ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 4. Heft.

A. Originalmitteilungen.

**Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen
Institut der Universität Marburg.**

II. Über das Eisensaccharat.

Von Ernst Schmidt.

In der Abhandlung von Herrn W. Stromeyer¹⁾ über die Saccharate des Rohrzuckers ist bereits angedeutet worden, daß gerade die chemische Natur des Eisensaccharats, namentlich im Vergleich mit seiner arzneilichen Wichtigkeit, nur höchst lückenhaft bekannt ist. Die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, daß die Untersuchung dieses Saccharats durch den Mangel an krystallinischer Beschaffenheit und durch die Schwierigkeit der Isolierung desselben in einer den Charakter eines chemischen Individuums tragenden Form sehr erschwert wird. Im Nachstehenden soll über einige, schon vor längerer Zeit angestellte Versuche berichtet werden, welche zur näheren Charakterisierung des Eisensaccharats zum Teil von mir, zum Teil von Herrn Dr. W. Stromeyer²⁾ ausgeführt sind.

Ehe ich auf diese gemeinsam ausgeführten Untersuchungen näher eingehe, ist es zur Orientierung über die mannigfachen Widersprüche, welche sich in der Litteratur über die Zusammensetzung und über die chemische Natur des Eisensaccharats finden, vielleicht angezeigt, die bezüglichlichen Daten kurz an dieser Stelle zusammenzustellen.

Die Darstellung des Eisensaccharats ist fast gleichzeitig von S. Siebert³⁾ (aus Ferrinitrat, unter Anwendung von Zucker und Ammoniak) und von Köhler und Hornemann⁴⁾ (unter Benutzung

¹⁾ Dieses Archiv 225, 230.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

³⁾ Wittstein, Vierteljahresschrift für pr. Ph., 19, S. 112.

⁴⁾ Dieses Archiv 138 (1869), 6.

von Eisenchlorid, Zucker und Ätznatron) entdeckt worden. Hager¹⁾ vindiziert dieses Verdienst allerdings dem Chemiker E. Fleischer in Dresden, obschon derselbe sein Verfahren der Darstellung als Geheimnis bewahrte und sich nur darauf beschränkte, das von ihm dargestellte Präparat durch die Firma Jordan & Timaeus in Zuckerkapseln verkaufen zu lassen. Mag man über diese, in ihren Einzelheiten unbekannt gebliebene Entdeckung des Herrn Fleischer denken, wie man will, jedenfalls kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das Verdienst der Auffindung eines praktisch allgemein anwendbaren Verfahrens der Darstellung des Eisensaccharats, ebenso wie das des ersten exakten Studiums der Eigenschaften dieser Verbindung, unbestritten Herrn Apotheker Dr. Hornemann in Halle a./S. gebührt. Für die Vortrefflichkeit der Hornemannschen Vorschrift spricht nicht allein der Umstand, daß dieselbe eine Aufnahme in die erste und in die zweite Ausgabe der Deutschen Pharmakopöe gefunden hat, sondern noch viel mehr die Thatsache, daß in den 20 Jahren, welche seit der Hornemannschen Publikation verstrichen sind, Tausende von Kilogrammen danach dargestellt wurden und noch weiter danach dargestellt werden.

Siebert erteilte seinem aus Ferrinitrat unter Mitwirkung von Ammoniak dargestellten Präparate die Formel $C^{12}H^9O^9 + 2Fe_2O^3 + 6HO$, oder nach jetziger Schreibweise $C^{12}H^{22}O^{11} + 2Fe_2O^3 + 4H_2O$, jedoch wies Gerhard²⁾ alsbald die Unrichtigkeit dieses Ausdrucks nach, indem er konstatierte, daß das Siebert'sche Saccharat ammoniakhaltig ist. Auch die Annahme Hornemanns, daß nur der höhere Gehalt an Hydratwasser ($Fe_2O^3 + 6HO$) die Löslichkeit des Eisenoxyds in Zucker und Glycerin bedingt, hat sich nicht als stichhaltig erwiesen. Hager berichtet bereits in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. I*, daß er nachgewiesen habe, daß diese Formel auf einer irrtümlichen Analyse beruhe, und daß das lösliche Eisensaccharat eine Verbindung von Alkali, Zucker und Eisenoxyd sei, ferner, daß sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd unter Intervention von freiem Alkali überhaupt in Zuckerlösung löslich machen lasse. Die Zusammensetzung des Eisenzuckers oder des „Natriumferrisaccharats oder Natroneisenoxydsaccharats“ entspricht nach Hager ungefähr der Formel:

oder

1) Kommentar zur *Pharm. germ. Ed. I* und *II*.

2) Kopp-Will'scher Jahresb. 1869, p. 1035.

mit einem Gehalte an Fe_2O_3 von 40 bis 41 Proz. und einem Natrongehalte von 3,6 bis 4 Proz.

Wesentlich anders liegen die Dinge bezüglich der Zusammensetzung des Eisensaccharats nach den Angaben des Hagerschen Kommentars zur zweiten Ausgabe der Pharmakopöe. Hiernach sind, entsprechend der durchschnittlichen Berechnung, im Natriumferrisaccharate 6 Mol. Na_2O , 6 Mol. $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ und 9 Mol. Fe_2O_3 vertreten:

Um zu einem derartigen, naturgemäß stark alkalischen Präparate zu gelangen, welches nach Hagers Analyse von 8 Präparaten:

Feuchtigkeit	10 — 12 Proz.,
Fe_2O_3	35 — 37 Proz.,
Zucker	44 — 47 Proz.,
Na_2O	9,5 — 10,5 Proz.,

wiederholt mit Alkohol gewaschen und dann bei 120° getrocknet:

Fe_2O_3	36,96 Proz.,
Zucker	52,9 Proz.,
Na_2O	10,1 Proz.

