft worden ist, kann es vorkommen, dass die Schichten sich nicht trennen. Dann setzt man noch mehr Alkohol zu und wird so sicher Erfolg haben. Die Gefahr ist aber grösser, dass man zu weit eindampft, als zu wenig weit. Dann hat man nach Zusatz des Alkohols keinen Brei mehr, sondern einen festen Belag an den Glaswandungen, der sich mit dem Alkohol nicht mischen lässt. Dass er nicht genügend extrahierbar ist, zeigt sich darin, dass er, wenigstens teilweise, seine Phenolphthaleinrotfärbung beibehält, statt dass sie an den Alkohol übergeht. In gewissen Fällen lässt sich durch einiges Stehen oder durch Erhitzen am Rückflusskühler doch die gewünschte Mischung erzielen. Man kann auch den Alkohol abgiessen und den Rückstand mit ganz wenig Wasser oder mit etwas Pottaschelösung erhitzen oder aber ihn von neuem in viel Wasser lösen und nochmals eindampfen.

Die vereinigten alkoholischen Extrakte werden abdestilliert und der Rückstand weiter verarbeitet, wie weiter oben bei der Jodbestimmung in Salzen angegeben worden ist.

b) *Bestimmung im salzsäureunlöslichen Anteil.* 2 g gebeuteltes Silicatgestein oder des säureunlöslichen Anteils eines nur teilweise in HCl löslichen Gesteins werden mit der 3-fachen Menge KOH unter Zusatz von etwas Wasser über freier Flamme in einem offenen Eisentiegel von ungefähr 50 cm<sup>3</sup> Inhalt sorgfältig verschmolzen. Ich verwende Tiegel von ca. 50 cm<sup>3</sup> Inhalt. Bald, nachdem das Wasser weggedampft ist, wird der Boden des Tiegels rotglühend, die Masse schmilzt ruhig und die Aufschliessung ist beendet. Bei der Verarbeitung von Quarz resultiert eine dünnflüssige Schmelze, die sich klar in Wasser löst; bei den meisten Gesteinen erhält man eine dicke, breiige Masse. Oft erstarrt sie an der Oberfläche und kann ohne starke Erhitzung nicht wieder flüssig gemacht werden. Das ist aber auch nicht nötig. Die stärkere oder länger dauernde Erhitzung ist zu vermeiden, da ja die Alkalijodide bei Rotglut flüchtig sind. Bei der Auflösung der Schmelze ist eine gewisse Vorsicht am Platze. Man lässt den Tiegel erkalten, setzt einige cm<sup>3</sup> Wasser zu und erhitzt sorgfältig, so dass, wo möglich, die ganze Schmelze sich in dem wenigen Wasser zu einem Brei auflöst. Dann giesst man diesen in einen 400 cm<sup>3</sup> fassenden Kolben und wäscht den Tiegel wiederholt nach. Hat man zum Auflösen etwas zu viel Wasser genommen, so entsteht meist eine klumpige, kleisterartige Gallerte neben fest anhaftenden Krusten, die schwerer aus dem Tiegel zu bringen sind. Giesst man die Lösung ab, bevor die ganze Schmelze in Lösung gegangen ist, so wird der Rest schwieriger gelöst. Die letzten Anteile kann man dann oft nur dadurch herausbringen, dass man noch etwas KOH zusetzt und damit nochmals schmilzt.

In dem Kolben hat man nun eine dicke, breiige Masse, eine Mischung verschiedener Silicate. Diese müssen vor der Alkoholextraktion zersetzt werden. Man fügt Phenolphthalein hinzu und säuert mit der oben erwähnten, bisulfithaltigen HCl an, nicht nur, bis die Rotfärbung des Indicators verschwunden ist, sondern bis ein hineingebrachter Tropfen Methylorange rot wird. Die Lösung selbst wird dabei in der Regel gelb. Man macht nun wieder mit Pottasche gegen Phenolphthalein alkalisch, setzt einige cm<sup>3</sup> überschüssige Pottasche zu, kocht ein und verarbeitet genau wie bei der Bestimmung des salzsäurelöslichen Anteils angegeben worden ist.

