Ueber eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen.

Von

F. Röhmann und F. Steinitz.

Die üblichen Methoden, Eisen in organischen Substanzen quantitativ zu bestimmen, gehen durchweg von der Verbrennung der Substanz im Platintiegel aus. Da es sich meistens um relativ und absolut sehr geringe Eisenmengen handelt, so bedarf es stets einer Einäscherung von grossen Mengen der Substanz, und eine solche bringt mannigfache Schwierigkeiten mit sich. Es muss daher als ein grosser Fortschritt begrüsst werden, dass Neumann¹⁾ eine Methode veröffentlicht hat, organische Substanzen auch in grösseren Mengen mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat zu zerstören. Je nach der Menge wird die aufzuschliessende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im Ganzen etwa eben so viele Gramme als Cubikcentimeter der Säure) so lange über starker Flamme im Kolben aus Jenenser Glas erhitzt, bis eine hellgelbe, klare Flüssigkeit resultirt.

An diese Art der Substanzerstörung lässt sich nun folgende, relativ bequeme Art der Eisenbestimmung anschliessen. Die Lösung, welche nach dem Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt, wird unter Erwärmen mit wenig Wasser verdünnt und in ein höchstens 150 cc fassendes Kochfläschchen gebracht; darauf wird sie mit concentrirtem Ammoniak alkalisch gemacht; fürchtet man, dass das Volumen des Kochfläschcheninhaltes zu gross werden sollte, so kann man auch gasförmiges Ammoniak einleiten. Nach Hinzufügen von etwas Salmiaklösung versetzt man die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen farblosen Schwefelammons und füllt bis zum Hals der Flasche mit Wasser auf. Der sich bildende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach sechsständigem oder längerem Stehen in der Wärme auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Lösung, dann zum Schlusse der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht wird. Bedient man sich dabei geringer Druckdifferenz, so kann man die ganze Flüssigkeit binnen weniger Minuten filtriren. Nachdem so das Schwefeleisen von den gröbsten Salzmassen befreit ist, wird der Filterinhalt

¹⁾ Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtheil. 1897, S. 552.

durch Uebergiessen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren des Schwefeleisens enthaltende Fläschchen filtrirt, und das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Nun wird dasselbe in einer grösseren Platinschale verascht; die minimalen Spuren von Eisenoxyd, welche von dem Filter festgehalten wurden, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptlösung durch Kochen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Cubikcentimeter eingeeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht, und darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schliesslich wird mit einem eisenfreien Zinkstäbchen¹⁾ reducirt und in der Schale mit Chamäleonlösung titirt. Die Reduction erfolgt stets sehr energisch; nach einer halben Stunde kann sie durch Herausfischen des Zinkstabes mittelst Porzellanlöffels unterbrochen werden. Dabei sind nur Bruchtheile eines Grammes Zink in Lösung gegangen.

Auf diese Weise kann man bequem Eisen in den getrockneten Organen bestimmen. Auch für die Analyse des Kothes ist die Methode anwendbar. Freilich bilden sich bei der Aufschliessung des getrockneten Kothes erhebliche Mengen schwefelsauren Kalkes, die bei Verdünnung mit Wasser ausfallen und die Lösung stark trüben. Filtrirt man, so erhält man zwar ein klares Filtrat; das Eisen ist aber auch bei sorgfältigstem Auswaschen des Filters nicht quantitativ in das Filtrat zu bekommen; selbst wenn dasselbe säurefrei abfließt, schwärzt sich der Filterinhalt beim Uebergiessen mit Schwefelammon noch intensiv. Es ist deswegen am Gerathensten, die aufgeschlossene Kothlösung nicht zu filtriren, sondern das Eisen in der trüben Lösung zu fällen. Der Gyps löst sich in der Wärme theils wieder auf, theils kommt er mit dem Schwefeleisen zusammen auf das Filter; nach dem Veraschen im Platintiegel wird er durch das Kaliumbisulfat mit aufgeschlossen und in Lösung gebracht.

Für die Bestimmung des Eisens im Harn muss die beschriebene Methode folgendermaassen modificirt werden. Der Harn (300—400 cc) wird im Kolben aus Jenenser Glas mit 25—30 cc reiner rauchender Salpetersäure versetzt und über starker Flamme auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügung von 20—30 cc concentrirter Schwefelsäure, eventuell noch mit Hülfe einiger Gramme Ammonitrat, wird

¹⁾ Von E. Merck in Darmstadt zu beziehen.

dann bis zu Ende erhitzt. Hat man so innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden den Harn aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei anderen Substanzen.

Die durch Aufschliessen der Substanz erhaltene Lösung direct in den Platintiegel zu bringen, zu reduciren und zu titriren, ist leider nicht angängig, weil die bei der Aufschliessung gebildeten grossen Massen Ammonsulfat eine energische Reduction verhindern.

Zum Schlusse einige Beispiele für die Brauchbarkeit der Methode:

1. 0,0598 *g* Eisenammoniakalaun gelöst, gefällt u. s. w., reduciren 9,05 *cc* Chamäleonlösung, entsprechend 8,59 *mg* Eisen. Berechnet 8,54 *mg* Eisen.
2. 3,4563 *g* »Vitellin Höchst«, aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 1,5 *cc* Chamäleonlösung (= 1,3 *mg* Eisen), entsprechend 0,0376 $\frac{0}{0}$ Eisen.
3. 2,9268 *g* desselben Präparates zusammen mit 0,0617 *g* Eisenammoniakalaun aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 11 *cc* Chamäleonlösung. Gefunden für Vitellin 0,0368 $\frac{0}{0}$ Eisen.
4. 4,1706 *g* getrocknete Hundeleber, aufgeschlossen u. s. w., verbrauchen 3,6 *cc* Chamäleonlösung (= 3,48 *mg* Eisen). Die Hundeleber enthält also 0,0835 $\frac{0}{0}$ Eisen.
5. 4,7155 *g* derselben Leber, aufgeschlossen u. s. w., verbrauchen 4,1 *cc* Chamäleonlösung (= 3,96 *mg* Eisen). Die Hundeleber enthält also 0,0841 $\frac{0}{0}$ Eisen.
6. 240 *cc* Harn eines 8 *kg* schweren Hundes (etwas mehr als die Tagesmenge) mit 30 *cc* Salpetersäure eingedampft, mit 30 *cc* Schwefelsäure und 5 *g* Ammoniumnitrat aufgeschlossen. Verbraucht 1 *cc* Chamäleonlösung = 0,86 *mg* Eisen, entsprechend 0,71 *mg* Eisen in der Tagesmenge.
7. 1,6276 *g* Hungerkoth eines 16 *kg* schweren Hundes aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 3,6 *cc* Chamäleonlösung = 3,58 *mg* Eisen. Im Koth von 7 Tagen (19,8 *g*) 42,7 *mg* Eisen.

Breslau, chemisches Laboratorium des physiologischen Instituts.