

# Die Bestimmung kleinster Jodmengen in organischen Materialien

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): **21 (1930)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983933>

## **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 IN BERN

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

---

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang  
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année.  
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

---

BAND XXI

1930

HEFT 4

---

### Die Bestimmung kleinster Jodmengen in organischen Materialien.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

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

---

Die Bestimmungsmethode der offenen Verbrennung, welche ich vor einigen Jahren empfohlen habe, hat gute Dienste geleistet, als es sich darum handelte, sich einen orientierenden Ueberblick über das Vorkommen des Jodes in der Natur zu verschaffen. Gewisse Unsicherheiten, welche der Methode anhafteten, suchte ich dadurch einigermaßen zu bekämpfen, dass ich von allen Materialien eine ganze Reihe von Bestimmungen ausführte und die höchsten Werte, insofern sie unter sich übereinstimmten, als massgebend ansah. Als weitere Sicherheitsmassnahme wurde in der Regel die kolorimetrische und die titrimetrische Bestimmung hintereinander vorgenommen. Stimmt diese beiden Werte unter sich überein, so stärkte dies das Zutrauen in die Analyse. Dem titrimetrischen Wert wurde dann der Vorzug gegeben, da er an und für sich, besonders bei grössern Mengen, genauer ist. Wenn aber, was ab und zu vorkam, der titrimetrische Wert beträchtlich höher lag als der kolorimetrische, so verdiente der kolorimetrische den Vorzug: bei der Titration war dann ein Fehler unterlaufen, der in einer unvollständigen Verbrennung der letzten Reste organischer Substanz seinen Grund zu haben schien.

Das Verfahren war recht mühsam und nicht ganz befriedigend und konnte nur in den Händen Geübter brauchbare Werte liefern, die aber

eigentlich in den meisten Fällen noch etwas unter dem wirklichen Gehalt lagen. Das zeigten jeweiligen vorgenommene Analysen unter Zusatz bekannter Jodmengen.

Das Bedürfnis nach einer bessern Methodik war also dringend, besonders, als sich die Anforderungen an die Genauigkeit steigerten. Es ist daher begreiflich, dass von mancher Seite Versuche nach einer bessern Methode gemacht wurden und zwar geht die Tendenz immer mehr darauf hinaus, die offene Verbrennung durch eine solche im Rohr zu ersetzen<sup>1)</sup>.

*McClendon*<sup>2)</sup> hat bereits 1923 eine Methode beschrieben, und später weiter ausgebaut, welche darauf hinausläuft, das Material im Sauerstoffstrom in einem Quarzrohr zu verbrennen und die Verbrennungsprodukte durch vorgelegte Natronlauge zu leiten, um das Jod zu absorbieren. Da jodhaltiger Rauch unabsorbiert durch die Vorlagen streicht, wird ein *Cottrell* Präzipitator eingeschaltet, ein Röhrensystem mit elektrisch hochgespannten Drähten, an welchen sich der Rauch niederschlägt.

Die Originalmethode von *McClendon* ist wohl noch nirgends in Europa angewendet worden. Sie erfordert eine sehr komplizierte Apparatur und sehr grosse Materialmengen, wie sie bei biologischen Arbeiten in der Regel gar nicht zu beschaffen sind, wird doch meist ca. 1 kg Material verwendet.

Eine Umformung der *McClendon*'schen Methode auf kleinere Verhältnisse ist von *Reith*<sup>3)</sup> vorgenommen worden. Wie bei *McClendon* wird der Sauerstoff nicht durch das System geblasen, sondern durchgesaugt. Wie bei jener Methode brennt das Material nur an einer Stelle und wird allmählig vorgeschoben. Um die Bildung teeriger Substanzen zu vermeiden, wird Sauerstoff nicht nur auf die Substanz geleitet, sondern auch vor die Substanz, so dass stets ein Ueberschuss davon vorhanden ist. Um den Rauch zu kondensieren, lässt *Reith* die Verbrennungsgase durch ein Röhrchen mit Watte und durch eine doppelte Schicht Filtrierpapier streichen und verbrennt zum Schluss Watte und Filtrierpapier ebenfalls im Rohr.

Eine Methode, das Material im Rohr durch Sauerstoff zu verbrennen, ist auch von *Schwaibold*<sup>4)</sup> angegeben worden. Durch einen vorgelegten Platinkontakt wird die Verbrennung vervollständigt.

Ich selbst habe seit längerer Zeit Versuche in ähnlicher Richtung unternommen. An einer von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft am 11. und 12. Mai 1928 in Oppau veranstalteten Besprechung über Jodmethodik habe ich über eine Methode berichtet, bei welcher das Mate-

<sup>1)</sup> Siehe Th. v. Fellenberg, Sammelreferat: Das Jod, Mikrochemie, 7, 242 (1929).