*Pflanzliche und tierische Materialien.* Man verarbeitet je nach dem erwarteten Jodgehalt die Materialmenge, die etwa 10—50 g Trockensubstanz entspricht. In einzelnen, seltenen Fällen kommt man auch mit viel weniger aus. Als alkalischen Zusatz verwendet man Kaliumhydroxyd und zwar ca. 25% der Trockensubstanz oder auch etwas mehr.

Die Vorbehandlung mit Alkali erfolgt etwas verschieden, je nach der Art der Materialien. Fettfreie oder fettarme pflanzliche Materialien

wie Gras, grüne Gemüse, Cerealien, Knollen- und Wurzelgewächse, Obst etc. werden einige Zeit mit der Kalilauge in passender Verdünnung gekocht, bis sie davon richtig durchdrungen sind. Fettreiche Materialien



Fig. 1.

müssen verseift werden. Handelt es sich um trockene Substanzen, wie etwa Nüsse, Kakao und dergleichen, so bringt man sie nach dem Zerkleinern in einen Erlenmeyerkolben, gibt das in ganz wenig Wasser gelöste Kaliumhydroxyd zu, bedeckt mit Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Kühler. Gut eignet sich nebenstehend abgebildeter, Wasser gefüllter Birnenkühler, der, in zwei Dimensionen ausgeführt,  $13,5 \times 6$  und  $8,5 \times 3,5$  cm, auf jeden Erlenmeyerkolben passt. Man kann damit rechnen, dass die Verseifung in ungefähr einer halben Stunde beendet ist.

Bei wässrigen, fettreichen Materialien, wie Milch, setzt man auf  $100 \text{ cm}^3$  10 g KOH und  $30 \text{ cm}^3$  Alkohol zu und erhitzt, bis das Fett obenauf schwimmt. Zu einer Verseifung des Fettes genügt der Alkohol hier nicht. Man kühlt dann stark ab, giesst die Flüssigkeit vom erstarrten Fett ab und verseift dies besonders mit alkoholischer Kalilauge. Wenn man genügend Zeit hat, wendet man bei Milch bequemer eine kalte Verseifung an. Man setzt das Kaliumhydroxyd ohne Alkohol zu und lässt einige Tage stehen, indem man täglich 1—2 mal umschüttelt. Die Rahmschicht verschwindet allmählich, beim Aufkochen tritt Klärung ein.

Bei Muskelfleisch und tierischen Organen ist eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nicht unbedingt nötig, falls der Fettgehalt nur gering ist. Sie ist aber trotzdem sehr zu empfehlen. Es hat sich gezeigt, dass wässrige Lauge die tierischen Materialien nur langsam angreift; alkoholische Kalilauge hingegen löst sie in kurzer Zeit glatt auf. Man versetzt 100 g grob zerschnittenes Fleisch oder irgendwelche Organe in einem Erlenmeyerkolben mit 10 g festem KOH, erhitzt, bis das Hydroxyd sich im Fleischsaft gelöst hat, setzt nun  $30\text{--}40 \text{ cm}^3$  Alkohol hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Birnenkühler weiter, bis die Auflösung erfolgt ist.

Die Verseifung von Fetten geht am besten folgendermassen: Das in einem Erlenmeyerkolben befindliche, geschmolzene Fett wird mit der frisch bereiteten, noch warmen, konzentrierten Kalilauge (2 Teile KOH auf 1 Teil Wasser) geschüttelt. Dann setzt man etwa halb so viel Alkohol zu, wie Fett vorhanden ist und schüttelt anhaltend weiter. In ungefähr einer Minute erhält man in der Regel eine klare Seifenlösung. Geht die Verseifung nicht so glatt vor sich, so vermehrt man die Alkoholmenge und erhitzt auf dem Wasserbade.

