

# Kritische Bemerkungen zu der Eisenbestimmung nach Neumann.

Von

**G. Fendler**

Vorsteher der chemischen Abteilung am Untersuchungsamt der Stadt Berlin  
(Direktor: Geheimer Regierungsrat Prof. Proskauer).

(Der Redaktion zugegangen am 20. Januar 1914.)

Bei biochemischen Arbeiten wird für die Bestimmung kleiner Eisenmengen zurzeit fast allgemein die Neumannsche Methode<sup>1)</sup> bevorzugt; diese beruht im Prinzip darauf, daß man mit Säuregemisch verascht, in der Veraschungsflüssigkeit das Eisen durch Erzeugung einer Zinkammoniumphosphatfällung niederschlägt und alsdann im Niederschlage jodometrisch bestimmt.

Nun gehört die Einwirkung kleiner Eisenoxydsalzmengen auf Jodkalium keineswegs zu den leicht zu leitenden und unter allen Umständen auch nur annähernd quantitativ verlaufenden Prozessen.<sup>2)</sup> Verdünnungsgrad, Säuregehalt, Jodkaligehalt, Phosphatgehalt der Reaktionsflüssigkeit spielen eine wichtige Rolle. Neumann hat diesen Verhältnissen nicht genügend Rechnung getragen; er beachtet nicht, daß für die Titerstellung der Thiosulfatlösung das gleiche Flüssigkeitsvolumen zu verwenden ist, wie für den Versuch, auch nimmt er auf den Einfluß größerer Phosphatmengen keine Rücksicht.

Zwar gibt Neumann (l. c.) bei der Begründung seiner Methode selbst an, daß die jodometrische Bestimmung ungenau

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 37 (1902), S. 115 ff. — Archiv f. Anatomie und Physiologie; Physiol. Abt., 1905, S. 208 ff.

<sup>2)</sup> Siehe z. B.: Seubert und Dorrer, Zeitschr. f. anorgan. Chem., Bd. 5 (1894), S. 339 ff. u. 411 ff.; Seubert und Rohrer; Zeitschr. f. anorgan. Chem., Bd. 7 (1894), S. 393 ff.; Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chem., Bd. 11 (1896), S. 165 ff.

werde, wenn die zu titrierende Flüssigkeit viel Phosphorsäure enthalte, während durch geringe Mengen das Resultat nicht beeinflusst werde; die Menge der Phosphorsäure, welche in den Niederschlag gelange, sei aber im wesentlichen abhängig von der Zinkmenge, welche zugesetzt werde. Hierbei ist nun übersehen worden, daß bei Anwesenheit größerer Mengen von Erdalkaliphosphaten der Niederschlag nicht nur aus Zinkammoniumphosphat besteht, sondern auch viel Erdalkaliphosphate enthält, so daß in die zu titrierende Flüssigkeit relativ große Mengen Phosphorsäure gelangen. Dies ist besonders bei der Untersuchung der Milch der Fall. N. Krasnogorsky<sup>1)</sup> hat schon hierauf hingewiesen, indem er sagt: «Da nun große Mengen Phosphorsäure einer genauen Titration hinderlich sind und uns der Möglichkeit berauben, die Reaktion durch Erscheinen und Verschwinden von Zinkphosphat zu verfolgen, nahmen wir zur Analyse nicht zu große Mengen Milch.»

Daß man bei genauer Befolgung der Neumannschen Angaben unter Umständen zu stark abweichenden Ergebnissen gelangen kann, werde ich zeigen. Ähnliche Beobachtungen müssen auch F. Edelstein und F. v. Csonka<sup>2)</sup> gemacht haben, denn diese Forscher haben im Gegensatz zu Neumann nicht nur auf gleiche Konzentrationsverhältnisse bei Titerstellung und Versuch, sondern auch auf höheren Säuregehalt und Jodkaligehalt der zu titrierenden Flüssigkeit Wert gelegt, Maßnahmen, die geeignet sind, die Fehlerquellen der Methode wesentlich einzuschränken.

