Trocknen bei 133—134° schmolzen und auch in dem sonstigen Verhalten durchaus mit Harnstoff übereinstimmten.

Die Hauptmenge des aus Calciumcyanamid erhaltenen Rohharnstoffes wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei ein beträchtlicher Teil des Trockenrückstandes ungelöst blieb. Immerhin wurden aus 50 g rohem Calciumcyanamid 12,5 g reiner Harnstoff erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Cyanamid durch Wasser, wenn auch nur in sehr geringem Umfange, direkt in Harnstoff verwandelt wird, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur (in ätherischer Lösung), als auch beim Verdampfen. Wesentlich größer ist die Menge des durch direkte Wasseraufnahme gebildeten Harnstoffes, wenn dem Wasser vor dem Eindampfen Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt wird. In ähnlicher Weise vollzieht sich die Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff nicht nur bei Gegenwart von Essigsäure (siehe vorstehende Abhandlung), sondern auch von Oxalsäure und vermutlich auch noch von anderen stärkeren organischen Säuren.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

260. Ueber die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum.

Von Dr. August Eberhard.

(Eingegangen den 6. VIII. 1917.)

Die Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum hat in den letzten 30 Jahren wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet, ohne daß es jedoch bisher gelungen ist, eine einfache, allgemein anwendbare Prüfungsvorschrift hierfür einwandfrei aufzustellen. Es mußte daher von großem Interesse sein, daß L. W. Winkler¹⁾ vor kurzem Mitteilung über eine sehr einfache, bisher jedoch ziemlich unbekannt gebliebene Methode zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum machte.

Nach Winkler läßt sich der Gehalt an metallischem Eisen in dem mit Wasserstoff reduzierten Eisen einfach dadurch ermitteln,

---

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 64.

daß man eine Probe davon an der Luft glüht und die hierdurch eintretende Gewichtszunahme feststellt. Die betreffenden Versuche zeigten, daß 100 Gewichtsteile reduziertes Eisen bei anhaltendem Glühen an der Luft sich zu 142,0 Gewichtsteilen Oxyd umwandeln, so daß sich hierbei im wesentlichen Ferrioxyd bildet. Wird nach diesem Verfahren genau 1 g Ferrum hydrogenio reductum angewendet, dasselbe 15—20 Minuten lang mit einer Bunsenflamme heftig geglüht, der Rückstand nach dem Erkalten gewogen und dann zur Sicherheit noch ein zweites Mal geglüht, so kann der Prozentgehalt an metallischem Eisen direkt einer von Winkler beigefügten Tabelle entnommen werden. Für jede weitere, in dieser Tabelle nicht enthaltene Gewichtszunahme kann dann für je 1 mg 0,25% metallisches Eisen in Rechnung gestellt werden, und sollen auf diese Weise bis auf 0,5% genaue Werte erhalten werden.

Dieses Verfahren ist von Winkler¹⁾ bereits 1892 vorgeschlagen worden und hat dasselbe später in der ungarischen Pharmakopöe Aufnahme gefunden. Es muß daher überraschen, daß dieses, durch seine Einfachheit ausgezeichnete Untersuchungsverfahren sich bisher nicht als Bestimmungsmethode einzubürgern vermochte. Eine Nachprüfung dieser Methode schien daher um so mehr von Interesse zu sein, als Winkler (l. c.) vor kurzem erneut auf dieselbe aufmerksam gemacht hat.

Bei der Nachprüfung dieser Winkler'schen Eisenbestimmungsmethode machte ich jedoch Beobachtungen, welche Zweifel an der allgemeinen Anwendbarkeit derselben aufkommen ließen.

Zunächst erwies sich das von Winkler angegebene zweimalige, 15—20 Minuten lange Glühen des Eisens bei allen von mir ausgeführten Versuchen zur vollständigen Oxydation desselben als unzureichend. Je nach der Art des angewendeten Ferrum reductum mußte das Glühen desselben 5—10mal wiederholt werden, ehe ein einigermaßen konstantes Gewicht erzielt werden konnte, gleichgültig, ob dabei gewöhnliche Bunsenbrenner oder Pilzbrenner als Heizquelle benutzt wurden. Das Fortschreiten des Oxydationsvorganges konnte hierbei an der Farbenveränderung des wieder erkalteten Glührückstandes beobachtet werden. Erst dann, wenn die schwarze Färbung des Oxydationsproduktes annähernd vollständig in Braun übergegangen war, konnte die Reaktion als beendet angesehen werden. Dieser Uebergang wurde aber nie nach ein- oder zweimaligem Glühen erreicht, vielmehr zeigte dann der Tiegel- bzw. Schaleninhalt stets noch eine schwarze, mehr dem Eisen-

---

¹⁾ Gyógyszerészi Közlöny 8., 258 u. 313 (1892).

oxyduloxyd entsprechende Färbung. Auch die Gewichtszunahme des zweimal bei Luftzutritt stark geglühten Eisens entsprach durchaus nicht derjenigen, welche nach dem Gehalt an metallischem Eisen hätte bei vollständiger Oxydation eintreten müssen. Dieses Verhalten dürfte wohl dadurch bedingt sein, daß bei der zunächst unter Aufglimmen rasch erfolgenden Oxydation des Eisens ein Zusammenbacken der ganzen Masse durch das schmelzbare Eisenoxyduloxyd stattfindet und infolgedessen, je nachdem das Eisen in dünnerer oder dickerer Schicht ausgebreitet ist, eine Bildung von mehr oder minder starken Krusten hervorgerufen wird. Hierdurch wird die weitere Einwirkung des Sauerstoffes auf die tieferliegenden Schichten verhindert oder doch sehr erschwert, so daß das Eisenoxyduloxyd entweder nur oberflächlich oder doch nur ganz allmählich durch mehrfach wiederholtes Glühen in Eisenoxyd übergeführt wird. Ferner wurde beobachtet, daß in dickeren Schichten oder dann, wenn die Krusten sich teilweise von dem Boden der Schale lösten (wie bei Versuch III), infolge des dem Eisenoxyduloxyd eigenen geringen Wärmeleitungsvermögens überhaupt keine gleichmäßige Braunfärbung des geglühten Materials und damit auch keine Gewichtskonstanz zu erzielen war.

Die Nachprüfung des Winkler'schen Verfahrens wurde zunächst in einem breiten, offenen Tiegel vorgenommen. Genau 1 g Ferrum reductum wurde jedesmal 20 Minuten lang stark geglüht, nach halbstündigem Erkalten im Exsikkator die Gewichtszunahme festgestellt, und daraus der Prozentgehalt an metallischem Eisen berechnet.

Versuch I.

	Gewichtszunahme:	= Proz. metall. Eisens:
1. Wägung	0,2484 g	59,12%
2. „	0,3748 g	88,10%
3. „	0,3805 g	90,50%
4. „	0,3821 g	90,90%
5. „	0,3860 g	91,90%

Da das zu diesem Versuch angewendete Ferrum reductum nach der direkten Bestimmung 93,74—94,53% metallisches Eisen enthielt (siehe S. 368), so war dieser Wert auch nach fünfmaligem starken Glühen noch nicht erreicht worden.

Da das Eisen bei diesem Versuch zu einem festen Kuchen zusammengebacken war, und diesem Umstand vielleicht die langsame Gewichtszunahme zugeschrieben werden konnte, so wurde das Verfahren unter Anwendung einer größeren Platinschale mit flachem Boden (Weinschale) wiederholt und hierbei gleichzeitig für eine

möglichst gleichmäßige Verteilung des Eisens Sorge getragen. Indessen erwies sich auch in diesem Falle ein mehrfach wiederholtes Glühen als erforderlich. Das Glühen wurde jedesmal auf 20 Minuten ausgedehnt; zur Anwendung gelangte dasselbe Präparat wie bei Versuch I.

Versuch II.

