

Ueber die Bestimmung kleiner Mengen Eisen nach Hamburger.

Von
Huppert.

(Der Redaction zugegangen am 11. Juni 1892.)

Das Verfahren von Hamburger¹⁾ unterscheidet sich von anderen dadurch, dass zur Reduction des Eisenoxyds schweflige Säure verwendet wird. Die schweflige Säure wurde an die Stelle des sonst gebrauchten Zinks gesetzt, weil das käufliche Zink niemals frei ist von anderen das Chamäleon reducirenden Substanzen, namentlich Eisen, und weil man ferner nicht die geringste Gewähr dafür hat, dass das Eisen in dem Zink ganz gleichmässig vertheilt sei, eine Correctur aus der Bestimmung des Eisens in einer Probe Zink demnach die Bestimmung so geringer Mengen Eisen, wie sie in thierischen Geweben und Flüssigkeiten vorkommen, auf's Neue sehr unsicher machen muss. Von diesem Vorwurf ist die schweflige Säure bestimmt frei, und wenn es möglich ist, den Ueberschuss an schwefliger Säure wieder vollständig aus der Versuchsflüssigkeit zu entfernen und somit eine Reduction des Permanganats durch die schweflige Säure zu vermeiden, so wäre an dem Verfahren Hamburger's weiter nichts auszusetzen.

¹⁾ E. W. Hamburger, diese Zeitschr., Bd. 2, S. 195, 1878; Bd. 4, S. 249, 1880.

Auf Grund eigener Versuche hat nun Jacobj¹⁾ die Möglichkeit, dass die schweflige Säure aus der Versuchsflüssigkeit vollständig ausgetrieben werden könne, bestritten und sogar die Grösse des Fehlers bestimmt, der durch die rückständige Säure verursacht werde. Gottlieb²⁾ hat dann bei der Beschreibung eines von ihm angegebenen Verfahrens zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen den von Jacobj erhobenen Einwand dahin ausgelegt, dass die Methode Hamburger's erhebliche Fehler veranlasse.

Dem Einwurf von Jacobj liegt jedoch ein Irrthum zu Grunde, den ich wohl besser als ein Anderer aufzuklären im Stande bin, da Hamburger, der selbst keine Auskunft mehr geben kann, sein Verfahren unter meinen Augen und in fortwährendem Verkehr mit mir ausgearbeitet hat.

Auch Hamburger hat anfangs dieselben unbefriedigenden Erfahrungen gemacht, wie Jacobj, es misslang sehr oft, die schweflige Säure aus der Versuchsflüssigkeit vollständig zu entfernen. Das war aber nur so lange der Fall, als zum Einfügen der Gasleitungsrohre in das Siedegefäss Kork oder Kautschuck benützt wurde. Als dann der Apparat mit eingeschliffenen Rohren versehen wurde, trat der Fehler nicht ein. Es war bei Verwendung von Kork oder Kautschuck schweflige Säure von diesen Dichtungsmitteln, namentlich vom Kork, aufgenommen und von dem entwickelten Wasserdampf wieder in die Versuchsflüssigkeit zurückgespült worden. Jacobj hat aber die Gasleitungsrohre, wie er ausdrücklich angibt, mit Kork in die Kochflasche eingesetzt, und so ist es nicht mehr auffallend, dass er zu so schlechten Resultaten gelangte.

Hamburger hat in der Beschreibung seines Verfahrens allerdings nicht ausdrücklich auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht, aber jetzt wird es wohl verständlich sein, dass er nicht ohne Grund betont hat, er habe Kolben mit ein-

¹⁾ J. Jacobj, Ueber Eisenausscheidung aus dem Thierkörper. Inaugural-Dissertation, Strassburg 1887, S. 22.

²⁾ R. Gottlieb, Archiv f. exper. Pathologie, Bd. 26, S. 139, 1890.

geschliffenen Gasleitungsrohren verwendet. Verföhrt man streng nach Hamburger's Vorschrift, so fallen die Eisenbestimmungen ausserordentlich genau aus. Man verbraucht, wie ich auch aus eigener Erfahrung angeben kann, bei der Titrirung einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul nach der Behandlung mit schwefliger Säure nicht einen Tropfen Permanganat mehr, wie vorher. Die Bestimmungen vor und nach der Behandlung mit der schwefligen Säure fallen ganz gleich aus. Das Einzige, was ich der Beschreibung des Hamburger'schen Verfahrens etwa hinzuzufügen hätte, ist der Rath, die Versuchsflüssigkeit auf ein recht kleines Volumen einzukochen. Dann ist die schweflige Säure sicher ausgetrieben, und das vorgelegte Permanganat entfärbt sich nicht mehr.

Zur Verstärkung seines Einwandes gegen das Hamburger'sche Verfahren führt Jacobj noch an, dass Hamburger für das in 24 Stunden normal ausgeschiedene Eisen auf 100 cem. Harn und 1000 gr. Hund einen höheren Werth gefunden habe, als Dietl und Jacobj. Mit einer solchen Rechnung ist gegen die Verlässlichkeit einer Methode gar nichts bewiesen; sie hat zur Voraussetzung, dass ein Hund auf 1 Kilo Körpergewicht mit 1 Liter Harn in 24 Stunden unter allen Umständen nur beiläufig so viel Eisen ausscheiden dürfe, als von Dietl und von Jacobj gefunden wurde. Hamburger's Versuchshund hätte ja nur mehr Wasser zu trinken brauchen und die im Liter Harn ausgeschiedene Menge Eisen wäre der Dietl-Jacobj'schen Zahl schon näher gekommen. Es wird auch Niemand den Einfluss der Nahrung und des Ernährungszustandes auf die Eisenausscheidung in Abrede stellen wollen. Gottlieb hätte nun vollends nicht nöthig gehabt, als Beweis gegen Hamburger den Umstand anzuföhren, dass Hamburger im menschlichen Harn mehr Eisen gefunden habe, als Gottlieb; denn Hamburger¹⁾ selbst hat diesen älteren Bestimmungen, weil das Eisen in salzsaurer Lösung titirt war, die Giltigkeit abgesprochen.

¹⁾ Hamburger, diese Zeitschr., Bd. 2, S. 196.

Hamburger's Methode gibt vollkommen richtige Resultate; die Reduction des Eisenoxyds mit schwefliger Säure ist sauberer als die mit Zink und erfordert keine, noch obendrein unsichere Correctur, wie die Reduction mit Zink; das Verfahren ist leicht ausführbar, viel leichter als das von Gottlieb, und erfordert nicht viel Zeit, da der Apparat, wenn das Auskochen einmal im Gang ist, sich selbst überlassen werden kann. Umständlich ist das Verfahren nur durch die Darstellung der schwefligen Säure und die Beschaffung der Kochkolben; aber auch diese Schwierigkeiten lassen sich überwinden. Ich kann daher das Hamburger'sche Verfahren nur angelegentlich empfehlen.