enthält, gibt dieser Autor folgende „rationelle“ Vorschrift: Zu einer Lösung von 10 g Zucker und 33 g *Liquor ferri sesquichlorati* von 29 Proz. Fe_2Cl_6 in 1,5 Liter Wasser, welche sich in einem 2 Liter fassenden Gefäße befindet, werde unter Umrühren eine Lösung von 27 g Natriumcarbonat in 54 bis 100 g Wasser gegossen und hierauf, nachdem die Kohlensäure entwichen ist, das Gefäß mit Wasser angefüllt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, mit Wasser, dem 0,5 bis 1 Proz. Zucker zugesetzt sind, bis zur vollständigen Entfernung des Chlors ausgewaschen, sodann gepresst und mit 10 g Zucker, 30 g Wasser und 26 g Natronlauge von 1,161 bis 1,163 angeschüttelt, bezüglich damit auf 60°C . erwärmt. Die hierdurch erzielte klare Lösung soll hierauf in 0,75 bis 1 Liter Alkohol gegossen, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen werden, bis er kaum noch alkalisch reagiert, um dann in einer Schale bei gelinder Wärme getrocknet zu werden.

Die Klagen Hagers, daß die zweite Ausgabe der *Pharmac. germ.* von seinen über das Natriumferrisaccharat gesammelten Erfahrungen keine Notiz genommen hat, sind nach der Betrachtung, und noch mehr nach der probeweisen Ausführung der vorstehenden „rationellen“ Vorschrift wohl nicht allzu ernst zu nehmen. Ohne diskutieren zu wollen, ob es gerechtfertigt gewesen wäre, wenn die Pharmakopöe-Kommission

eine derartige, im Großbetriebe kaum verwendbare Methode, welche noch dazu ein sehr alkalireiches (mit 10 Proz. Na_2O), stark alkalisch reagierendes Präparat liefert, in die Pharmakopöe aufgenommen hätte, möchte ich doch schon an dieser Stelle hervorheben, daß sich nach der einfachen, in beliebigem Umfange zu handhabenden Hornemannschen Vorschrift ohne sonderliche Mühe Eisensaccharate darstellen lassen, welche auf 45 Proz. Fe_2O_3 nur 1,5 Proz. Natronsalz (als Na_2O berechnet) enthalten, und zwar als Präparate, die sich trotz dieses hohen Eisengehaltes in jedem Verhältnisse absolut klar in Wasser lösen.

Die Mitteilungen, welche Hager in den Kommentaren zur 1. u. 2. Ausgabe der Pharmakopöe über die chemische Natur und über die Zusammensetzung des Eisensaccharats niedergelegt hat, sind später durch denselben Autor in der Pharmac. Centralhalle vervollständigt worden. In letzterer Publikation läßt sich Hager „verleiten“, ein Ortho-, Meta- und Pseudo-Natriumferrisaccharat anzunehmen, ja nicht genug hiermit, er konstruiert für diese Modifikationen sogar umfangreiche Strukturformeln vom Molekulargewicht 5286 und 5690. Die durch letztere Formeln ausgedrückten Anschauungen, welche sowohl von den in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. I*, als auch von den in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. II* entwickelten Ansichten wesentlich abweichen, kennzeichnen sich als haltlose, müßige Spekulationen, sobald man erwägt, daß keine der vermeintlichen Eisensaccharatmodifikationen auch nur entfernt die Kriterien eines einheitlichen chemischen Individuums trägt.

Ich habe früher, ehe ich mich analytisch mit dem Eisensaccharate beschäftigt hatte, dieses Präparat, entsprechend den Saccharaten des Calciums und Bleis, als eine chemische Verbindung von Eisenhydroxyd mit Zucker angesehen, niemals aber nur als eine Modifikation des Eisenhydroxyds betrachtet. Wenn daher Hager in dem Kommentar zur zweiten Auflage der *Pharmac. germ.* angibt, daß selbst Chemiker, denen es doch ein Leichtes sein dürfte, die Zusammensetzung des Natriumferrisaccharats zu erforschen, in dem Glauben verharren, daß dieser Körper nur eine Modifikation des Eisenhydroxyds sei, und daß auch die „Pharmaceutische Chemie“ von E. Schmidt an diesem Irrtum geflissentlich festhält, so beruht diese Notiz, wenigstens was mich anbetrifft, auf einem Irrtum.

Entsprechend der damaligen Anschauungsweise, nach welcher die Saccharate des Calciums und Bleis zumeist als Rohrzucker erschienen,

in dem 2 oder mehrere Atome Wasserstoff durch Calcium oder Blei ersetzt sind, vermutete ich auch in dem Eisensaccharate einen Körper, der wahrscheinlich als ein oder mehrere Moleküle Rohrzucker anzusehen sei, in welchen Wasserstoffatome durch das in seinen Oxydverbindungen dreiwertig fungierende Eisen ersetzt sind. Nachdem jedoch die Untersuchungen von v. Lippmann¹⁾ und später von Stromeyer lehrten, daß die Saccharate nicht als Substitutionsprodukte, sondern als Additionsprodukte des Rohrzuckers anzusehen sind, habe ich mich beeilt, jene irrtümliche Anschauung in meinen Vorlesungen und auch in der 2. Auflage meines Lehrbuches der pharmac. Chemie im Sinne nachstehender Zeilen zu berichtigen.

Um mich zunächst über das bisher wenig studierte Verhalten des reinen Eisenhydroxyds gegen Zuckerlösung zu orientieren, habe ich Herrn Stromeyer²⁾ zu folgenden Versuchen veranlaßt:

Eine beliebige Menge eines aus Eisenchloridlösung dargestellten, sorgfältig ausgewaschenen Eisenhydroxyds, welches etwa 14 Tage unter Wasser gestanden hatte, wurde in 5proz. Zuckerlösung eingetragen und die Mischung einige Zeit unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der gleiche Versuch wurde unter Zusatz von 0,5 cc Normal-Kalilauge wiederholt. Bei beiden Versuchen ging Eisen in Lösung, wie sich durch Schwefelammonium in den klaren Filtraten leicht nachweisen ließ. Die Menge des gelösten Eisenhydroxyds schien noch vermehrt zu sein, nachdem beide Mischungen mit dem suspendierten Eisenhydroxyde im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und die Rückstände mit kaltem Wasser extrahiert waren.