	Gewichtszunahme eines Grammes	= Proz. metall. Eisens:
Ferrum reductum:		
1. Wägung	0,2472 g	58,83%
2. „	0,3039 g	72,30%
3. „	0,3190 g	76,05%
4. „	0,3536 g	84,30%
5. „	0,3697 g	88,10%
6. „	0,3709 g	88,33%

Eigentümlicherweise ergab also dieser Versuch mit fein-
verteiltem Material trotz der wesentlich größeren Oberfläche einen
um fast 3,6% niedrigeren Wert als der frühere.

Zur Kontrolle wurde schließlich noch 1 g einer geringwertigeren
Eisenprobe unter denselben Versuchsbedingungen erhitzt. Indessen
war bei diesem Versuch überhaupt keine Gewichtskonstanz zu er-
zielen, da sich einzelne Krusten von dem Schalenboden loslösten
und trotz stärksten Glühens nicht in Eisenoxyd übergeführt werden
konnten. Da auch bei dem zehnten, über eine halbe Stunde aus-
gedehnten Erhitzen eine weitere Gewichtszunahme eintrat, und das
geglühte Material noch immer inhomogen war, wurde der Versuch
als erfolglos abgebrochen. Die nach zehnmalem Glühen erzielte
Gewichtszunahme entsprach noch keineswegs dem in Wirklichkeit
vorhandenen Gehalt an metallischem Eisen (im Mittel 86,03%).

Versuch III.

	Gewichtszunahme eines Grammes	= Proz. metall. Eisens:
Ferrum reductum:		
1. Wägung	0,1000 g	23,80%
2. „	0,1292 g	30,75%
3. „	0,1861 g	44,29%
4. „	0,2052 g	48,84%
5. „	0,2302 g	54,79%
6. „	0,2387 g	56,81%
7. „	0,2434 g	57,93%
8. „	0,2480 g	59,02%
9. „	0,2559 g	60,90%
10. „	0,2737 g	65,14%

Da derartig niedrige Werte in der Winkler'schen Tabelle nicht aufgeführt sind, mußte der Prozentgehalt an metallischem Eisen unter Zugrundelegung der aus den Tabellenwerten entnommenen mittleren Gewichtszunahme berechnet werden. Jeder Gewichtserhöhung um 1 mg entsprechen hiernach 0,238% metallischen Eisens.

Abgesehen von dem Umstand, daß das Winkler'sche Verfahren der Eisenbestimmung durch die erforderliche mehrfache Wiederholung des Glühens sehr viel Zeit beansprucht, ferner Leuchtgas nicht überall zur Verfügung steht, und mit Spiritusbrennern die nötigen hohen Temperaturen nicht zu erzielen sind, lassen obige Ergebnisse die Winkler'sche Methode für die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum, wenigstens für das gegenwärtig im Handel befindliche Präparat, wohl kaum als geeignet erscheinen.

Es würde dies nur der Fall sein, wenn es bei der Ausführung dieser Bestimmung möglich wäre, den Punkt scharf zu beobachten, bei welchem die Gesamtmenge des metallischen Eisens zu Eisenoxyd oxydiert ist, das a priori vorhandene Eisenoxyduloxyd jedoch noch nicht verändert wird. Dies ist jedoch nicht möglich, da durch das intermediär gebildete, schmelzende Eisenoxyduloxyd leicht ein Zusammenbacken der geglühten Masse eintritt. Wird dann das Glühen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, so erleidet nicht nur dieses, sondern auch das ursprünglich vorhanden gewesene Eisenoxyduloxyd eine Umwandlung in Eisenoxyd, durch welche dann das schließlich bei Gewichtskonstanz erzielte Resultat zu hoch ausfallen muß, vorausgesetzt, daß wirklich eine vollständige Oxydation des gesamten Materials stattfindet.

Welche Gewichtszunahme das reine Eisenoxyduloxyd, welches als reiner, gut krystallisierter Magneteisenstein gepulvert zur Anwendung gelangte, bei jedesmaligem 20 Minuten währendem Glühen bei Luftzutritt erfährt, geht aus den nachstehenden Daten hervor

Gewichtszunahme von 0,6568 g Magneteisenstein = Prozente:

1. Wägung	0,0084 g	1,28%
2. „	0,0096 g	1,46%
3. „	0,0109 g	1,66%
4. „	0,0119 g	1,81%
5. „	0,0124 g	1,89%
6. „	0,0134 g	2,04%
7. „	0,0144 g	2,19%
8. }		
9. }	0,0153 g	2,33%
10. }		

Wäre das Eisenoxyduloxyd vollständig in Eisenoxyd übergegangen, so hätte die Gewichtszunahme 3,45% betragen müssen. Wenn dieser theoretische Wert in praxi nicht erreicht wurde, so kann dieser Umstand nur durch die teilweise gröbere Beschaffenheit des angewandten Pulvers bedingt sein, da es kaum gelingt, mit einfachen Hilfsmitteln eine kleine Menge eines Materials restlos in feinstes Pulver zu verwandeln.

Das negative Resultat, welches bei diesen Versuchen erzielt worden war, gab mir Veranlassung zu einer weiteren Beschäftigung mit diesem, in allen Pharmakopöen aufgeführten Präparat, dessen Prüfung, wie bereits erwähnt, schon wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet hat.

A. Marquardt¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß die Methode, nach welcher das Eisen im Ferrum reductum bestimmt werden soll, nicht allein mit jeder neuen Auflage des Deutschen Arzneibuches, sondern auch mit denen der ausländischen Pharmakopöen eine Aenderung erfahren hat. Diese Bestimmungsmethoden weichen derartig voneinander ab, daß man bei der Untersuchung desselben Präparates nach denselben kaum bei zweien dieser Methoden übereinstimmende Resultate erhält.

Der häufige Wechsel in den Gehaltsbestimmungsmethoden des Ferrum reductum scheint indessen nur zum Teil durch die Erkenntnis der größeren oder geringeren Zuverlässigkeit der Prüfungsvorschriften selbst bedingt zu sein, sondern auch durch die mit der Zeit abgeänderten Darstellungsverfahren und die hierdurch gegenüber früheren Präparaten unterschiedlichen Eigenschaften des Ferrum reductum.

Schon die Namensänderung dieses Arzneimittels aus „Ferrum hydrogenio reductum“ in „Ferrum reductum“ läßt darauf schließen, daß in der Neuzeit nicht mehr ausschließlich reiner Wasserstoff zur Reduktion dient, sondern daß auch technische, wasserstoffhaltige Gase zur Gewinnung dieses Arzneistoffes Verwendung finden. Während das 1. Deutsche Arzneibuch als Untertitel des Ferrum reductum die präzisere Bezeichnung Ferrum hydrogenio reductum aufführt, ist letztere Benennung bereits von der 2. Ausgabe an unterblieben. Die Annahme, daß diese Aenderung der Bezeichnung dadurch bedingt worden sei, daß zur Darstellung des Ferrum reductum kein reines Wasserstoffgas mehr Verwendung findet, schien durch die Beobachtung bestätigt zu werden, daß die bei der Bestimmung des Gesamteisengehaltes ungelöst bleibenden

---

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901, 744.

Flocken tiefschwarz gefärbt waren, sodaß es den Anschein gewann, es sei in dem Rückstand neben Kieselsäure auch Kohle enthalten. Diese Schwarzfärbung des Rückstandes konnte jedoch durch mehrtägiges Erhitzen mit wiederholt erneuerter Salzsäure von 12,5% auf dem Wasserbad allmählich zum Verschwinden gebracht werden, so daß schließlich nur noch rein weiße Kieselsäureflocken übrig blieben. Demnach ist das Vorhandensein von Kohle in dem in Säure unlöslichen Rückstand des Ferrum reductum, welches einen direkten Anhalt für die Verwendung von kohlenoxydhaltigen Reduktionsmitteln bei der Darstellung desselben gegeben haben würde, wohl ausgeschlossen. Immerhin zeigt dieses Verhalten, daß die jetzigen Handelspräparate von Ferrum reductum Eisenverbindungen enthalten, die selbst in der Wärme in Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Jedenfalls ist die bei der Darstellung des Präparates angewandte Temperatur von Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes. Schon 1897 hat E. Schmidt¹⁾ darauf hingewiesen, daß durch die Anwendung hoher Wärmegrade bei der Reduktion die Beschaffenheit des Präparates insofern leidet, als dadurch ein wesentlich kompakteres und infolgedessen schwerer lösliches Pulver erhalten wird als nach der früher üblichen reinen Wasserstoffreduktion bei niedrigerer Temperatur. Unter diesen Umständen kann es nicht überraschen, daß die jetzigen Handelspräparate im Vergleich mit den früher dargestellten Produkten in den Löslichkeitsverhältnissen wesentliche Unterschiede zeigen, so daß Untersuchungsmethoden, die früher einwandfreie Resultate lieferten, den veränderten Verhältnissen jetzt nicht mehr gerecht werden und daher nur noch mit Abänderungen brauchbar sind. Auch hierdurch dürfte zum Teil der häufige Wechsel in den von den Arzneibüchern vorgeschriebenen Bestimmungsmethoden und die damit in Verbindung stehenden Verbesserungsvorschläge derselben mit bedingt sein.