Neumann arbeitet wie folgt: Die mit Wasser verdünnte und gekochte Veraschungsflüssigkeit oder eine mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzte rein anorganische Lösung wird, nach Zusatz von 20 ccm Zinkreagens und eventuell auch von 10 ccm Eisenchloridlösung, unter Abkühlung mit Ammoniak versetzt, bis der vorübergehend auftretende Zinkphosphatniederschlag gerade wieder in Lösung gegangen ist, oder bis — bei Gegenwart von Erdalkaliphosphaten — Lackmus gebläut wird. Man kocht nun, sammelt den bisher entstandenen Niederschlag,

<sup>1)</sup> Jahrbuch für Kinderheilkunde, Bd. 64 (1906), S. 651 ff.

<sup>2)</sup> Biochemische Zeitschr., Bd. 38 (1912), S. 14 ff.



wäscht ihn aus, löst in verdünnter Salzsäure, versetzt mit Ammoniak bis zum Entstehen eines Niederschlages und gibt nun bei Wasserbadtemperatur tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag gerade wieder gelöst ist. Nach dem Abkühlen auf 50—60° titriert man in derselben Weise wie bei der Titerstellung.

Die Titerstellung soll derartig ausgeführt werden, daß man 10 ccm Eisenchloridlösung (enthaltend 200 mg Fe und 2 ccm konzentrierte Salzsäure im Liter) mit etwas Wasser, einigen Kubikzentimetern Stärkelösung und etwa 1 g Jodkalium versetzt, auf 50—60° erwärmt und dann mit ca.  $1/250$ -n-Thio-sulfatlösung titriert.

Ich habe zunächst eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, welche Ergebnisse bei der jodometrischen Untersuchung einer reinen Eisenlösung unter Anlehnung an die Neumannsche Arbeitsweise und bei gewissen Modifikationen dieser erhalten werden.

Als Stammlösung benutzte ich eine Eisenchloridlösung von Kahlbaum, deren Gehalt mit 0,01 g Fe in 1 ccm angegeben war. Die mit je 25 ccm ausgeführte gewichtsanalytische Kontrolle ergab:

- |           |   |                                 |
|-----------|---|---------------------------------|
| a) 1,0104 | } | im Mittel 1,01 g Fe in 100 ccm. |
| b) 1,0096 |   |                                 |

Ein ähnliches Ergebnis hatte eine jodometrische Kontrolle, welche wie folgt ausgeführt wurde: 10 ccm der Eisenlösung wurden mit 90 ccm Wasser, 2 g Jodkalium mit 5 ccm 25%iger Salzsäure eine Stunde in verschlossener Flasche stehen gelassen, dann mit ca.  $1/10$ -n-Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz titriert. Gefunden: 0,9994 g Fe in 100 ccm. Als maßgebend wurde der gewichtsanalytische Befund angesehen.

20 ccm dieser Stammlösung wurden unter Zusatz von 2 ccm Salzsäure (D. 1,19) auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung, welche 2,02 mg Eisen in 10 ccm enthielt, diente für die folgenden Versuche und wird weiterhin kurz als «Eisenlösung» bezeichnet.

Die ca.  $1/250$ -n-Thiosulfatlösung wurde jeweils frisch bereitet durch Verdünnen von 40 ccm einer ca.  $1/10$ -n-Thiosulfatlösung

auf 1 l. Ein Kubikzentimeter der ca.  $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung entsprach 0,01262 g J bzw. 0,005552 g Fe. Demnach entsprach 1 ccm der ca.  $\frac{1}{250}$ -n-Thiosulfatlösung 0,222 mg Fe. Hieraus berechnet sich der theoretische Verbrauch für 10 ccm «Eisenlösung» zu 9,1 ccm ca.  $\frac{1}{250}$ -n-Thiosulfatlösung.