Das Resultat blieb das gleiche, als beide Versuche mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd wiederholt wurden. Da es jedoch den Anschein hatte, als sei von dem frisch gefällten Eisenhydroxyd weniger gelöst worden, als von dem, welches schon einige Zeit unter Wasser gestanden hatte, so ließ ich diese Versuche wiederholen und die Menge des gelösten Eisens quantitativ bestimmen. An Stelle der zuerst angewendeten 5proz. Zuckerlösung wurden in letzterem Falle 200 cc einer Zuckerlösung von 10 Proz. verwendet. Unter diesen Bedingungen lieferte frisch gefälltes Eisenhydroxyd eine schwach gelb gefärbte eisenhaltige Lösung, und zwar nachdem es direkt mit der Zuckerlösung so weit eingedampft, bis sich

¹⁾ Chem. Centralbl. 1884, p. 334 und 348.

²⁾ Inaugural-Dissertation Marburg 1886.

auf der Oberfläche des dicken Liquidums kleine Zuckerkryställchen ausgeschieden, und dann die Masse mit kaltem Wasser aufgenommen war. Zu 200 cc aufgefüllt, wurde schliesslich in 100 cc des filtrirten Liquidums der Eisengehalt bestimmt. Es ergab sich hierin ein Gehalt von

0,003 Proz. Fe_2O_3 .

In gleicher Weise wurde mit einem Eisenhydroxyd operiert, welches einige Zeit unter Wasser gestanden hatte. Die Analyse ergab jedoch ebenfalls nur einen Gehalt von

0,003 Proz. Fe_2O_3 .

Um zu konstatieren, ob etwa eine längere Berührung von Zucker mit Eisenhydroxyd die Löslichkeit des letzteren erhöht, wurden 200 cc einer 10proz. Zuckerlösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd versetzt und zunächst unter häufigem Umschütteln 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Eindampfen der Mischung, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Auffüllen der Flüssigkeit zu 200 cc, ergab sich in 100 cc der klaren Lösung ein Gehalt von

0,0032 Proz. Fe_2O_3 ,

also nicht wesentlich mehr, als die Lösung enthielt, welche nach dem unmittelbaren Eindampfen von Eisenhydroxyd mit Zuckerlösung resultierte.

Da die Vermutung nahe lag, daß Zuckerlösung um so mehr lösend auf Eisenhydroxyd wirken würde, je gröfser der Gehalt derselben an Zucker ist, so wurden die nämlichen Versuche auch mit 200 cc einer 25proz. Zuckerlösung angestellt, und zwar derartig, daß dieselbe direkt mit dem Eisenhydroxyd zur Syrupskonsistenz eingedampft wurde. Die mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd erzielte Lösung ergab bei der Analyse in 100 cc der zu 200 cc aufgefüllten Lösung einen Gehalt von

0,0304 Proz. Fe_2O_3 ,

wogegen die aus älterem Eisenhydroxyd erzielte Lösung sonderbarer Weise nur einen Gehalt von

0,007 Proz. Fe_2O_3

besafs. In beiden Fällen war somit die Menge des gelösten Eisenhydroxyds durch die gröfsere Konzentration der Zuckerlösung wesentlich erhöht worden.

Um ferner auch den Einflufs des Alkalis auf die Löslichkeit des Eisenhydroxyds in Zuckerlösung festzustellen, wurden Mischungen von Eisenhydroxyd und 200 cc 10proz. Zuckerlösung je mit 1 cc Normal-Kalilauge versetzt und dieselben 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem

Eindampfen im Wasserbade und Wiederauflösen des Rückstandes zu 200 cc ergab die Analyse der mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd erzielten Lösung in 100 cc einen Gehalt von

0,064 Proz. Fe_2O_3 ,

die mit Eisenhydroxyd, welches einige Zeit unter Wasser gestanden hatte, bereitete Lösung dagegen nur einen Gehalt von

0,0372 Proz. Fe_2O_3 .

Aus den vorstehenden, von W. Stromeyer ausgeführten Versuchen geht hervor:

1. daß Eisenhydroxyd von Zuckerlösung, wenn auch nur in sehr geringer und nach den Versuchsbedingungen schwankender Menge, gelöst wird;
2. daß die Löslichkeit des Eisenhydroxyds sich mit dem größeren Zuckergehalte der wässerigen Zuckerlösung erhöht;
3. daß durch einen Zusatz von Ätzkali die Löslichkeit des Eisenhydroxyds in Zuckerlösung gefördert wird.

Bezüglich des Verhaltens der nach obigen Angaben gewonnenen zuckerhaltigen Eisenhydroxydlösungen gegen Reagentien war eine vollkommene Übereinstimmung der alkalihaltigen Lösungen mit dem Verhalten des officinellen Eisensaccharats zu konstatieren. Die ohne Alkalizusatz hergestellten Lösungen verhielten sich dagegen in gewisser Beziehung etwas abweichend davon. In letzteren, ohne Alkalizusatz bereiteten Eisenhydroxydlösungen gab Ferrocyankalium einen blauen, Gerbsäure einen schwarzen Niederschlag, während Rhodankalium keine Rotfärbung hervorrief. Ammoniak, Ammonium- und Natriumcarbonat gaben keine Fällung.!

Die unter Alkalizusatz hergestellten Eisenhydroxydlösungen gaben, entsprechend dem officinellen Eisensaccharate, auf Zusatz von Ferrocyankalium keine Fällung. Gerbsäure rief erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung hervor. Schwefelammonium fällte aus beiden Eisenlösungen das Eisen vollständig als Schwefeleisen aus.