<sup>2)</sup> Journ. of Biol. Chem., 60, 289, 1924; Journ. of the American Chem. Soc., 50, 1093 (1928).

<sup>3)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 48, 254 (1929).

<sup>4)</sup> Chem. Ztg., 53, 22 (1929).

rial in offener Schale geschwelt, dann im Rohr im Luftstrom durchgeglüht und mit Wasser ausgezogen wird, wonach man die Kohle wieder in das Rohr bringt und im Luftstrom, unter Umständen im Sauerstoffstrom verbrennt. Bei der weitem Verarbeitung schloss ich mich vorerst an *Jochmann*<sup>5)</sup> an, indem der Rückstand des alkoholischen Auszugs unter Zusatz von etwas Pottasche und Salpeter (*Jochmann* verwendet nur Salpeter) geschmolzen wurde, um die letzten Reste organischer Substanz zu verbrennen.

Zu eigentlich befriedigenden Resultaten kam ich bei dieser Methodik nicht. Zwar erhielt ich bei einer Serie von Analysen ein und desselben Blutes unter Zusatz verschiedener Jodmengen gut übereinstimmende Werte, welche alle gleichmässig um ca. 20 % zu niedrig waren. Durch Korrektur konnten sie also leicht berichtigt werden. Es mag sein, dass der konstante Fehler teilweise mit einer ungenügenden Vorlage bei der Verbrennung zusammenhing, da nur eine Waschflasche mit verdünnter Pottaschelösung vorgeschaltet wurde, während *Schwaibold* deren zwei, *Reith* ausser dem Gasfilter eine Waschflasche und ein Zehnkugelrohr anwendet. Mit andern Materialien erhielt ich dann weniger regelmässige Resultate, als mit Blut, so dass diese Methode aufgegeben wurde. Die Verwendung von Salpeter scheint übrigens nicht unbedenklich zu sein, denn manche Autoren machen auf die Fehlerquelle aufmerksam, die durch vorhandenes Nitrit bewirkt wird. *Reith* hat im Natriumacid ein bequemes, augenblicklich wirkendes Reagens zur Zerstörung der salpetrigen Säure angegeben.

Es wurde nun versucht, das Material ohne zu schwelen direkt im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Die Methode war also identisch mit der später von *Schwaibold* beschriebenen. Als geeignetes Ausgangsmaterial wurde hauptsächlich Reis verwendet, dem bestimmte Jodmengen zugesetzt worden waren. Es gelang mit diesem Material in vielen Fällen, die Verbrennung unter Anwendung eines Platinkontakts so zu leiten, dass keine teerigen Produkte entstanden, besonders, wenn der Reis im Schiffchen durch zwischengeschaltetes Filtrierpapier in mehrere Teile getrennt wurde. Die Resultate fielen aber meist viel zu niedrig aus und zwar um so niedriger, je rascher die Verbrennung erfolgte. Es entstand stets viel unkondensierbarer Rauch und zwar ein Rauch, der aus verdampften Aschenpartikeln bestand und offenbar Alkalijodid enthielt. Manche Materialien liessen sich so überhaupt nicht verbrennen, ohne dass das Ende des Rohrs sich mit Teer beschlug und sich die Vorlage bräunte.

Als dann die Methode von *Reith* erschien, versuchte ich, die Verbrennung wie dieser Autor so durchzuführen, dass der Sauerstoff gleichzeitig vor und hinter die Substanz geleitet wurde, allerdings nicht im of-

<sup>5)</sup> Biochem. Ztschr., **194**, 454 (1928).

fenen, sondern im geschlossenen Rohr. Ich verwendete auch das *Reith'sche* Rauchfilter. Die Verbrennung liess sich auf diese Weise gut durchführen ohne Teerbildung. Die Flüssigkeit in der Vorlage blieb so gut wie farblos; jedoch gelang es mir nicht, den Rauch vollständig zurückzuhalten. Die Resultate fielen auch dementsprechend zu niedrig aus.

Die Jodverluste hängen aber nicht nur mit der Verbrennung im Rohr zusammen, obschon die Rauchbildung stets einen gewissen Fehler bedingt, sondern auch das spätere Erhitzen in der Platinschale zur Zerstörung der letzten Spuren organischer Substanz bietet selbst bei grosser Uebung stets eine gewisse Gefahr. Bleibt dabei eine Spur organischer Substanz zurück, so fällt die kolorimetrische Bestimmung, falls man sie ausführen will, unrein aus und die Titration wird unscharf. Wird aber überhitzt, so ist ein Jodverlust unvermeidlich.