Von den Arzneibüchern der verschiedenen Staaten schreiben nur das deutsche und das holländische die Bestimmung des Gesamteisengehaltes vor, während die Pharmakopöen aller anderen Länder die Ermittlung des Gehaltes an metallischem Eisen verlangen, soweit sie sich nicht — wie das spanische Arzneibuch — mit der qualitativen Prüfung begnügen.

Die Zahl der in der Praxis zur Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum angewendeten Verfahren ist dem Prinzip nach zwar nur beschränkt, jedoch weichen dieselben in den Einzelheiten ihrer Ausführung nicht unerheblich voneinander

---

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, 790.

ab. Die französische Pharmakopöe läßt als einzige die Menge des mit Hilfe von verdünnter Säure aus 0,5 g reduzierten Eisens entwickelten Wasserstoffes volumetrisch bestimmen und erzielt mit dieser Methode, wie P e c k¹⁾ gezeigt hat, wohl die einwandfreiesten Resultate. Dieses Verfahren ist jedoch ziemlich umständlich und erfordert die Beschaffung einer besonderen Apparatur. Dasselbe ist daher gegenüber einer mit den gebräuchlichen Gerätschaften ausführbaren Methode entschieden im Nachteil.

Auch die britische Pharmakopöe nimmt eine Sonderstellung unter den Arzneibüchern betreffs der Gehaltsbestimmung des Ferrum reductum ein. Sie benutzt die Reduktionswirkung des metallischen Eisens auf Kupfersulfat und läßt das von dem abgeschiedenen Kupfer getrennte Filtrat mit volumetrischer Kaliumdichromatlösung titrieren. Dieses Verfahren liefert jedoch nach P e c k (l. c.)²⁾ zu hohe Werte.

Außer diesen Verfahren kommen — abgesehen von der eingangs besprochenen Winkler'schen Methode des ungarischen Arzneibuches — im wesentlichen nur noch die von E. Schmidt³⁾ angegebene und von A. Marquardt⁴⁾ in etwas modifizierter Gestalt empfohlene Jodmethode und die auf der Reduktion des Quecksilberchlorids durch Metalle beruhende Quecksilberchloridmethode für die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum in Frage. Von diesen beiden Methoden benutzen zur Zeit nur noch wenige Arzneibücher (Oesterreich, Japan und Norwegen) die auf der Fähigkeit des Jods, metallisches Eisen zu lösen, beruhende Jodmethode. Dieses Verfahren lieferte solange gut übereinstimmende Werte⁵⁾, als nur feinverteiltes und nicht zu hoch erhitztes, durch reines Wasserstoffgas reduziertes Eisen zur Verwendung gelangte. Durch den Wechsel in der Darstellungsmethode und die hierdurch veränderten Eigenschaften des Ferrum reductum hat jedoch die Jodmethode an Bedeutung verloren, zumal hierbei eine zweifache exakte Wägung (Eisen und Jod) erforderlich ist, und die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit nur schwer erkennen läßt, ob Eisen und Jod vollkommen in Lösung gegangen sind.

¹⁾ Ebenda 1899 (23), 642.

²⁾ Im Gegensatz zu P e c k findet F r e r i c h s (dieses Archiv 1908 (246), 190 ff.) nach der Kupfermethode annähernd genaue Werte.

³⁾ Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1897, Braunschweig (Chem.-Ztg. 1897, 790).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1901, 744.

⁵⁾ Mündliche Mitteilung von Herrn Geheimrat E. Schmidt aus den Institutsjournalen der Jahre 1896—1898.

Alle übrigen Arzneibücher lassen das metallische Eisen durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid bestimmen. Auch die amerikanische Pharmakopöe ist bei ihrer vorjährigen Neuausgabe von der Jod- zur Quecksilberchloridmethode übergegangen. Eine Zusammenstellung und eingehende Besprechung der verschiedenen, wiederholt variierten Verfahren findet sich in der Arbeit von Frerichs¹⁾, in welcher auch an Hand eines reichen Analysenmaterials nachgewiesen wird, daß auch die Quecksilberchloridmethode durchaus nicht in allen Fällen (trotz der von einzelnen Pharmakopöen vorgeschriebenen Vergrößerung der Menge des angewendeten Quecksilberchlorids und der Verlängerung der Einwirkungsdauer desselben bei Wasserbadtemperatur) befriedigende und übereinstimmende Werte liefert. Frerichs kommt daher zu dem Resultat, daß allein die bereits von Partheil²⁾ empfohlene Bestimmung des Gesamteisengehaltes (gewichts- oder maßanalytisch) geeignet sei, den Wert des Ferrum reductum einwandfrei festzustellen, „trotzdem die Berechnung des Gehaltes an metallischem Eisen aus dem Gesamteisengehalt nicht mit völliger Sicherheit ausgeführt werden kann“. Das Verfahren besitzt nach Frerichs den weiteren Vorteil, daß die nicht als metallisches Eisen vorhandenen Bestandteile wenigstens keine fremden Verunreinigungen sein können, sondern aus Eisen in verschiedenen Oxydationsstufen bestehen.

Die Ausführungen Frerichs' haben wohl auch dazu beigetragen, daß vom Deutschen Arzneibuch (5. Ausgabe) an Stelle der Bestimmung des metallischen Eisens diejenige des Gesamteisengehaltes aufgenommen wurde, nachdem sich sowohl die vom D. A.-B. III vorgeschriebene Quecksilberchloridmethode trotz ihrer Abänderung gelegentlich der Neuausgabe im Jahre 1895, als auch das durch die folgende (4.) Ausgabe des Deutschen Arzneibuches eingeführte Jodverfahren als nicht geeignet für alle Handelspräparate erwiesen hatten.

Wie zu erwarten war, hat dieser Uebergang von der Bestimmung des metallischen Eisens zu der des Gesamteisens bei dem Erscheinen der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches eine sehr verschiedenartige Beurteilung gefunden. Während einerseits Stimmen laut wurden³⁾, die nur an ein versehentliches Fehlen der Bestimmung des metallischen Eisens glaubten, wurde von anderer Seite⁴⁾ in An-

---

¹⁾ Dieses Archiv 1908 (246), 190 ff.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1890, 55.

³⁾ D ü s t e r b e h n, Apoth.-Ztg. 1911, 185.

⁴⁾ C o b l e n t z u. M a y, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, I., 1224.

lehnung an Frerichs' Arbeit der Einwand erhoben, daß wohl nur das feinverteilte Eisen im Organismus wirksam sein könne, während das Oxyduloxyd ebenso wie die größeren Eisenpartikelchen den Verdauungsweg unverändert passierten und daß, da Jod und Quecksilberchlorid jedenfalls bezüglich des Lösungsvermögens für Eisen nicht mehr zu leisten vermöchten als die Verdauungssäfte, demnach eine Gehaltsbestimmung des metallischen Eisens unbedingt erforderlich sei.