Bei der Untersuchung des eigentlichen Eisensaccharats habe ich im Wesentlichen nur die nach den Angaben der Pharmakopöe, bezüglich nach der Vorschrift von Hornemann durch Fällung der alkalischen zuckerhaltigen Eisensalzlösung mit siedendem Wasser darstellbaren Produkte, „die zuckerarmen, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlöslichen Eisensaccharate“ ins Auge gefaßt, da nur hierin eine mechanische Beimengung von Zucker und

von Natriumsalz nach Möglichkeit ausgeschlossen war. Es schien dies um so mehr angezeigt zu sein, als das officinelle Eisensaccharat ja nur durch weiteres Eindampfen jener zuckerarmen Verbindung mit Zucker im Überschuss gewonnen wird, also durch ein Verfahren, bei welchem ein eventueller Natrongehalt an sich keine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Um mir jedoch den erneuten Vorwurf zu ersparen, keine Notiz von den Erfahrungen Hagers genommen zu haben, sind auch nach der letzten, nicht gerade sehr einfachen Methode dieses Autors¹⁾ wiederholt sogenannte Natriumferrisaccharate dargestellt und analysiert worden. Die hierbei gewonnenen Daten zeigten jedoch weder untereinander, noch mit den von Hager ermittelten Zahlen eine Übereinstimmung. Der Eisengehalt schwankte in den lufttrockenen, genau nach Vorschrift bereiteten Präparaten zwischen:

20,30 und 31,50 Proz. Fe_2O_3 ,

der Natriumgehalt zwischen:

2,82 und 6,52 Proz. Na_2O .

Es kann dies nicht überraschen, wenn man erwägt, daß bei der Fällung der alkalischen Eisenhydroxydlösung (der Lösung des aus 100 g *Liquor ferri sesquichlorati Pharmac. germ. Ed. II* durch Fällung, Auswaschen und Auspressen bereiteten Eisenhydroxyds in 36 cc Wasser, 32 g Rohrzucker und 4 bis 5 g festen Atznatrons) durch 1 Liter Alkohol von 90 Proz., je nach den Versuchsbedingungen, dem Carbonatgehalt des Atznatrons, der Temperatur, der Zeit, welche zur Lösung und zum Absetzen erforderlich ist, etc., wechselnde Mengen von Natrium als Carbonat und anscheinend auch von Zucker mit dem eigentlichen Saccharate präzipitiert werden, Beimengungen, die auch durch erneutes Lösen des durch Alkohol hervorgerufenen Niederschlags in wenig Wasser und abermalige Fällung dieses Liquidums mit Alkohol nur unvollkommen zu entfernen sind. Hierin liegt vielleicht auch die Erklärung für die befremdende Thatsache, daß Hager nach der Vorschrift des Kommentars zur zweiten Ausgabe der Pharmakopöe ein Präparat (wiederholt mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet) mit

36,96 Proz. Fe_2O_3

52,9 „ Zucker

10,1 „ Na_2O

¹⁾ Pharm. Centralh. 1884, p. 571.

erhielt, wogegen er nach seiner letzten Publikation¹⁾, nach derselben, nur unwesentlich modifizierten Vorschrift ein Produkt erzielte, welches nur

30,4 Proz. Fe_2O_3

4,6 „ Na_2O

enthielt.

Gelegentlich der Darstellung des Hagerschen Natriumferri-saccharats wurde die beiläufige Beobachtung gemacht, daß nur das mit Ätznatron oder mit Natriumcarbonat gefällte Eisenhydroxyd sich in dem von Hager vorgeschriebenen Gemische von Zucker, Ätznatron und Wasser klar auflöst, daß dagegen das unter den gleichen Bedingungen durch Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd nur eine sehr geringe, zuweilen sogar überhaupt keine Lösungsfähigkeit besaß. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser beiden Eisenhydroxyde gegen alkalische Zuckerlösung ist nach den nachstehenden analytischen Daten kaum auf den verschiedenen Wassergehalt derselben zurückzuführen, dagegen liegt es nahe, eine Erklärung hierfür in dem Umstande zu finden, daß das durch Natronhydrat oder Natriumcarbonat gefällte Eisenhydroxyd durch seinen schwachen, durch Auswaschen nicht zu entfernenden Natrongehalt an sich eine größere Lösungsfähigkeit besitzt als das unter gleichen Bedingungen durch Ammoniak präzipitierte, alkalifreie Eisenhydroxyd.

Eisenhydroxyde mit Ammoniak und mit Natronlauge unter gleichen Bedingungen gefällt, ausgewaschen und getrocknet, lieferten im luft-trockenen Zustande folgende analytische Daten:

A. Mit Ammoniak gefällt.

Direkter Glühverlust 34,65 Proz.

Wasserverlust durch langes Trocknen über Schwefelsäure 20,55 Proz.;

Gewichtsverluste durch darauf folgendes Glühen 14,14 Proz.

B. Mit Natronlauge gefällt.

Direkter Glühverlust 31,55 Proz.

Wasserverlust durch langes Trocknen über Schwefelsäure 19,05 Proz.;

Gewichtsverluste durch darauf folgendes Glühen 12,03 Proz.

Nach den vorstehenden Bestimmungen hat somit das durch Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd im lufttrockenen Zustande einen noch größeren Wassergehalt als das mit Natronlauge unter sonst gleichen Bedingungen gefällte Präparat, während man früher bisweilen geneigt war, das Gegenteil hiervon anzunehmen. Obschon beide Eisenhydroxyde sich in salpeter-

¹⁾ Pharm. Centralh. 1884, p. 571.

saurer Auflösung als vollkommen chlorfrei erwiesen, so enthielt doch das mit Natronlauge gefällte Produkt noch 0,6999 Proz. Na_2O (als Na_2SO_4 gewogen, nachdem zuvor das Eisen als FeS ausgefällt war).