1. Zunächst verfuhr ich genau, wie Neumann dies für die Titerstellung vorschreibt. Es wurde ein Gemisch von

10 ccm Eisenlösung

20 » Wasser

1 g Jodkalium

3 ccm Stärkelösung

auf 50—60° erwärmt und dann titriert. Der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug 8,9 ccm.

2. Bei einem weiteren Versuch wurden nicht 20 ccm, sondern 150 ccm Wasser verwendet; im übrigen wurde wie bei 1. verfahren. Bei der Titration war kein scharfer Umschlag zu erzielen, da die Flüssigkeit von Anfang an grün und nicht blau war. Dieser Mißstand läßt sich vermeiden, wenn man die Stärkelösung erst nach erfolgter Jodabscheidung der erkalteten Flüssigkeit zusetzt. Bei allen weiteren Versuchen ist in dieser Weise verfahren worden.

3. 10 ccm Eisenlösung

20 » Wasser

1 g Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 8,9—9,0—9,0—9,0—8,9 ccm.

4. 10 ccm Eisenlösung

140 » Wasser

1 g Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 8,45—8,65 ccm.

5. 10 ccm Eisenlösung

290 » Wasser

1 g Jodkalium



auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 8,45 ccm.

6.           10 ccm Eisenlösung  
          140   » Wasser  
          2,5   » Salzsäure (25 %ig)  
          1 g    Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 9,5 ccm.

7.           10 ccm Eisenlösung  
          140   » Wasser  
          2,5   » Salzsäure (25 %ig)  
          0,5 g  Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 9,15—9,25 ccm.

8.           10 ccm Eisenlösung  
          290   » Wasser  
          6 g    Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch; 9,1 ccm.

9.           10 ccm Eisenlösung  
          290   » Wasser  
          2,5   » Salzsäure (25 %ig)  
          6 g    Jodkalium

auf 50—60° erwärmt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: 10,2—9,85—9,85—10,3 ccm.

Hierbei muß bemerkt werden, daß eine Lösung von 6 g Jodkalium und 2,5 ccm 25 %iger Salzsäure in 300 ccm Wasser, auf 50—60° erwärmt, abgekühlt und mit Stärkelösung versetzt sich nicht färbte.

10.          10 ccm Eisenlösung  
          290   » Wasser  
          2,5   » Salzsäure (25 %ig)  
          1 g    Jodkalium

auf 50–60° erwärmt, abgekühlt, mit Stärkelösung versetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: **9,1–9,4 ccm.**

11.           20 ccm Eisenlösung  
           280   » Wasser  
           2,5   » Salzsäure (25%ig)  
           6 g Jodkalium

auf 50–60° erhitzt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: **19,4 ccm (=9,7 ccm für 10 ccm Eisenlösung).**

Wie diese Versuche zeigen, werden unter Umständen durch scheinbar unwesentliche Abänderungen der Versuchsanordnung Ergebnisse erhalten, die nicht unbedeutend von der Wirklichkeit abweichen. Es war nicht der Zweck vorliegender Arbeit, diesen Verhältnissen eingehender nachzuforschen und etwa festzustellen, unter welchen Bedingungen auch in sehr verdünnten Lösungen stets zutreffende Ergebnisse erhalten werden. Bei hohem Jodkaligehalt in stark saurer Lösung wird man beispielsweise durch Ausschaltung des Luftsauerstoffs vielleicht bessere Ergebnisse erzielen.

Jedenfalls zeigen einzelne Versuche, daß auch bei sehr starker Verdünnung Versuchsanordnungen getroffen werden können, welche zu absolut richtigen Ergebnissen führen; aus den Versuchen geht ferner hervor, daß, wenn man bei der Titerstellung das Volumen der Flüssigkeit außer acht läßt, Abweichungen nicht zu vermeiden sind.