Ich kam nun wieder darauf zurück, die Materialien unter Pottaschезusatz in Eisen- oder besser in Nickelschalen zu schwelen, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Dann wird mit Wasser ausgelaugt, die Kohle im Rohr im Luftstrom verbrannt und die Auszüge nach dem Eindampfen, statt sie über freier Flamme durchzuglühen, in einem Muffelofen in Glasgefässen vorsichtig erhitzt. Jenaerglas hält das Erhitzen bis zu eben beginnender Rotglut vorzüglich aus; Platingefässe werden bei diesem Arbeitsgang entbehrlich.

Die Methode sei im Folgenden für Blut beschrieben. Bei andern Materialien wird mit eventuellen kleinen Abweichungen ganz analog verfahren.

10 cm<sup>3</sup> Oxalatblut werden mit 1 cm<sup>3</sup> gesättigter Pottaschelösung in einer Nickelschale von 8,5 cm Durchmesser und 2 cm Höhe auf einem Sandbade oder einem elektrischen Ofen oder einer andern geeigneten gleichmässigen Heizquelle vorsichtig erhitzt. Wenn sich die Substanz aufbläht, wird sie von Zeit zu Zeit mit einem flachen Glasstöpsel niedergedrückt. Sollte sie an einer Stelle ins Glimmen geraten, so bedeckt man die Schale sogleich mit einem Blech. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen, bedeckt man die Schale mit einer etwas grössern Schale, die man darüberstülpt und bringt sie in einen in einem halbdunkeln Raum befindlichen Muffelofen, der folgendermassen angeheizt ist. Man erhitzt ihn zuerst auf schwache Rotglut und schraubt dann die Flammen sorgfältig herunter, so dass nach einigen Minuten nur noch an einzelnen Stellen ein ganz leichtes Glühen zu bemerken ist. Man lässt die Schale 10—15 Minuten im Ofen und zieht nun die Kohle unter Absaugen mehrmals mit etwas Wasser aus. Das Filtrat soll farblos oder höchstens hellgelb gefärbt sein. Es wird in einem Becherglas aus Jenaerglas von 200 bis 250 cm<sup>3</sup> Inhalt über freier Flamme eingedampft. Während dies geschieht, bringt man die ausgezogene Kohle auf eine kleine Eisen- oder Nickelrinne und verbrennt sie im Rohr in einem gut reglierten Luft-

strom, indem man als Vorlage eine 10-Kugelrohr benützt, welches 0,25 cm<sup>3</sup> gesättigte Pottaschelösung und 40 cm<sup>3</sup> Wasser enthält. Das Verbrennungsrohr kann zur Not aus Glas sein; viel angenehmer arbeitet sich aber in Quarzröhren und ich danke der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ammoniakwerk Oppau, verbindlichst, dass sie mir zwei solche Rohre zur Verfügung gestellt hat.

Die von mir verwendeten Rohre sind 40 cm lang, 2,5 cm weit und haben einen 20 cm langen, rechtwinklig abgebogenen, auf 0,5 mm verjüngten Schenkel. Hinter die Rinne mit der Kohle wird ein auf Rotglut erhitztes, spiralig gerolltes Platinblech als Kontakt geschaltet, um die Verbrennung der letzten Reste flüchtiger Stoffe noch besser zu gewährleisten. Die Flüssigkeit in der Vorlage ist denn auch in der Regel vollständig farblos.

Ist die Verbrennung beendet, so nimmt man die Rinne mit der Asche aus dem Rohr und zieht die Asche mit Wasser aus. Der Auszug, die bei der Verbrennung vorgelegte Flüssigkeit und das zum Ausspülen des Quarzrohrs benötigte Wasser wird zusammen in das Becherglas gegossen, welches bereits den wässrigen Auszug der Kohle erhalten hatte und zur Trockne eingedampft. Nun wird das Becherglas in den Muffelofen geschoben und 5 Minuten lang in der beschriebenen Weise erhitzt. Man nimmt es nun mit einer Tiegelzange heraus, welche so angewärmt ist, dass sie Holz gerade bräunt, und lässt es auf einer Asbestplatte erkalten, wozu 5 Minuten erforderlich sind. Man löst nun den Rückstand im Becherglas in ganz wenig Wasser und dampft wieder ein, so dass ein feuchter Salzbrei bleibt. Diesen extrahiert man 4—5 mal mit wenig 95 %igem Alkohol unter Verrühren mit einem Glasstab. Der alkoholische Auszug wird in einem 50 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkölbchen aus Jenaerglas in mehreren Portionen eingedampft, der Rückstand mit 1—2 Tropfen gesättigter Pottaschelösung versetzt und wieder 5 Minuten lang im Muffelofen erhitzt. Man extrahiert nun noch ein letztes Mal mit Alkohol, indem man den Rückstand zuerst mit ca. 0,5 cm<sup>3</sup> 85 %igem Alkohol aufweicht und dann noch mehrmals mit 95 %igem auszieht. Diese alkoholische Lösung wird wieder in einem 50 cm<sup>3</sup>-Kölbchen eingedampft, nochmals im Muffelofen erhitzt und ist nun bereit zur Titration.