Wie bereits erwähnt, dienten zur Untersuchung des Eisensaccharats besonders zuckerarme, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliche Eisensaccharate, welche zum Teil nach der Vorschrift der *Pharmac. germ. Ed. II*, zum Teil nach den Angaben von Hornemann dargestellt wurden. Letztere Saccharate, welche im Nachstehenden schlechtweg als „zuckerarme Eisensaccharate“ bezeichnet sein mögen, scheiden sich nach beiden Darstellungsmethoden in vollkommen körnigem und daher leicht auswaschbarem Zustande ab, sobald man Sorge trägt, die alkalische Eisensalzlösung in einem dünnen Strahle derartig in viel siedendes Wasser einzugießen, daß letzteres nicht aus dem Kochen kommt. Nach dem Absetzen wurden diese zuckerarmen Eisensaccharate auf einem Kolatorium gesammelt, nach dem Abtropfen von neuem in siedendes Wasser eingetragen, alsdann abermals gesammelt und anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen. Hierbei wurde die eigentümliche Erscheinung beobachtet, daß viele dieser zuckerarmen Eisensaccharate, besonders der aus Eisenchlorid nach der *Pharmac. germ.* dargestellten, sich mit heißem Wasser vollkommen chlorfrei auswaschen ließen, ohne daß das Filtrat eine Braunfärbung von allmählich sich lösendem Eisensaccharat annahm. Andere zuckerarme Eisensaccharate, besonders die aus Ferrisulfat nach Hornemann dargestellten, gestatteten dagegen nur das Auswaschen bis zu einer gewissen Grenze. Sobald die Menge der beigemengten Alkalisalze durch das Auswaschen bis auf ein gewisses Minimum reduziert war, fingen diese Eisensaccharate an, sich in dem Waschwasser mit brauner Farbe zu lösen, bezüglich durch Kolatorien und Filter hindurchzugehen. Ob hierbei eine wirkliche Lösung oder nur eine sehr feine Verteilung des Eisensaccharats stattfindet, will ich vorläufig dahingestellt sein lassen. In manchen Fällen scheint nur das letztere der Fall zu sein, da die bezüglichen Lösungen nicht blank erscheinen und nach längerem Stehen einen sehr fein verteilten Niederschlag abscheiden. Dieses eigentümliche Verhalten der zuckerarmen Eisensaccharate beim Auswaschen dürfte wohl in dem Umstande eine Erklärung finden, daß jene Verbindungen, selbst wenn sie nach derselben Methode, und zwar unter anscheinend den gleichen Versuchsbedingungen dargestellt werden, doch in ihrer Zusammensetzung, sowohl bezüglich des Eisengehalts, als auch des Zuckergehalts, be-

trächtliche Verschiedenheiten zeigen. Da nun diese zuckerarmen Eisensaccharate durch Eindampfen mit Zucker in zuckerreichere, in Wasser lösliche Eisensaccharate übergehen, so liegt die Vermutung nahe, daß nur dann eine partielle Lösung des mit siedendem Wasser ausgefällten zuckerarmen Eisensaccharats beim Auswaschen stattfindet, wenn der Zuckergehalt derselben ein relativ hoher ist. Die bei der Analyse verschiedener zuckerarmer Eisensaccharate, von denen sich ein Teil vollständig (wasserunlösliches zuckerarmes Eisensaccharat), ein anderer Teil nur bis zu einer gewissen Grenze (zuckerarmes, in verdünnten Salzlösungen unlösliches Eisensaccharat) mit heißem Wasser auswaschen ließ, erzielten Werte scheinen diese Vermutung zu bestätigen.

Die bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen zuckerarmen Eisensaccharate wurden nach sorgfältigem Auswaschen je in 2 Teile geteilt, deren eine Hälfte dann mit Zucker eingedampft, um die Fähigkeit des Präparats zu konstatieren, hierdurch in ein zuckerreicheres, in Wasser lösliches Saccharat überzugehen, deren andere Hälfte dagegen bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und schließlich analysiert wurde. Zur Ermittlung des Eisen- und des Natriumgehaltes sind die betreffenden zuckerarmen Eisensaccharate je in Salzsäure gelöst und ist aus der erzielten Lösung, nach Übergang der zunächst auftretenden braunen Eisensaccharatfarbe in die gelbe Farbe des Eisenchlorids, alsdann das Eisen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zunächst als Schwefeleisen ausgefällt worden. Nach sorgfältigem Auswaschen gelangte schließlich das Eisen als Eisenoxyd zur Wägung. Die Filtrate vom Schwefeleisen dienten zur Bestimmung des Natriums, und zwar derartig, daß das nach dem Verjagen der Ammoniaksalze zurückbleibende Chlornatrium vor der Wägung noch durch nochmaliges Lösen und Behandeln der filtrierten Lösung durch Ammoniumcarbonatlösung von den häufig beigemengten geringen Kalkmengen befreit wurde. Zur Kontrolle wurden auch einige Eisen- und Natriumbestimmungen derartig ausgeführt, daß die salzsaure Lösung der zuckerarmen Eisensaccharate, nachdem die braune Farbe verschwunden war, nach genügender Verdünnung mit Ammoniak gefällt, der Eisenniederschlag abfiltriert, ausgewaschen, alsdann nochmals in Salzsäure gelöst und von Neuem mit Ammoniak gefällt wurde. Die vereinigten Filtrate dienten dann zur Bestimmung des Natriums. Sämtliche Analysen beziehen sich auf lufttrockene Präparate, da bei 100° schon eine allmähliche Abgabe von Hydratwasser des vorhandenen Eisenhydroxyds stattfindet.

Bei der Untersuchung dieser Eisensaccharate war ich bemüht, besonders die folgenden, bisher sehr fraglichen Punkte klarzulegen:

- I. Ist der durch siedendes Wasser aus alkalischer, zuckerhaltiger Eisenoxydsalzlösung abscheidbare braune, körnige Niederschlag als ein zuckerarmes Eisensaccharat anzusprechen, oder besteht derselbe nur aus alkalihaltigem Eisenhydroxyd?
- II. Hat dieser Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen, eine konstante oder nur eine variable, von den Versuchsbedingungen abhängige Zusammensetzung?
- III. Ist zur Erzielung eines in Wasser klar löslichen Eisensaccharats ein gewisser Alkaligehalt desselben erforderlich, und wie groß muß letzterer sein?