Es scheint daher angezeigt zu sein, daß die kommende Neuausgabe des Deutschen Arzneibuches neben dem Gesamteisen auch das metallische Eisen besonders bestimmen läßt, um so mehr als die Berechnung des letzteren aus dem Gesamteisengehalt nur mit annähernder Genauigkeit möglich ist.

Um ein direktes Bild von dem Reaktionsverlauf der in den Arzneibüchern vorgeschriebenen Methoden zu gewinnen, wurde ein 97,6—97,85% Gesamteisen enthaltendes Präparat nach den verschiedenen Verfahren unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen Verbesserungsvorschläge untersucht, und zwar dienten für die Versuche einerseits die Vorschrift des D. A.-B. III, abgeändert durch den Neudruck 1895, andererseits die Angaben des D. A.-B. IV, variiert nach Marquardt¹⁾, und schließlich die Kupfermethode nach der Abänderung von Coblentz und May (l. c.). Letztere Autoren hatten hiermit einwandfreie, wohlübereinstimmende Resultate erhalten, während P e c k²⁾ wesentlich zu hohe Werte fand.

Quecksilberchloridmethode.

0,3 g Ferrum reductum wurden mit 5 g Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, das Gemisch wurde dann nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert, und von dem Filtrat je 10 ccm nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit frisch eingestellter Permanganatlösung titriert. Die austitrierte Lösung wurde darauf durch Weinsäure entfärbt, mit 2 g Jodkalium versetzt und nach einstündigem Stehen mit $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung titriert.

Permanganatverbrauch für 10 ccm:

$$2,30 \text{ ccm (1 ccm} = 0,009361 \text{ g Fe)} = 0,2153 \text{ g Eisen.}$$

Gefunden: 71,77%.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901, 744.

²⁾ Ebenda 1899, 642.

Thiosulfatverbrauch für 10 ccm:

$$9,44 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-N.} = 0,21508 \text{ g Eisen.}$$

Gefunden: 71,50%.

J o d m e t h o d e:

0,3 g Ferrum reductum wurden mit 1 g Jodkalium, 4 g Wasser und 1,5127 g Jod in einem verschlossenen Fläschchen eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln in Reaktion gebracht, das Gemisch wurde hierauf mit Wasser in einem 100 ccm-Kolben gespült und zur Marke aufgefüllt. In 50 ccm der Lösung wurde schließlich das überschüssige Jod bestimmt.

Thiosulfatverbrauch:

12,46 ccm = 0,25824 g Jod in 50 ccm = 0,5165 g Jod in der Gesamtmenge = 0,9962 g durch Eisen gebundenes Jod = 0,2725 g metallisches Eisen.

Gefunden: 73,08%.

K u p f e r s u l f a t m e t h o d e.

0,3 g Ferrum reductum wurden mit 1,5 g Kupfersulfat und 15 ccm Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, das Gemisch wurde alsdann verschlossen beiseite gestellt und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrat wurden je 25 ccm nach Zusatz von 20 ccm Phosphorsäure von 25% mit eingestellter Permanganatlösung titriert.

1. Permanganatverbrauch für 25 ccm Filtrat = 7,841 ccm (1 ccm = 0,009361 g Fe) = 0,0734 g Fe;
für die Gesamtmenge (0,3 g) = 0,2936 g Fe = 97,90%.
2. Permanganatverbrauch für 25 ccm Filtrat = 7,787 ccm = 0,072894 g Fe;
für die Gesamtmenge (0,3 g) = 0,29157 g Fe = 97,19%.

Während also die beiden ersten Methoden wesentlich zu niedrige Resultate ergeben hatten, lieferte die Kupfermethode zu hohe Werte, wie bereits P e c k (l. c.) festgestellt hat. Da F r e r i c h s (l. c.) an Hand eines reichen Analysenmaterials die Unzulänglichkeit der einzelnen Verfahren und ihrer Variationen bewiesen hat, so glaubte ich, auf eine Wiederholung dieser Prüfungen verzichten und mich auf die Ausführung der Quecksilberchloridmethode in einer, in der Literatur mehrfach empfohlenen¹⁾ Abänderung beschränken zu

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901, 744; Apoth.-Ztg. 1908, 256.

können. Nach der letzteren, von Merck¹⁾ ausgearbeiteten Methode wird in einem 100 ccm-Kolben 1 g Eisen mit 5 g Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme unter Umschwenken langsam zum Sieden erhitzt, das Gemisch dann noch eine Minute lang im Sieden erhalten, nach dem sofortigen Auffüllen bis zur Marke verschlossen erkalten gelassen und nunmehr definitiv auf 100 ccm aufgefüllt. In je 10 ccm der filtrierten Flüssigkeit wird nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure schließlich der Eisengehalt mit $\frac{1}{10}$ -N.-Permanganatlösung bestimmt. Um hierbei eine Oxydation des Eisens durch den Luftsauerstoff möglichst zu vermeiden, wird die Hauptmenge der Permanganatlösung auf einmal zugesetzt und erst dann tropfenweise zu Ende titriert. Zur Kontrolle wird die Lösung noch mit 2 g Jodkalium versetzt und nach halbstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung titriert.

Die nach diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen ergaben im Gegensatz zu den obigen Bestimmungen für das metallische Eisen wesentlich andere, jedoch unter sich übereinstimmende Werte, die dem aus dem Gesamteisen berechneten Eisengehalt sehr nahe kamen und, da letztere Berechnung nur angenäherte Resultate liefert, wohl dem wahren Eisengehalt entsprechen.

Bestimmung des Gesamteisens:

	1.	2.	3.
Permanganatverbrauch			
(1 ccm = 0,009361 g Fe)	10,40 ccm	10,50 ccm	10,33 ccm
= Prozentgehalt	97,35%	98,29%	96,64%
Thiosulfatverbrauch	17,46 ccm	17,505 ccm	17,47 ccm
= Prozentgehalt	97,60%	97,85%	97,65%

Berechnung des metallischen Eisens:

93,93%   94,84%   94,10%

Bestimmung des metallischen Eisens:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Permanganatverbrauch in						
Kubikzentimetern	10,13	10,08	9,95	10,00	10,05	10,00
Prozentgehalt	94,83	94,36	93,14	93,61	94,08	93,61
Thiosulfatverbrauch in ccm	16,908	16,815	16,77	16,834	16,83	16,81
Prozentgehalt	94,53	94,00	93,74	94,10	94,07	93,97

(Schluß folgt.)

¹⁾ Merck's Jahresberichte 1900, 30.

Da die Merck'sche Bestimmungsmethode somit sehr brauchbare Resultate zu liefern schien, wurden zwei weitere, schon längere Zeit im hiesigen Institut gebrauchte Eisenproben derselben Behandlung unterzogen. Ein dem obigen Präparat sehr nahestehendes Ferrum reductum ergab folgende Werte:

Bestimmung des Gesamteisens:

	1.	2.	3.
Permanganatverbrauch			
(1 ccm = 0,009361 g Fe) . .	10,50 ccm	10,40 ccm	10,45 ccm
Prozentgehalt	98,29%	97,35%	97,82%
Thiosulfatverbrauch	17,47 ccm	17,505 ccm	17,56 ccm
Prozentgehalt	97,65%	97,85%	98,16%

Berechnung des metallischen Eisens:

	93,93%	94,84%	95,96%

Bestimmung des metallischen Eisens:

	1.	2.
Permanganatverbrauch	10,04 ccm	9,93 ccm
Prozentgehalt	93,98%	92,95%
Thiosulfatverbrauch	16,77 ccm	16,72 ccm
Prozentgehalt	93,74%	93,46%

Ebenso gleichmäßig waren die Werte, die eine stark oxydhaltige Probe von Ferrum reductum lieferte:

Bestimmung des Gesamteisens:

	1.	2.
Permanganatverbrauch		
(1 ccm = 0,009361 g Fe) . .	10,10 ccm	10,30 ccm
Prozentgehalt	94,55%	96,42%
Thiosulfatverbrauch	17,00 ccm	17,14 ccm
Prozentgehalt	95,03%	95,81%

Berechnung des metallischen Eisens:

	81,20%	83,40%

Bestimmung des metallischen Eisens:

Permanganatverbrauch	9,10 ccm	9,30 ccm
Prozentgehalt	84,78%	86,64%
Thiosulfatverbrauch	15,37 ccm	15,42 ccm
Prozentgehalt	85,92%	86,19%

Bemerkenswert ist, daß die Merck'sche Methode mit Reagentien arbeitet, die den theoretisch erforderlichen kaum entsprechen.