Viel wichtiger erschien es mir nun im vorliegenden Falle, einiges über den Einfluß der Anwesenheit von Phosphaten auf das Ergebnis der jodometrischen Eisenbestimmung nach Neumann festzustellen.

12.           10 ccm Eisenlösung  
           20   » Wasser  
           5 Tropfen 25%ige Phosphorsäure  
           1 g Jodkalium

auf 50–60° erhitzt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch: **5,85 ccm.**



Bei gleicher Versuchsanordnung ohne Phosphorsäurezusatz waren 8,9—9,0 ccm (Versuch 3) verbraucht worden.

Wenn auch durch Versuch 12 der bereits bekannte störende Einfluß der Phosphorsäure bestätigt wird, so hat es doch für die Beurteilung der Neumannschen Methode nur einen Zweck, festzustellen, welchen Einfluß die in den Zinkniederschlag gelangenden Phosphatmengen auf das Ergebnis ausüben.

13. 50 ccm Säuregemisch (nach Neumann)

150 » Wasser

20 » Zinkreagens (nach Neumann)

wurden genau nach Neumanns Angaben mit Ammoniak neutralisiert und gekocht. Die salzsaure Lösung des Zinkammoniumphosphatniederschlages wurde mit

10 ccm Eisenlösung

versetzt und nach Neumann weiter behandelt. Die zu titrierende, ca. 150 ccm betragende Flüssigkeit wurde erst nach der Jodabscheidung und dem Abkühlen mit Stärkelösung versetzt.

Thiosulfatverbrauch: 8,35 ccm.

Bei der unter gleichen Verhältnissen (Versuch 4) ausgeführten Titerstellung wurden 8,45—8,65 ccm verbraucht; die Abweichung ist mithin nicht wesentlich.

14. 50 ccm Säuregemisch

150 » Wasser

1 g Tricalciumphosphat

wurden bis zur Lösung des Calciumphosphats erhitzt, nach dem Abkühlen wurden

20 ccm Zinkreagens

10 » Eisenlösung

zugesetzt. Im übrigen wurde nach Neumann verfahren, nur wurde auch hier zu der ca. 150 ccm betragenden zu titrierenden Flüssigkeit erst nach dem Abscheiden des Jods und dem Erkalten Stärkelösung zugesetzt.

Thiosulfatverbrauch: 8,25 ccm.

15. Es wurden 3,5 g Tricalciumphosphat zugesetzt, im übrigen wurde wie bei Versuch 14 verfahren. Der Niederschlag war sehr voluminös.

Thiosulfatverbrauch: 5,5 ccm.

16. 1 g Tricalciumphosphat wurde in 100 ccm salzsaurem Wasser gelöst, der Lösung wurden 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 10 ccm Eisenlösung und 20 ccm Zinkreagens zugesetzt.

Im übrigen wurde wie bei den früheren Versuchen verfahren.

Thiosulfatverbrauch: 7,1 ccm.

17. Wie bei Versuch 16, aber unter Verwendung von 3,5 g Tricalciumphosphat, welches in 250 ccm salzsaurem Wasser gelöst wurde.

Thiosulfatverbrauch: 2,6 ccm.

Für eine weitere Versuchsreihe wurde in Anlehnung an das Neumannsche Verfahren eine größere Menge Phosphatniederschlag hergestellt, in Lösung gebracht und anteilsweise den zu titirenden Flüssigkeiten zugesetzt.

10 g Tricalciumphosphat wurden in 20 ccm 25%iger Salzsäure und 480 ccm Wasser gelöst, die Lösung wurde mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Zinkreagens versetzt, mit Ammoniak unter Abkühlung neutralisiert, bis sie Lackmuspapier bläute, und  $1\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erhitzt. Der sehr reichliche, voluminöse Niederschlag wurde auf einer Filterplatte abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag bestehen blieb, durch Salzsäurezusatz wieder geklärt und nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. Diese Lösung sei im folgenden als «Phosphatlösung» bezeichnet.