I.

Daß der durch siedendes Wasser aus alkalischer, zuckerhaltiger Eisenoxydsalzlösung abscheidbare Niederschlag thatsächlich ein Saccharat, d. h. eine Verbindung von Rohrzucker mit Eisenhydroxyd, ist, geht einestheils daraus hervor, daß derselbe durch anhaltendes Auswaschen mit heißem Wasser wohl nahezu von Natrium, nicht aber von Zucker befreit werden kann, anderenteils auch daraus, daß er sich, auch nach dem Trocknen, ähnlich dem officinellen Eisensaccharat, in Salzsäure zunächst mit braunroter Farbe löst, einer Färbung, die erst allmählich in die gelbbraune des Eisenchlorids übergeht.

II.

Die Zusammensetzung dieses zuckerarmen Eisensaccharats ist bei Anwendung verschiedener Darstellungsmethoden (nach der *Pharmac. germ.* und nach Hornemann), selbst bei Einhaltung möglichst gleichartiger Versuchsbedingungen, eine verschiedene. Diese Schwankungen in der Zusammensetzung machen sich sogar bemerkbar, wenn dieses zuckerarme Eisensaccharat nach ein und demselben Verfahren dargestellt wird.

Die nach obigen Angaben, zum größeren Teil von Herrn W. Stromeyer (l. c.) ausgeführten Analysen ergaben folgende Daten:

A. Zuckerarme Eisensaccharate, nach Hornemann dargestellt.

- a) 0,3826 g Substanz ergaben 0,249 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 65,08$ Proz.;
- b) (Präparat a noch sorgfältiger durch Auswaschen von Natronsalz befreit):
 0,3788 g Substanz ergaben 0,2486 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 65,62$ Proz.
 0,6001 g " " 0,0274 g $\text{NaCl} = 1,11$ Proz. Na_2O ;

- c) 0,331 g Substanz ergaben 0,206 g Fe_2O_3 = 62,23 Proz.
 0,302 g " " 0,1894 g Fe_2O_3 = 62,26 Proz.
 0,2406 g " " 0,0018 g NaCl = 0,39 Proz. Na_2O ;
 d) 0,4448 g " " 0,3174 g Fe_2O_3 = 71,13 Proz.
 0,7012 g " " 0,5084 g Fe_2O_3 = 71,09 Proz.
 0,4448 g " " 0,0006 g NaCl = 0,07 Proz.
 0,5410 g " " 0,044 g CO_2 u. 0,1358 g H_2O
 0,5775 g " " 0,0425 g CO_2 u. 0,1554 g H_2O .

a, c und d sind Präparate von verschiedenen Darstellungen.

Gefunden:

	a	b	c		d	
Fe_2O_3	65,08	65,62	62,23	62,26	71,13	71,09
C	—	—	—	—	2,21	2,01
H	—	—	—	—	2,79	2,99
Na_2O	—	1,11	—	0,39	0,07	0,07

Von diesen zuckerarmen Eisensaccharaten ergaben nur a und b ein in Wasser lösliches Saccharat, wogegen c und d, wiederholt mit Zucker im Überschufs eingedampft, keine wasserlöslichen Produkte lieferten. Die letzteren wurden jedoch wasserlöslich, sobald denselben noch eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wurde. Rechnet man den Kohlenstoffgehalt des Präparates d (im Mittel 2,11 Proz.) auf Zucker und die gefundene Menge Eisenoxyd auf Eisenhydroxyd um, so ergibt sich die Zusammensetzung:

	Prozente	Quotient	Verhältnis
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	5,01	0,0147	1
$\text{Fe}^2(\text{OH})^6$	95,10	0,444	30
Na_2O	0,07	—	—
	100,18		

Sieht man ab von dem geringen, nur 0,07 Proz. betragenden Natrongehalte, so charakterisiert sich das analysierte Präparat als eine den Saccharaten entsprechende Verbindung von Zucker mit Eisenhydroxyd, in welcher die Einzelbestandteile annähernd im Molekularverhältnis von 30 : 1 stehen: $[30 \text{ Fe}^2(\text{OH})^6 : \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$.

Wesentlich abweichend von der Zusammensetzung obiger, nur im kleinen Maßstabe dargestellten Eisensaccharate erwies sich die eines im Großbetriebe dargestellten zuckerarmen Eisensaccharats, welches ich

der Freundlichkeit des Herrn Dr. Hornemann in Halle verdanke. Die Analyse dieses Produkts lieferte folgende Prozentzahlen:

Fe_2O_3	79,65	80,05
C	4,02	4,75
H	1,68	1,68

Letzteres Präparat würde, abgesehen von dem geringen Natriumgehalte desselben, nicht als eine Verbindung von $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ mit $\text{Fe}_2(\text{HO})^6$, sondern als eine Vereinigung von Zucker mit einem wasserärmeren Eisenhydroxyde anzusehen sein. Durch Eindampfen mit Zucker lieferte letzteres Präparat ein wasserlösliches Eisensaccharat.