Auch hierüber hat Frerichs (l. c.) bereits Untersuchungen angestellt und ist zu dem Resultat gekommen, daß zur Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum auf 1 g des Präparates 5 g Quecksilberchlorid praktisch nicht ausreichen, vielmehr die Menge des Eisens zu der des Quecksilberchlorids mindestens im Verhältnis 1 : 10 stehen sollte, da die sich abspielende Reaktion nicht ausschließlich nach der Gleichung:

verläuft, sondern auch nach der Formel

Letztere Formel erfordert fast 10 g Quecksilberchlorid auf 1 g Eisen. Daß das Fünffache der Eisenmenge an Quecksilberchlorid aber schon völlig ausreicht, ergibt sich aus dem Vergleich mit Versuchen, die ich mit der im neuen Arzneibuch der Vereinigten Staaten (1916) gegebenen Vorschrift anstellte. Die von dieser Pharmakopöe aufgenommene Methode schließt sich dem Merck'schen Verfahren eng an: 1 g Eisen wird mit 10 g Quecksilberchlorid und 50 ccm heißem Wasser 5 Minuten lang im Sieden erhalten, das Gemisch nach dem Erkalten mit luftfreiem Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, und werden schließlich 20 ccm des Filtrates unter Schwefelsäurezusatz mit Permanganat titriert. Die auf diese Weise gefundenen Werte stimmen praktisch mit den nach dem Merck'schen Verfahren erhaltenen Resultaten überein.

Ferrum reductum I.

Amerikanisches Arzneibuch:

Permanganatverbrauch (1 ccm = 0,009361 g Fe) . .	9,948	9,985 ccm
Prozentgehalt	93,12	93,47%

Merck'sches Verfahren:

Permanganatverbrauch	10,13	10,08	9,95	10,00	10,05	10,00 ccm
Prozentgehalt	94,83	94,36	93,14	93,61	94,08	93,61%

Ferrum reductum II.

Amerikanisches Arzneibuch:

Permanganatverbrauch	9,227	9,256 ccm
Prozentgehalt	86,37	86,65%

Merck'sches Verfahren:

Permanganatverbrauch	9,10	9,30 ccm
Prozentgehalt	84,78	86,64%

Hieraus ergibt sich, daß sowohl die Hälfte der von der amerikanischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Quecksilberchloridmenge, als auch ein nur eine Minute dauerndes Sieden des Reaktionsgemisches genügt, um die Gesamtmenge des metallischen Eisens zu lösen.

Frerichs hat bei den verschiedenen Variationen der Quecksilberchloridmethode auch unter ähnlichen Versuchsbedingungen gearbeitet. Auch er hat eine Probe (0,3 g) mit der fünf-fachen Menge (1,5 g) Quecksilberchlorid und 15 ccm Wasser 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt, aber trotzdem keine einheitlichen Resultate erzielt. Die erhaltenen Analysenwerte schwankten zwischen 88,41% und 94,80%. Da die angewendeten Mengen der Merck'schen Vorschrift entsprechen (Merck: 1 g Fe, 5 g HgCl_2 , 50 ccm Wasser); so kann der Mißerfolg der Frerichs'schen Versuche vielleicht dadurch bedingt sein, daß die Flüssigkeitsmenge (15 ccm) zu schnell zum Sieden kommt, oder daß durch das Umschwenken des Reaktionsgemisches in dem verhältnismäßig großen Kolben und durch das erstmalige Aufschäumen Eisenpartikelchen an den Gefäßwandungen abgelagert werden, die beim Sieden nicht wieder in die Flüssigkeit zurückgelangen und so dem Reaktionsbereich entzogen werden. Die von mir nach der Merck'schen Methode mehrfach durchgeführten Analysen lieferten, wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, recht gut übereinstimmende Werte.

Eine weitere, den Angaben anderer Autoren nicht entsprechende, bei diesen Eisenbestimmungen gemachte Beobachtung ist die, daß bei der jodometrischen Kontrollbestimmung der mit Permanganat austitrierten Probe ein Zusatz von 2 g Jodkalium zur Jodabscheidung völlig ausreichend war, obwohl die Flüssigkeit überschüssig zugesetztes Quecksilberchlorid gelöst enthielt. Diese Beobachtung muß um so mehr befremden, als Weinland¹⁾ und in neuester Zeit Frerichs²⁾ sogar bei der Bestimmung des Gesamteisengehaltes eine Erhöhung des Jodkaliumzusatzes von 2 auf 3 g empfehlen, obwohl sich hierbei nur Eisen und Schwefelsäure in dieser Lösung befinden. Durch direkte, unter Anwendung von noch größeren Mengen Jodkalium (3 bzw. 5 g) angestellte Versuche konnte ich jedoch weder eine Erhöhung der ausgeschiedenen Jodmenge noch eine glattere Abwicklung der Reaktion feststellen. Bei der Bestimmung des metallischen bzw. Gesamteisens wurden zur Titration von je 10 ccm der 1 : 100 bereiteten Lösung des hoch-

---

¹⁾ Maßanalyse (3. Aufl.), S. 106.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1917, 203 u. 217.

prozentigen Ferrum reductum zur Bindung des aus wechselnden Mengen Jodkalium freigemachten Jodes folgende Mengen Thiosulfatlösung verbraucht:

Bestimmung des metallischen Eisens:

Zuges. Menge Jodkalium	2 g	3 g	5 g
Thiosulfatverbr. in ccm .	16,77	16,78	16,84
Prozentgehalt	93,74	93,80	94,13

Bestimmung des Gesamteisens:

	2 g	3 g
Thiosulfatverbrauch in ccm . . .	17,56	17,57
Prozentgehalt	98,16	98,22

Ebensowenig konnte ich eine Beeinflussung der Werte durch Verkürzung der Einwirkungsdauer feststellen; nach halb- bzw. einstündigem Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeiten ergaben sich praktisch stets dieselben Werte. Je 10 ccm der 1 : 100 bereiteten Lösung desselben Eisenpräparates verbrauchten zur Titration des ausgeschiedenen Jodes folgende Mengen $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung:

Bestimmung des metallischen Eisens:

Zugesetzte Menge KJ	Einwirkungsdauer $\frac{1}{2}$ Stunde	1 Stunde
	2 g	3 g
Thiosulfatverbrauch	16,81	16,83
Prozentgehalt	93,97	94,08

Bestimmung des Gesamteisens:

Thiosulfatverbrauch	17,47	17,48	17,47	17,51
Prozentgehalt	97,66	97,66	97,66	97,90

Die geringen Schwankungen in diesen Analysenbefunden sind praktisch ohne Bedeutung, da sie sich innerhalb der analytischen Fehlergrenzen bewegen. Ferner standen die Resultate dieser jodometrischen Bestimmungen stets im Einklang mit den auf oxydimetrischem Wege gefundenen Werten, besonders dann, wenn die von Merck angegebene Vorsichtsmaßregel beobachtet wurde, zunächst die Hauptmenge der Permanganatlösung auf einmal zuzusetzen und erst dann tropfenweise zu Ende zu titrieren. Infolgedessen möchte ich mich dem von Frerichs für die Bestimmung des Gesamteisengehaltes gemachten Vorschlag anschließen, die jodometrische Kontrolle entweder ganz fallen zu lassen (um so mehr als dadurch neben dem von Frerichs angeführten Zeitgewinn eine erhebliche Ersparnis an dem hoch im Preise stehenden Jodkalium ermöglicht wird, und eine Kontrolle des bei der ersten Titration gefundenen Wertes durch Wiederholung mit einem weiteren

abgemessenen Quantum des Filtrates leicht und sicher bewerkstelligt werden kann), oder doch wenigstens für eine Gleichstellung der oxydimetrischen und jodometrischen Eisenbestimmung eintreten, so daß es in Zukunft in das Belieben des Analytikers gestellt wird, entweder die geringe Unbequemlichkeit der bei Bedarf vorzunehmenden einmaligen Neueinstellung der Permanganatlösung oder die Ausgaben für das zu jeder Bestimmung nötige Jodkalium in Kauf zu nehmen. Diesen Vorschlag möchte ich auch auf die nach der M e r c k'schen Vorschrift auszuführende Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum ausdehnen.