Die auf die eine oder andere Art vorbehandelte Substanz wird in eine Eisenschale mit flachem Boden gebracht und der Kolben mit Wasser etwas nachgespült. Meist kommt man mit Schalen von 13 und 15 cm

Durchmesser aus; in einzelnen Fällen genügen solche von 10,5 cm, bei voluminösen Materialien benützt man gerne grössere von 20 cm Durchmesser. Man erhitzt über einem Pilzbrenner oder auf einem Gasofen mit kleiner Flamme, bis das Material trocken ist, steigert dann allmählich die Temperatur, bis Verkohlung und teilweise Veraschung erfolgt. Eine Entzündung der Substanz sucht man zu vermeiden. Bei grössern Mengen Fett und fettreichen Materialien ist indessen eine trockene Destillation ohne Entzündung in offener Schale nur schwierig durchzuführen. Man bedeckt deshalb bei diesen Materialien die Schale mit einer zweiten, grössern Schale, und lässt die dazwischen austretenden Dämpfe brennen.

Ist die Verkohlung eingetreten und entweichen bei weiterm Erhitzen keine Dämpfe mehr, so nimmt man die Schale vom Feuer, lässt sie abkühlen, benetzt den Inhalt mit Wasser, trocknet und verbrennt nochmals. Wegen des relativ hohen Alkaligehaltes ist auch jetzt die Verbrennung noch unvollständig. Man laugt nun die Kohle 3 mal mit wenig Wasser aus und filtriert unter Verwendung einer Nutsche oder einer Filterplatte. Das Filtrat soll wo möglich farblos sein; bei Fetten und Oelen ist es meist bräunlich. Die Kohle wird nun in die Schale zurückgebracht und fertig verbrannt. Dies geht meist sehr glatt vor sich. In seltenen Fällen, etwa bei Getreide, ist ein nochmaliges Auslaugen nötig. Der wässrige Auszug wird nun mit der Asche vereinigt, vorsichtig eingedampft und schwach geglüht. Es darf nun nur noch sehr wenig Kohle vorhanden sein. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, dampft bis zum breiigen Konsistenz ein, extrahiert mit Alkohol und fährt fort, wie bei den Gesteinen angegeben.

*Schilddrüsen.* Es mag angebracht sein, über die Untersuchung jodreicher Materialien, wie Schilddrüsen, noch einige Angaben zu machen. Da eine Durchschnittsprobe bei Schilddrüsen nicht leicht zu nehmen ist wegen des mehr oder weniger hohen Fettgehaltes, wegen der Möglichkeit einer verschiedenen Verteilung des Jodes in den verschiedenen Partien der Drüse, und wegen der kleinen, für die Einzelbestimmung benötigten Materialmenge, wird am besten das ganze Organ, oder doch ein grösserer Teil desselben, mit alkoholischer KOH in der angegebenen Weise verseift; die Seife wird auf 100 oder 200 cm<sup>3</sup> verdünnt und davon ein aliquoter Teil, der etwa 0,1—0,2 g Drüse entspricht, bei sehr jodarmen Drüsen auch mehr, in einer kleinen Eisenschale verdampft, kurz geglüht, 2 mal mit Wasser befeuchtet und wieder geglüht. Ein Auslaugen mit Wasser ist hier nicht immer nötig. Meist verbrennt die kleine Materialmenge ohnedies genügend weitgehend. Man zieht dann mit Alkohol aus und verfährt wie oben.

*Harn.* Wegen des hohen Chloridgehaltes muss bei Harn die Alkalimenge vermehrt werden;  $\frac{1}{4}$  der Trockensubstanz würde hier nicht genügen.

Man verarbeitet 20—100 cm<sup>3</sup> Harn, bei einigermaßen jodreichen Harnen besser nur 20 cm<sup>3</sup>. Der Harn wird mit  $\frac{1}{10}$  seines Volumens an konzentrierter Pottaschelösung eingedampft und geglüht. Man befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht wieder, nimmt mit heissem Wasser auf, filtriert, wäscht einmal nach, verbrennt die Kohle und zieht die Asche nochmals aus. Ist das Filtrat gelblich gefärbt, so dampft man es nochmals ein, glüht wieder und arbeitet weiter nach der allgemeinen Vorschrift.

Unsere Methoden wurden an manchen Materialien nachgeprüft, indem man Zusätze von KJ machte und das Zugesezte wieder zu finden suchte. Die Resultate fielen im ganzen befriedigend aus. Die Methode ist aber nicht so einfach, dass jede Analyse ein genaues Resultat liefert; deshalb müssen auch stets Doppelanalysen gemacht werden. Oft ist man auch zu weiteren Bestimmungen genötigt. Um ein ungefähres Bild von der etwa zu erwartenden Genauigkeit zu geben, führe ich hier einige Jodbestimmungen in Kalbsblut an, welche Herr cand. med. *A. Sturm* aus München in unserm Laboratorium ausgeführt hat. Herr *Sturm* war in der Zeit vom 18.—21. August hier, um die Jodbestimmungsmethode kennen zu lernen.