18.	10	ccm Eisenlösung
	50	» Phosphatlösung
	240	» Wasser
	2,5	» Salzsäure (25%ig)
	1	g Jodkalium

auf 50—60° erhitzt, abgekühlt, Stärkelösung zugesetzt und titriert.

Thiosulfatverbrauch 5,35 ccm.

Bei gleicher Versuchsanordnung ohne Zusatz von Phosphatlösung wurden 9,1—9,4 ccm verbraucht (siehe Versuch 10).



19.            10 ccm Eisenlösung  
               50    » Phosphatlösung  
               240    » Wasser  
               2,5   » Salzsäure (25<sup>o</sup>/o ig)  
               6 g Jodkalium.

Wie vorher behandelt.

Thiosulfatverbrauch 10,05 ccm.

Bei gleicher Versuchsanordnung ohne Zusatz von Phosphatlösung wurden 9,85—10,3 ccm verbraucht (siehe Versuch 9).

20.            10 ccm Eisenlösung  
               150    » Phosphatlösung  
               140    » Wasser  
               2,5   » Salzsäure (25<sup>o</sup>/o ig)  
               6 g Jodkalium.

Wie vorher behandelt.

Thiosulfatverbrauch 9,6 ccm.

21.            20 ccm Eisenlösung  
               50    » Phosphatlösung  
               230    » Wasser  
               2,5   » Salzsäure (25<sup>o</sup>/o ig)  
               1 g Jodkalium.

Wie vorher behandelt.

Thiosulfatverbrauch 8,45 ccm

(= 4,2 ccm für 10 ccm Eisenlösung!):

22.            20 ccm Eisenlösung  
               150    » Phosphatlösung  
               130    » Wasser  
               2,5   » Salzsäure (25<sup>o</sup>/o ig)  
               6 g Jodkalium.

Wie vorher behandelt.

Thiosulfatverbrauch 16,1 ccm.

Bei gleicher Versuchsanordnung ohne Phosphatzusatz (siehe Versuch 11) wurden 19,4 ccm verbraucht.

Ich glaube, es bedarf keines weiteren Materials, um darzutun, daß bei der Untersuchung solcher Objekte, welche reich an Erdalkaliphosphaten sind, die Neumannsche Methode in

der vom Autor angegebenen Form versagt. Verfährt man in der von Edelstein und v. Csonka (l. c.) angegebenen Weise, also unter Verwendung von 6 g Jodkalium und 2,5 ccm Salzsäure auf 300 ccm Flüssigkeit, so wird offenbar der Einfluß der Phosphate zum größten Teil beseitigt, und es werden Ergebnisse erhalten, welche der Wahrheit nahe kommen.

Immerhin dürfte aus meinen Versuchen hervorgehen, daß die Neumannsche Methode nicht unbedingt zu den exakten gerechnet werden kann, und daß es wünschenswert ist, über ein zuverlässigeres Verfahren zu verfügen. Ich beabsichtige, in dieser Richtung weiter zu arbeiten und zunächst zu untersuchen, ob das von Neumann verworfene Permanganatverfahren sich vielleicht doch besser bewährt. Auch das von Nottbohm und Weißwange<sup>1)</sup> angegebene Verfahren erscheint beachtenswert.

Um Einwänden zu begegnen, möchte ich noch bemerken, daß die von mir angewendeten Tricalciumphosphatmengen keinesweg übertrieben groß sind. Bei dem geringen Eisengehalt der Milch z. B. sind große Mengen Ausgangsmaterial erforderlich; Edelstein und v. Csonka veraschen 1 l Milch. Die in 1 l Milch enthaltene Mengen von Kalk und Phosphorsäure entsprechen etwa 4 g Tricalciumphosphat. -

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 23 (1912). S. 514 ff.