B. Zuckerarme Eisensaccharate, nach der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt.

- a) 0,2486 g Substanz ergaben 0,1694 g Fe_2O_3 = 68,14 Proz.
 1,0 g " " 0,0394 g NaCl = 2,08 Proz. Na_2O ;
 b) (Präparat a im noch feuchten Zustande weiter mit Wasser ausgewaschen):
 0,2681 g Substanz ergaben 0,1842 g Fe_2O_3 = 68,78 Proz.
 0,5980 g " " 0,0021 g NaCl = 0,186 Proz. Na_2O ;
 c) 0,4944 g " " 0,3402 g Fe_2O_3 = 68,81 Proz.
 0,5544 g " " 0,3814 g Fe_2O_3 = 68,79 Proz.
 0,2831 g " " 0,0022 g NaCl = 0,38 Proz. Na_2O
 0,5394 g " " 0,0631 g CO_2 u. 0,1424 g H_2O
 0,5863 g " " 0,0714 g CO_2 u. 0,1588 g H_2O ;
 d) 0,581 g " " 0,394 g Fe_2O_3 = 67,82 Proz.
 0,581 g " " 0,0063 g NaCl = 0,58 Proz. Na_2O
 0,5564 g " " 0,0758 g CO_2 u. 0,1483 g H_2O ;
 e) 0,342 g " " 0,2596 g Fe_2O_3 = 75,91 Proz.
 0,4608 g " " 0,3485 g Fe_2O_3 = 75,64 Proz.
 0,4655 g " " 0,0025 g NaCl = 0,28 Proz. Na_2O
 0,524 g " " 0,0030 g NaCl = 0,30 Proz. Na_2O
 0,7291 g " " 0,0391 g CO_2 u. 0,1533 g H_2O ;
 f) 0,463 g " " 0,316 g Fe_2O_3 = 68,25 Proz.
 0,463 g " " 0,0047 g NaCl = 0,54 Proz. Na_2O .

Gefunden:

	a	b	c		d	e		f
Fe_2O_3	68,14	68,78	68,81	68,79	67,82	75,91	75,64	68,25
Na_2O	2,08	0,186	0,38	—	0,58	0,28	0,30	0,54
C	—	—	3,18	3,32	3,61	1,46	—	—
H	—	—	2,93	3,01	2,96	2,48	—	—

a, c, d, e und f sind Präparate von verschiedenen Darstellungen. Berechnet man bei c und d aus der Menge des Kohlenstoffes (c, Mittel: 3,25) den Zucker und aus der des Eisenoxyds das Eisenhydroxyd, so ergibt sich:

	Prozente	Quotient	Verhältnis
c) $C_{12}H_{22}O_{11}$	7,71	0,0225	1
$Fe_2(OH)_6$	92,02	0,430	19
Na_2O	0,38	—	—
	<hr/> 100,11		
d) $C_{12}H_{22}O_{11}$	8,59	0,0251	1
$Fe_2(OH)_6$	90,71	0,424	16
Na_2O	0,58	—	—
	<hr/> 99,88		

Sieht man ab von dem geringen Natriumgehalte, so kennzeichnen sich auch diese beiden Präparate als den Saccharaten entsprechende Verbindungen von Zucker mit Eisenhydroxyd, in denen die Einzelbestandteile annähernd im Molekularverhältnis von 1:19, bezüglich von 1:16 stehen. Das Präparat e würde, abweichend von c und d, als eine Verbindung von Zucker mit einem etwas wasserärmeren Eisenhydroxyde anzusprechen sein.

Von obigen Saccharaten lieferten a, d und f beim Eindampfen mit Zucker wasserlösliche Eisensaccharate, wogegen dies bei b nicht der Fall war. Präparat e lieferte nach wiederholtem Eindampfen mit Zucker ein Eisensaccharat, welches sich zwar in Wasser löste, jedoch erschien die Lösung nicht blank, wie dies bei a, d und f der Fall war. Die Lösung wurde jedoch sofort absolut klar und blank, sobald derselben noch eine minimale Menge von Natronlauge zugefügt wurde. Um die Menge des Ätznatrons annähernd zu bestimmen, welche erforderlich war, um dem Präparate c die Fähigkeit zu erteilen, ein in Wasser vollkommen klar lösliches, zuckerreicheres Eisensaccharat zu liefern, versetzte ich den Rest des noch feuchten Präparats e mit so viel Natronlauge, daß der Gehalt desselben an Na_2O im lufttrockenen Zustande auf 68 Teile Fe_2O_3 etwa 0,6 Teile betrug. Der Zweck wurde durch diesen Zusatz vollständig erreicht, allerdings war es erforderlich, das mit Zucker eingedampfte zuckerarme Saccharat, nach dem Austrocknen im Wasserbade, nochmals fein zu zerreiben, das Pulver mit Wasser zum

Syrup anzurühren und letzteren dann abermals einzutrocknen. Das hierdurch erzielte, in Wasser vollständig klar lösliche Präparat enthielt

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,65 \text{ Proz.}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0,102 \text{ „}$$

also auf 100 Teile Fe_2O_3 nur 0,97 Teile Na_2O .

Ist auch in der Zusammensetzung der zuckerarmen Eisensaccharate, welche nach dem Verfahren der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt wurden, eine gewisse Übereinstimmung in dem Eisengehalte nicht zu verkennen (vgl. a, b, c, d und f), so lehrt doch das Präparat e, welches unter denselben Versuchsbedingungen wie a, b, c, d und f bereitet wurde, daß auch hier wesentliche Schwankungen in der Zusammensetzung möglich sind.

III.

Die Frage III: „Ist zur Erzielung eines in Wasser klar löslichen Eisensaccharats ein gewisser Alkaligehalt desselben erforderlich, und wie groß muß letzterer sein?“ — wird in ihrem ersten Teile ohne weiteres durch die vorstehenden Versuche beantwortet. Es geht aus denselben hervor, daß die zuckerreichen Eisensaccharate nur dann klar in Wasser löslich sind, wenn das zu ihrer Darstellung verwendete zuckerarme Eisensaccharat eine gewisse Menge von Natron enthält. Dieser unbedingt erforderliche, vielleicht in chemischer Bindung vorhandene Natrongehalt (Natronsaccharat?) beträgt jedoch, wie die vorstehenden Versuche lehren, noch nicht 1 Proz. des gleichzeitig vorhandenen Eisenoxyds: Fe_2O_3 . Wenn der Natrongehalt des käuflichen officinellen Eisensaccharats, gleichgiltig ob es nach der Vorschrift von Hornemann oder nach der der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt ist, jenes Minimum häufig beträchtlich übersteigt, so liegt die Ursache hiervon einfach in dem Umstande, daß das dazu verwendete zuckerarme Eisensaccharat gewöhnlich nicht mit der Sorgfalt ausgewaschen und hierdurch von mechanisch beigemengten Natronsalzen befreit wird, wie es bei den vorstehenden Versuchen mit besonderer Sorgfalt der Fall war. Auch in den Eisensaccharaten, welche nach den neuerdings von Traub und von Dieterich angegebenen Vorschriften dargestellt sind, dürfte der Natrongehalt jenes Minimum beträchtlich übersteigen.