Bei dieser Art der Verbrennung wird die Erhitzung an der Luft nie ganz bis zur Rotglut getrieben und wo höher erhitzt wird, bei der Verbrennung der Kohle, geschieht dies im geschlossenen Rohr. Auf die Verwendung von kleinen Salpetermengen zur Verbrennung der letzten Spuren organischer Substanz verzichte ich, da *Reith*<sup>6)</sup> gezeigt hat, wie schädlich Nitrite, die sich in diesem Falle bilden können, sind.

In gewissen Fällen vereinfacht sich der Arbeitsgang. Wo ganz wenig organische Substanz vorhanden ist, wie etwa bei Harn oder bei

<sup>6)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 48, 254 (1929).

jodreichen Materialien<sup>7)</sup>, wie Schilddrüse, wovon ganz kleine Mengen zur Analyse genügen, ist ein Verbrennen der geringen Kohlenmenge im Rohr nicht notwendig. Man bringt hier die Kohle nach dem Ausziehen mit Wasser wieder in die Nickelschale zurück und verglimmt sie sorgfältig im Muffelofen.

*Belege.* In je 100 cm<sup>3</sup> Kälberblut wurden 1,20 und 1,40  $\gamma$  Jod gefunden, im Durchschnitt 1,17  $\gamma$ . Das Blut wurde nun von Dr. Zäch mit einer mir unbekanntem Jodmenge versetzt; ich wünschte, er möge zwischen 1 und 500  $\gamma$  auf 100 cm<sup>3</sup> Blut zusetzen. Nach dem Zusatz wurden 15,8, 15,3, 15,6, 15,8  $\gamma$  Jod in je 10 cm<sup>3</sup> gefunden, im Durchschnitt 15,62  $\gamma$ . Nach Abzug des ursprünglich vorhandenen Jods berechnet sich der Zusatz auf 144,5  $\gamma$  in 100 cm<sup>3</sup> Blut, während der stattgehabte Zusatz 142  $\gamma$  betrug.

Folgende Resultate wurden durch Fräulein *Charlotte Burckhardt* aus Basel nach kurzer Uebung in unserm Laboratorium erhalten:

Je 10 cm<sup>3</sup> Schlachthausblut gaben 1,50, 1,37, 1,78  $\gamma$  Jod. (Der letztere Wert ist zweifelhaft, da die Blaufärbung auffallend langsam verschwand.)

Nach Zusatz von je 50  $\gamma$  J auf 10 cm<sup>3</sup> Blut wurden erhalten: 41,2, 44,0, 42,4  $\gamma$ .

Bei Harn erhielt Fräulein *Burckhardt* folgende Werte:

Je 20 cm<sup>3</sup> Harn ohne Zusatz gaben 2,45 und 2,37  $\gamma$  Jod, nach Zusatz von 50  $\gamma$  wurden 46,6, 44,6 und 45,4  $\gamma$  erhalten.

<sup>7)</sup> Diese Mitt., 18, 265 (1927).

## Joduntersuchungen in Bad Hall in Oberösterreich.

Von Dr. Th. von FELLENERG.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Landeskuranstalten von Bad Hall in Oberösterreich und dem Laboratorium des eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern.)

Für die Kropfforschung ist es stets von Interesse, Gegenden, die von der Kropfendemie verschont sind, auf ihren Jodgehalt zu untersuchen, zumal, wenn man aus äusseren Umständen auf einen besonders hohen Jodgehalt glaubt schliessen zu dürfen, wie es etwa in der Umgebung von Jodbädern der Fall ist.

Ich begrüßte es daher lebhaft, als mich die Direktion der Landeskuranstalten von Bad Hall in Oberösterreich einlud, im Frühjahr 1930 für einige Wochen an Ort und Stelle Untersuchungen über den Jodgehalt nicht nur ihrer Jodquellen — dieser war selbstverständlich schon längst bekannt — sondern auch der gewöhnlichen Trinkwasserquellen, der Luft, des Bodens und einzelner Nahrungsmittel vorzunehmen.