Es wurden je 10 cm<sup>3</sup> Blut mit 1 g KOH verbrannt und wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Die titrimetrische Bestimmung wurde auch überall ausgeführt, da Herr *Sturm* sie kennen lernen wollte, während ich mich bei so kleinen Mengen sonst mit der kolorimetrischen Bestimmung begnüge. Die beiden ersten Bestimmungen führte ich selbst aus, die übrigen wurden von Herrn *Sturm* ziemlich selbständig gemacht. Man fand folgende Werte:

*Parallelbestimmungen im Kalbsblut.*

Nr.	Kolorimetrisch		Titrimetrisch
	abgelesen	mit $\frac{5}{4}$ multipliziert	
		$\gamma$ J	$\gamma$ J
1	0,7	0,88	0,98
2	2,3	2,87	2,86
3	0,7	0,88	0,97
4	0,6	0,75	0,85
5	0,4	0,5	0,88
6	0,8	1,0	1,20
	mit Zusatz von 1 $\gamma$ J in Form von KJ		
7	1,6	2,0	1,69
8	1,6	2,0	1,56

Die Bestimmung Nr. 2 ist viel zu hoch ausgefallen. Hier ist Jod auf irgend eine Weise dazugekommen. Bei Nr. 5 ist die kolorimetrische Bestimmung zu niedrig, die titrimetrische ist richtig. Hier dürfte der letzte Rückstand etwas zu gross gewesen sein. In Gegenwart von Salzen fällt

die kolorimetrische Bestimmung zu niedrig aus. Bei den Bestimmungen mit KJ-Zusatz, Nr. 7 und 8, sind die kolorimetrischen Bestimmungen richtig, die titrimetrischen sind zu niedrig ausgefallen.

Ich habe diese Analysen absichtlich ohne irgendwelche Auslassungen angegeben, um die Methode nicht einfacher, leichter und genauer hinzustellen, als sie in Wirklichkeit ist. Die Hauptsache ist ja, dass man die richtige Grössenordnung findet und das lässt sich tatsächlich erreichen.

Erwähnen möchte ich noch, dass Herr *Sturm* vorher in München unbefriedigende Resultate erhalten hatte, was er hauptsächlich der Verwendung von mit Phtalsäureerster denaturiertem Spiritus zuschrieb.

Am genauesten fallen natürlich die Bestimmungen bei relativ hohen Jodgehalten aus. Bei Schilddrüsen erhielt ich gelegentlich in 6—8 Parallelbestimmungen kolorimetrisch und titrimetrisch so gut wie identische Werte.

## Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Dr. J. Werder.)

### III.

#### Jodbestimmungen in Lebensmitteln, Düngemitteln, schweizerischen Mineralwässern.

##### 1. Jodgehalte von Lebensmitteln.

Die früher<sup>41)</sup> begonnenen Untersuchungen wurden fortgesetzt. Zum Teil wurden gleichartige Lebensmittel aus verschiedenen Gegenden analysiert, so bei Weizen und Roggen. Die betreffenden Muster wurden mir seinerzeit in bereitwilligster Weise von der Abteilung für Monopolwaren des eidgenössischen Ernährungsamtes zur Verfügung gestellt.

Bei den Getränken wurden der Absud und der nach dem Abseihen auf dem Siebe zurückbleibende Rückstand besonders untersucht. Von Thee und Mate wurden je 10 g mit 500 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser übergossen, auf dem Wasserbade 10 Minuten erhitzt und durch ein Sieb gegossen. In den übrigen Fällen wurde die Flüssigkeit 10 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten.

Die folgende Tabelle bringt unsere Untersuchungen über Lebensmittel. Wo nichts weiter bemerkt ist, beziehen sich die Zahlen auf ungetrocknete Proben.

<sup>41)</sup> Diese Mitteilungen, 1923, 14, 228.