Der einzige Uebelstand, der sowohl der Bestimmung des Gesamteisens als auch der des metallischen Eisens anhaftet, ist der, daß das gefundene Resultat vertausendfacht werden muß, und daß dadurch kleine Wäge- oder Ablesungsfehler erhebliche Differenzen in dem Gesamtergebnis ergeben. Z. B. rief ein Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm der eingestellten Permanganatlösung (1 ccm = 0,009361 g Fe) ein Schwanken des Eisengehaltes um 0,93% hervor. Indessen läßt sich diese Fehlerquelle einestheils durch die Anwendung einer verdünnteren Kaliumpermanganatlösung, anderenteils auch dadurch verringern, daß statt der bisher üblichen 10 ccm Filtrat 20 oder 25 ccm der Flüssigkeit angewendet werden, wie denn auch die neue Pharmakopöe der Vereinigten Staaten die Titration von 20 ccm Filtrat vorschreibt. Dagegen ist die vom Schweizer Arzneibuch vorgeschriebene Verwendung von 50 ccm der filtrierten Flüssigkeit zu verwerfen, da hierdurch die Fehlerquelle zwar stark verringert wird, aber eine Kontrolle mit derselben Lösung nur auf jodometrischem Wege möglich wäre, diese aber durch die großen Mengen Jodkalium, die zur Umsetzung nötig wären, unnötig verteuert würde. Würden dagegen zur Kontrolle 25 ccm des Restfiltrates in diesem Falle verwendet, so würde dieses meinem Vorschlag entsprechen.

Neben den im vorstehenden dargelegten Bestimmungen wurde, im Anschluß an die Jodmethode, auf Anregung von Herrn Geheimrat E. S c h m i d t der Versuch gemacht, den Gehalt des Ferrum reductum an metallischem Eisen noch auf andere Weise zu ermitteln. Letzteren Versuchen lag die Erwägung zugrunde, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogene in bezug auf das metallische Eisen mit abnehmendem Atomgewicht eine Steigerung erfährt, daß somit Brom wesentlich energischer auf metallisches Eisen einwirken muß als das höhermolekulare Jod. Der nach ein- bis mehrstündigem Digerieren durch das Eisen nicht gebundene Ueberschuß an Brom

mußte sich durch Umsetzung mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mit $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung dann bestimmen lassen. Unter Berücksichtigung der bei der Jodmethode gemachten Erfahrungen lag hierbei die Möglichkeit vor, die Gehaltsbestimmung des Ferrum reductum an metallischem Eisen noch bequemer, als es nach der Quecksilberchloridmethode der Fall ist, mit Aussicht auf übereinstimmende Resultate zu gestalten.

Der direkten Anwendung des Broms stellte sich von vornherein die leichte Flüchtigkeit desselben als erhebliche Schwierigkeit in den Weg, die ein genaues Abwiegen des erforderlichen Halogens ausschloß. Diese Schwierigkeit ließ sich jedoch leicht durch indirekte, durch Wechselwirkung zwischen Kaliumbromat und Kaliumbromid in saurer Lösung bewirkte Bromabscheidung:

umgehen, ähnlich wie es vom D. A.-B. 5 bereits für die Phenolbestimmung vorgeschrieben ist.

Da einerseits Frerichs (l. c.) bei der Besprechung der Jodmethode gezeigt hat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogene mit metallischem Eisen, entsprechend der Halogenkonzentration der Lösung, abnimmt, und andererseits die Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen die Brauchbarkeit und leichte Durchführbarkeit der Methode beeinträchtigen mußte, so wurde statt der vom D. A.-B. 5 zur Phenolbestimmung vorgeschriebenen $\frac{1}{100}$ -N.-Kaliumbromatlösung eine Zehntel-Normallösung (16,702 g KBrO_3 im Liter) angewandt, deren Wirkungswert durch blinde Versuche festgestellt wurde. Ferner wurde durch Verwendung entsprechender Mengen der Lösung (50 ccm) für einen genügenden Bromüberschuß gesorgt, indem an Stelle von 1,4312 g Brom, welche zur Bindung von 0,5 g reinen Eisens erforderlich sind, 2,3976 g Brom, welche theoretisch aus den angewandten 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- KBrO_3 -Lösung und entsprechenden Mengen Bromkalium freigemacht werden, zur Anwendung gelangten.

Das zur Einleitung der Reaktion notwendige Bromkalium wurde teils als $\frac{1}{2}$ -Normallösung, teils, da ein Bromidüberschuß die Reaktion nicht beeinflusst, in Substanz zugesetzt. Es zeigte sich jedoch in letzterem Fall, daß die angewandte Flüssigkeitsmenge nicht genügend Brom in Lösung zu halten vermochte, so daß ein Teil des Broms, unterstützt durch die auftretende Reaktionswärme, den Stopfen der Glasstöpselflasche emporhob und teilweise entwich. Es wurde deshalb das erforderliche Bromkalium stets in Form der $\frac{1}{2}$ -N.-Lösung angewandt.

Die Versuche wurden in Rollflaschen von 300 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen durchgeführt, und zwar anfänglich mit je 0,5 g Ferrum reductum (Gehalt an metallischem Eisen = 93,74—94,53%, nach dem Merck'schen Verfahren ermittelt) und je 50 ccm Bromat- und Bromidlösung sowie 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5). Die Verwendung von Phosphorsäure an Stelle der Schwefelsäure erwies sich bei einem diesbezüglichen Versuch als ungeeignet (siehe unten). Da indessen die Menge des bromhaltigen Gemisches (100 ccm) im Verein mit dem hohen Thiosulfatverbrauch (über 130 ccm) die Handhabung des Verfahrens erschwerte, wurden später nur 0,25 g Eisen mit je 25 ccm der betr. Lösungen in Reaktion versetzt. Das analysierte Eisen kam bei diesen Versuchen teils als Durchschnittsprobe ohne weitere Vorbehandlung, teils in feinerriebenen Zustand zur Anwendung.

Zur Bestimmung des Wirkungswertes der Bromatlösung wurden gleichzeitig mit diesen Versuchen je 25 ccm der Lösung mit einer solchen von Bromkalium und je 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wurden dem Gemisch je 5 g Jodkalium zugegeben, und nach einer weiteren Stunde das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die bei diesen Bestimmungen gefundenen Werte zeigen jedoch so geringe Uebereinstimmung, daß wohl angenommen werden muß, daß bei diesem Verfahren wechselnde Mengen Brom verloren gehen. Vor allem tritt dieser Uebelstand, der bei einer späteren Einstellung einer neuen Kaliumbromatlösung vermieden werden konnte (siehe unten), bei dem Einbringen des Jodkaliums in die Rollflasche auf. Denselben Fehler müssen dementsprechend auch die mit dem Eisen angestellten Versuche selbst aufweisen. Für die Berechnung der Eisenbestimmungen wurde der höchste ermittelte Wert zugrunde gelegt.

Gehaltsbestimmung der Bromatlösung I.