In welcher Verbindungsform jene geringe, die Löslichkeit anscheinend bedingende Natronmenge in dem officinellen Eisensaccharat vorhanden ist, wird sich vorläufig wohl kaum mit Sicherheit entscheiden lassen. Jedenfalls liegen zunächst keinerlei Beweise, ja sogar nicht

einmal Anhaltspunkte vor, um das officinelle Eisensaccharat, in welchem, wie die vorstehenden Versuche zeigen, der Gehalt an Natrium nur ein verschwindend kleiner zu sein braucht — etwa 1 Teil Na_2O auf 100 Teile Fe_2O_3 , oder etwa 0,04 Proz. des officinellen, 3 Proz. Eisen enthaltenden Präparats —, als ein Natriumferrisaccharat, d. h. als eine Verbindung eines Natriumsaccharats mit einem Eisenoxydsaccharate ansprechen zu können. Es scheint dagegen den thatsächlichen Verhältnissen und vor allem dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse mehr zu entsprechen, wenn man dasselbe vorläufig als ein schwach natriumhaltiges Eisenhydroxydsaccharat betrachtet, d. h. ein schwach natriumhaltiges Additionsprodukt von x Mol. Eisenhydroxyd mit y Mol. Rohrzucker: $x \text{Fe}(\text{OH})_3 + y \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, einer Formel, in der x und y bisher nicht näher bekannte Werte repräsentieren.

Die Farbe des officinellen wasserlöslichen Eisensaccharats ist um so dunkler, je niedriger der Gehalt desselben an Natron ist, und umgekehrt.

Der chemische Vorgang, auf den die Bildung des officinellen Eisensaccharats zurückzuführen ist, läßt sich an der Hand der vorstehenden Versuche in folgender Weise präzisieren: Durch den Zusatz von Natriumcarbonat wird aus Eisenoxydsulfat- oder aus Eisenchloridlösung zunächst natronhaltiges Eisenhydroxyd abgeschieden, welches sich bei Gegenwart von Natronlauge und Zucker zu einem wasserlöslichen Eisenhydroxydsaccharate vereinigt. Wird alsdann die braune, stark alkalische Lösung dieses Saccharats in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein zuckerarmes, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliches Eisenhydroxydsaccharat von wechselnder Zusammensetzung (siehe oben) aus. Letzteres besitzt im feuchten Zustande, wenn der Natrongehalt desselben durch das Auswaschen mit Wasser nicht unter ein gewisses Minimum (etwa 1 Teil Na_2O auf 100 Teile Fe_2O_3) herabgedrückt wird, die Fähigkeit, beim Eindampfen mit Zucker sich mit letzterem zu verbinden, und hierdurch ein noch relativ natronärmeres, jedoch zuckerreicheres, wasserlösliches Eisenhydroxydsaccharat zu liefern. Das officinelle Eisensaccharat, ebenso die Handelspräparate mit verschiedenem Eisengehalte (von 3 bis 10 Proz. Fe und mehr), sind als Gemenge letzterer Verbindung mit wechselnden Rohrzuckermengen zu betrachten.

Durch die vorstehenden Versuche wird die Frage, ob sich wirkliche Natriumferrisaccharate als chemische Individuen darstellen lassen

oder nicht, zunächst nicht berührt. Die von Hager als Ortho-, Meta- und Pseudo-Natriumferrisaccharate bezeichneten Präparate dürften jedoch kaum einen Anspruch darauf haben, mit einem wirklichen Natriumferrisaccharate identifiziert zu werden, da ihre chemische Individualität vorläufig durch nichts bewiesen und charakterisiert ist.

Zusammensetzung und Veränderungen des Mastixharzes.

Von E. Reichardt.

Das Mastixharz stellt frisch fast farblose, durchsichtige, erhärtete Tropfen dar, welche bald anfangen zu dunkeln, endlich rissig werden und sehr spröde.

Die bisherigen Untersuchungen nehmen auf diese Veränderungen gar keine Rücksicht und teilen nur nach dem früher üblichen Verfahren, gemäß der Löslichkeit, das Harz in α und β Harz u. s. w. Veranlassung zu der Aufnahme neuer Untersuchung gab jedoch das Verhalten des Mastix gegenüber den optischen Gläsern, also namentlich Bleiglas, wo dieses Harz häufig als Kitt der Flächen benutzt wird. Vollständig in Benzin lösliches Harz zeigt sich gegen solches Glas indifferent, dagegen werden langsam die Oberflächen angegriffen, wenn man alten Mastix verwendet, und ferner zeigt es sich ebenso fortschreitend, daß das früher in Benzin lösliche Harz diese Löslichkeit allmählich verliert.

An Mastixsorten lagen vor ein ziemlich altes, wenig durchscheinendes rissiges Harz der Sammlung, desgleichen ein noch mehr durchsichtiges, ferner ein in Benzin gelöstes und wieder eingetrocknetes Harz und endlich wurde von Brückner u. Lampe ein sehr schönes, frisches, völlig durchsichtiges braungelblich gefärbtes Harz bezogen.

Nach der Durchsichtigkeit und Färbung wird die Güte des Harzes erlassen, so daß einem solchen, was völlig klar erscheint, der Vorzug gegeben wird; jedoch nach längerer oder kürzerer Zeit wird die äußere Schicht des Mastix undurchsichtig, spröde, rissig, weiß bestäubt, so daß sich endlich in Menge weißes Pulver abreibt und neben den Mastixkugeln und in denselben sich sammelt. Dies geschieht beim Liegen auch mit der besten Sorte, d. h. der durchsichtigsten klaren, jedoch ist der Widerstand gegen diesen äußeren Einfluß ein höchst verschiedener.