	$\frac{1}{10}$ -N.- KBrO ₃ -Lösung	$\frac{1}{2}$ -N.-Brom- kaliumlösung	Jodkaliumzusatz	Thiosulfat- verbrauch	Bromgehalt in 25 ccm
1.	25 ccm	25 ccm	5 g nach halbst. Stehen	148,00 ccm	1,1828 g
2.	25 ccm	25 ccm	5 g „ „ „	148,70 ccm	1,1884 g
3.	25 ccm	25 ccm	5 g „ „ „	148,90 ccm	1,1900 g
					= 2,3800 in 50 ccm

Theoretischer Wert: 1,1988 g Br in 25 ccm Lösung
= 2,3976 g Br in 50 ccm Lösung

Die erste Versuchsreihe galt der Erprobung der Brauchbarkeit dieser Methode überhaupt. Die Einwirkungszeit betrug bei den ersten drei Analysen je eine, bei Versuch 4 und 5 je 24 Stunden, wobei das Reaktionsgemisch anfangs längere Zeit ununterbrochen, später etwa alle 5 bis 10 Minuten umgeschwenkt wurde. Hierbei zeigte sich, daß die feineren Eisenpartikelchen sehr schnell (schon während der ersten 10 Minuten) in Lösung gingen, während die größeren Anteile nur wenig verändert wurden. Nach ein- bzw. vierundzwanzigstündigem Stehen der Mischung wurden dann je 3 g Jodkalium zugesetzt und nach obigen Angaben weiter verfahren.

Versuch 1. 0,5000 g Eisen wurden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-KBrO₃-Lösung, 50 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KBr-Lösung und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) zusammengebracht. Das Gemisch wurde zunächst durch Wasser gekühlt, später bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Thiosulfatverbrauch 133,46 ccm = 1,0666 g Brom.

Mithin gebunden an Fe 1,3134 g Br = 0,45884 g Eisen.

Gefunden: 91,77% metallisches Eisen.

Versuch 2. Ebenso wie 1, jedoch unter Anwendung von 0,5 g des obigen, vorher aber im Stahlmörser zerriebenen Eisens.

Thiosulfatverbrauch 135,45 ccm = 1,0825 g Brom.

Mithin gebunden an Fe 1,2975 g Br = 0,4533 g Eisen.

Gefunden 90,66% metallisches Eisen.

Versuch 3. 0,5000 g nicht zerriebenes Eisen wurden mit je 50 ccm Bromat- und Bromidlösung und 20 ccm offizineller Phosphorsäure von 25% versetzt. Nach kurzer Zeit wurde eine Trübung der anfangs klaren Flüssigkeit beobachtet, die sich zusehends verstärkte und schließlich zur Bildung einer dicken Gallerte führte. Die Titration des Gemisches erwies sich als undurchführbar, da ständig Nachbläuung eintrat (Thiosulfatverbrauch bis zur ersten Entfärbung nur 48,46 ccm).

Versuch 4. 0,5015 g fein zerriebenes Eisen wurden wie bei Versuch 1 behandelt, die Einwirkungsdauer jedoch auf 24 Stunden ausgedehnt.

Thiosulfatverbrauch 132,40 ccm = 1,0581 g Brom.

Mithin gebunden an Fe 1,321 g Br = 0,4618 g Eisen.

Gefunden 92,08% metallisches Eisen.

Versuch 5. 0,5025 g nicht zerriebenes Eisen wurden wie bei Versuch 1 behandelt.

Thiosulfatverbrauch 133,20 ccm = 1,0645 g Brom.

Mithin gebunden an Fe 1,3155 g Br = 0,4596 g Eisen.

Gefunden 91,46% metallisches Eisen.

Dieser letzte Wert stimmt mit dem in Versuch 1 erhaltenen Resultat gut überein und zeigt somit, daß die Reaktion zwischen Eisen und Brom in der Hauptsache nach einstündigem Stehen beendet ist. Ebenso ist es einleuchtend, daß durch Zerreiben im Stahlmörser eine feinere Verteilung und damit eine Erhöhung und Beschleunigung der Löslichkeit des Eisens erzielt wird, wie sie in dem Resultat von Versuch 4 zum Ausdruck kommt. Dieser Folgerung steht allerdings der in Versuch 2 erhaltene Analysenwert entgegen, der für das zerriebene Eisen einen niedrigeren Prozentgehalt aufweist als für nicht vorbehandeltes Material. In diesem Falle hatte also scheinbar die einstündige Einwirkungsdauer nicht zur völligen Auflösung des metallischen Eisens genügt.

Aus diesen einander widersprechenden Resultaten ergab sich die Notwendigkeit, die Beeinflussung der Analysenwerte durch verschieden lange Einwirkung von Brom auf reduziertes Eisen nachzuprüfen. Zu diesem Zweck wurden je 0,25 g reduziertes Eisen in nicht zerriebenem Zustand mit je 25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Bromat- und $\frac{1}{2}$ -N.-Bromidlösung sowie 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) wie bei obiger Versuchsreihe zusammengebracht, nach 1, 2, 3, 6, 24 und 48 Stunden je 3 g Jodkalium zugesetzt und schließlich das nach einstündigem Stehen vorhandene freie Jod titriert.

	Menge des Ferr. red.	Dauer der Einwirkung	Thiosulfat- verbrauch	Entsprechend Br-Menge	Br durch Fe gebunden	Fe	Prozent- gehalt
	g		ccm	g	g	g	%
1.	0,2501	1 Stunde	68,37	0,5464	0,6436	0,22484	89,90
2.	0,2500	2 Stunden	68,54	0,5478	0,6422	0,22435	89,74
3.	0,2499	3 „	66,95	0,5351	0,6549	0,2288	91,55
4.	0,2501	6 „	67,96	0,5431	0,6469	0,2260	90,36
5.	0,2501	24 „	69,535	0,5557	0,6343	0,2216	88,60
6.	0,2502	48 „	67,68	0,5417	0,6483	0,2265	90,52

Die übereinstimmenden Werte der Versuche 1 und 2 zeigen, daß die Verlängerung der einstündigen Einwirkungsdauer um eine weitere Stunde die Analysenresultate nicht zu beeinflussen vermag. In Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse der weiteren Versuche 3

bis 6, die von ersteren und untereinander starke Abweichungen (maximal um fast 3%) zeigen. Zwar schließen sich die Versuchswerte 4 und 6 den Resultaten der Analysen 1 und 2 eng an (Differenz 0,46 bzw. 0,62%). Dagegen stellen — die gleichmäßige Beschaffenheit des Analysenmaterials vorausgesetzt — die Resultate von 3 und 5 (Maximal- und Minimalwert) die Anwendbarkeit der Methode überhaupt in Frage. Immerhin aber konnten diese Werte durch eine von den anderen Proben abweichende Beschaffenheit des Eisenpräparates (Anwesenheit größerer Partikelchen) bedingt sein, falls die Differenz nicht durch Bromverlust entstanden war. Deshalb wurde zu einer neuen Versuchsreihe das bei den ersten Versuchen übriggebliebene fein zerriebene Eisen verwendet, das in der Zwischenzeit (etwa 8 Tage lang) in einem Wägegläschen aufbewahrt worden war.

Da außerdem die erhaltenen Werte nicht mit den nach der Merck'schen Methode erzielten Resultaten (93,74—94,53% metallisches Eisen) in Einklang standen, und die Einstellung der Bromatlösung I ergeben hatte, daß ihr Wirkungswert den berechneten Bromgehalt nicht erreichte, so wurde (um eine eventuell hieraus entstehende Fehlerquelle zu vermeiden) für die folgenden Versuche eine neue Bromatlösung hergestellt, deren Wirkungswert ebenfalls ermittelt wurde. Hierbei ergab sich, daß trotz des bei 100° vorgenommenen Trocknens des Bromates die Wirkung der Lösung nicht dem theoretischen Wert entsprach, sich vielmehr den bei der Einstellung der ersten Kaliumbromatlösung erhaltenen Resultaten an die Seite stellte.

Gehaltsbestimmung der Bromatlösung II.

	Kalium- bromat- lösung	Brom- kalium- lösung	Jod- kalium- zusatz	Thio- sulfat- verbrauch	Brom- gehalt in 25 ccm
1.	25 ccm	25 ccm	nach $\frac{1}{2}$ Std.	148,48 ccm	1,1867 g Br
2.	25 ccm	25 ccm	sofort	148,55 ccm	1,1872 g Br

Da auch bei sofortigem Jodkaliumzusatz keine höheren Werte gefunden wurden, mußte angenommen werden, daß schon bei dem Zusatz des Jodkaliums Bromverluste eintraten. Um diese zu vermeiden, wurde bei einem letzten Versuch das Jodkalium schon vor der Schwefelsäure der Lösung zugesetzt, bevor also Brom überhaupt in Freiheit gesetzt worden war. Durch diese Manipulation stieg der Thiosulfatverbrauch und damit der Wirkungswert der Lösung um ein Geringes an.

25 ccm Bromatlösung verbrauchten nunmehr 149,05 ccm = 1,1912 g Brom.

Wenn auch in diesem Fall der theoretische Wert (1,1988 g Brom in 25 ccm) nicht erreicht wurde, so muß diese Differenz in einer Verunreinigung des Kaliumbromates gesucht werden.

Unter Zugrundelegung des so erhaltenen Wirkungswertes (1,1912 g Brom in 25 ccm Bromatlösung) wurden nunmehr je 0,25 g Eisen wie bei den obigen Versuchen analysiert. Versuch 1 illustriert die Einwirkung des Jodes auf Eisen, die sich als wesentlich schwächer als die des Broms erweist.

	Menge des zerriebenen Eisens	KJ-Zusatz	Thiosulfat- verbrauch	Entsprechende Menge Br	Durch Fe gebundenes Br	Entsprechende Menge Fe	Prozentgehalt
	g		ccm	g	g	g	%
1.	0,2508	sofort	81,37	0,6503	0,5409	0,1890	75,34
2.	0,2496	nach 1 Std.	74,15	0,592607	0,5986	0,20912	83,78
3.	0,2512	„ 2 „	73,45	0,5870	0,6042	0,2111	84,03
4.	0,2509	„ 3 „	74,80	0,5978	0,5934	0,2073	82,63
5.	0,2502	„ 6 „	71,41	0,57071	0,6205	0,2168	86,64
6.	0,2502	„ 24 „	70,47	0,5632	0,6280	0,2194	87,69

Mit Ausnahme von Versuch 4, der völlig aus der Reihe fällt, zeigen die Resultate ein allmähliches Anwachsen mit steigender Einwirkungsdauer. Indessen sind die nach sechs-, noch weniger natürlich die nach 24stündigem Stehen des Gemisches erhaltenen Werte nicht mehr als zuverlässig anzusehen, da geringe Undichtigkeiten im Schliff der Glasstopfen einen Bromverlust nie ganz ausschließen und somit einen erhöhten Eisengehalt vorzutäuschen imstande sind. Die Versuche würden also gezeigt haben, daß die Hauptmenge des Eisens nach einstündigem Stehen gelöst ist, und würden somit die Brauchbarkeit der Methode erwiesen haben, wenn die so erhaltenen Werte mit den Resultaten der nach anderen Methoden durchgeführten Bestimmungen in Einklang ständen. Dies ist aber nicht der Fall. Die trotz des Zerreibens des Eisens auffallend niedrigen Werte der letzten Versuchsreihe stimmen bei weitem nicht mit den Resultaten der Merck'schen Methode, die für das nicht zerriebene Eisen bereits 93,74—94,53% metallisches Eisen ergeben hatte, überein. Daher wurde zur Kontrolle nunmehr mit dem Rest des obigen zerriebenen Analysenmaterials eine

Bestimmung nach Merck ausgeführt, die diesmal auch einen wesentlich niedrigeren Wert als früher lieferte.

20 ccm der 1 : 100 bereiteten Lösung von 1,0004 g Ferr. red. verbrauchten 18,95 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,009455 g Fe) = 89,55% metallisches Eisen.

20 ccm der 1 : 100 bereiteten Lösung von 1,0004 g Ferr. red. verbrauchten 32,04 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung = 89,43% metallisches Eisen.

Ein Vergleich dieses Resultates mit den früher erhaltenen Werten (93,74—94,53%) lehrt, daß das zerriebene Ferrum reductum bei dem Aufbewahren eine Oxydation erfahren haben muß. Gleichzeitig lassen diese Analysenergebnisse aber auch erkennen, daß die nach dem Bromverfahren erhaltenen Werte um mehrere Prozente von den Resultaten der Merck'schen Methode differieren.

Zur Bestätigung dieser Beobachtung wurde schließlich noch eine Probe des nicht zerriebenen Eisens einer vergleichenden Untersuchung nach dem Merck'schen und dem Bromverfahren unterzogen.

Merck'sches Verfahren:

20 ccm der Lösung von 1,0010 g Ferr. red. in 100 ccm verbrauchten oxydimetrisch: 19,70 ccm Permanganat = 93,04% Fe, jodometrisch: 33,32 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfat = 92,94% Fe.

Brommethode:

	Menge des Ferrum reductum	Ein- wirkungs- dauer	Thiosulfat- verbrauch	Ent- sprechende Menge Br	Metallisches Eisen	Prozent- gehalt
1.	0,2503 g	2 Stunden	73,26 ccm	0,5855 g	0,2116 g	84,54%
2.	0,2507 g	15 „	67,23 ccm	0,5373 g	0,2284 g	91,12%

Auch hierbei zeigen die Resultate erhebliche Differenzen, wenigstens unter Heranziehung des nach zweistündiger Einwirkung des Bromat-Bromidgemisches erhaltenen Wertes. Alle durch längeres Stehenlassen erhaltenen Resultate leiden an einer gewissen Unsicherheit. Diese beruht, wie oben erwähnt, auf der leichten Flüchtigkeit des Broms, das schon bei ganz minimalen Undichtigkeiten entweicht, und wird durch den Umstand erhöht, daß ein Verlust an Halogen einen erhöhten Eisengehalt vortäuscht. Diese Schwierigkeit ließ sich zwar bei der Einstellung des Wirkungswertes der Bromatlösung vermeiden, nicht jedoch bei den Versuchen selbst, bei denen das Einbringen des Jodkaliums stets mit einem geringen

Verlust an Bromdampf verbunden war. Die trotz dieses Umstandes und der dadurch bedingten Erhöhung der Resultate noch immer wesentlich zu niedrigen Werte sind wohl, wie bei der Jodmethode, auf eine zu geringe Konzentration der Bromlösung zurückzuführen. Da dieser Fehler sich aber, wie die Versuche unter Anwendung von Bromkalium in Substanz gezeigt haben, nicht vermeiden ließ, so mußte diese an sich sehr einfache Methode als ungeeignet aufgegeben werden.

Diese Versuche haben weiter gezeigt, daß das Bromverfahren bezüglich der Genauigkeit und Gleichmäßigkeit der erzielten Resultate nicht wesentlich mehr zu leisten vermag als die Jodmethode, sodaß dieselbe der Merck'schen Quecksilberchloridmethode, die an Genauigkeit und Uebereinstimmung der Resultate nichts zu wünschen übrig läßt, sehr nachsteht.

In Zusammenfassung der Beobachtungen, welche ich bei den im vorstehenden beschriebenen Versuchen gemacht habe, gehen meine Vorschläge bezüglich der Wertbestimmung des Ferrum reductum darauf hinaus:

1. Bestimmung des metallischen Eisens nach der Merck'schen Quecksilberchloridmethode neben der bisherigen Bestimmung des Gesamteisens,

2. Ausschaltung der jodometrischen Bestimmung sowohl bei der Ermittlung des Gesamteisengehaltes als auch bei der Kontrolle der oxydimetrischen Bestimmung des metallischen Eisens nach Merck, oder wenigstens Gleichstellung der oxydimetrischen Bestimmungsmethode und

3. Verwendung von je 25 ccm des Filtrates (bei der Merck'schen Methode und der Gesamteisenbestimmung) zu jeder Bestimmung, gleichgültig, ob dieselbe auf oxydimetrischem oder auf jodometrischem Wege zur Ausführung gelangt. Bei den oxydimetrischen Bestimmungen empfiehlt es sich, eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung (2—2,5 g KMnO_4 : 1000 ccm) zur Titration zu verwenden.