

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 18 (1927)
Heft: 3-4

Artikel: Ueber den Jodgehalt von industriell gewonnenem Eisen
Autor: Fellenberg, Th. von / Lunde, Gulbrand / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984146>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 06.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Diese Zahlen zeigen uns, dass das Jod hier offenbar nicht ganz gleichmässig verteilt ist. Eine noch grössere Unregelmässigkeit zeigen die Bromgehalte, wobei aber zu bemerken ist, dass weniger als 3 γ kaum sicher nachzuweisen war.

In den 4 ersten Eisenmeteoriten konnte Brom nicht sicher festgestellt werden, wohl aber fand man es in geringer Menge im Eisen von Toluca und, wie soeben gezeigt, in der oxydierten Kruste des Eisenmeteoriten vom Cañon Diablo. Verhältnismässig bedeutende Mengen dieses Elements konnten in dem gemischten Meteoriten und besonders in den beiden Steinmeteoriten nachgewiesen werden. Es findet sich sowohl im Silikat, als auch im Metall, bzw. Troilit Metallanteil. Wegen der Mängel der Brombestimmungsmethode sind diese Zahlen nur als approximativ aufzufassen.

Zusammenfassung.

Magmatische Sulfide, sowie Eisenmeteorite und Steinmeteorite enthalten Jod. Dieses Element hat somit neben seinen bereits bekannten lithophilen auch chalkophile und siderophile Eigenschaften im Sinne V. M. Goldschmidts. Der lithophile Charakter des Jods scheint gegenüber dem chalkophilen und siderophilen vorzuherrschen.

Brom ist ebenfalls in einzelnen Meteoriten und zwar in Eisen- und in Steinmeteoriten, wie auch im Eisensulfidanteil eines Meteoriten festgestellt worden. In bezug auf das Mengenverhältnis der beiden Halogene zueinander liess sich einstweilen keine Regelmässigkeit feststellen.

Ueber den Jodgehalt von industriell gewonnenem Eisen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG und Dr. GULBRAND LUNDE.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Da, wie in der vorhergehenden Mitteilung berichtet worden ist, in einer Reihe von Eisenmeteoriten Jod gefunden worden war, sollte nun untersucht werden, ob Jod auch ein beständiger Begleiter des industriell gewonnenen Eisens sei. Es war einigermassen zu erwarten, da ja auch in Eisenerzen, soweit bisher untersucht, stets Jod gefunden wurde¹⁾ und da auch die Brennmaterialien stets Jod enthalten²⁾.

Wenn wirklich Jod im metallischen Eisen war, so trat die weitere Frage in den Vordergrund: In welcher Form ist das Jod im Eisen vorhanden? Man konnte sich denken, dass entweder Ferrojodid oder das Jodid eines andern Metalles, vielleicht auch die Jodverbindung eines Nichtmetalls in kleiner Menge im Eisen löslich sei und sich gemäss

¹⁾ Siehe Diese Mitt., 15, 267, 1924.

²⁾ Siehe Diese Mitt., 14, 225, 1923.

seiner Löslichkeit in den beiden Phasen, im Eisen und in der Schlacke verteile. Sollte es sich um die Jodverbindung eines andern Metalls, als Eisen, oder um diejenige eines Nichtmetalls handeln, so wäre je nach der Zusammensetzung des Eisens ein verschiedener Jodgehalt zu erwarten, welcher sich in der Menge des fraglichen Nebenbestandteils abspiegeln sollte.

Die Materialien für diese und die folgende Arbeit wurden uns in zukommender Weise zur Verfügung gestellt von den Ateliers des Charmilles S. A. in Genf und von den Ludw. von Roll'schen Eisenwerken in Gerlafingen und in Choindez, wofür wir den Herren Ingenieur *A. Lammartine*, Dr. *H. Bünzli* und Direktor *H. von Anacker* unsern besten Dank aussprechen.

Unsere Untersuchungen fielen zeitlich mitten in die oben mitgeteilten Untersuchungen über den Jodgehalt von Meteoriten hinein. Wir begnügten uns aber nicht, die dort angewandte Methodik ohne weiteres anzuwenden, sondern wir suchten sie noch näher zu präzisieren und eventuelle Fehlermöglichkeiten auszuschalten.

Da sich manche Eisensorten recht schwer in Säure lösen, konnte man hier meist nicht gut mit einer kalten Auflösung, oder mit ganz leichtem Erwärmen auskommen, sondern man musste das Material mit Säure kochen. Um dabei Jodverluste zu vermeiden, benützten wir den Methoxylbestimmungsapparat von *H. Decker*³⁾, welcher im untern Teil des Kühlmantels zwei Kugeln und darüber als Vorlagen zwei Glocken enthält. Wir beschickten sie mit verdünnter Pottaschelösung.

In den beiden Kugeln kondensierten sich die Dämpfe; der gebildete Wasserstoff hingegen wurde in den beiden Glocken durch die Pottasche gewaschen und so eventuell mitgerissenes Jod zurückgehalten.

Wir verwendeten zur Auflösung bald Schwefelsäure, bald Salzsäure. Die Schwefelsäure wurde, um sie möglichst von Jod zu befreien, einige Zeit gekocht; die Salzsäure reinigten wir nach früher angegebenem Verfahren⁴⁾. Selbstverständlich wurde durch Blindversuche der Jodgehalt der Reagentien bestimmt und in Rechnung gezogen.

Vorerst machten wir einige Vorversuche mit Zusatz grösserer Jodmengen in Form von KJ, um uns genau Rechenschaft darüber zu geben, an welcher Stelle, in welchen Fraktionen das Jod bei der Aufarbeitung zu finden sei. Wir hofften, dadurch vielleicht zu einer Methodik zu gelangen, bei welcher prinzipiell weniger Reagentien verwendet werden müssten. Es kam uns also bei diesen Vorversuchen hauptsächlich auf das Studium der Verteilung des Jods im Laufe der Analyse an.

Der erste Versuch sollte zeigen, ob die bisher stets angewandte alkalische Alkoholextraktion nicht durch eine saure Extraktion ersetzt werden könnte.

³⁾ Ber., **36**, 2895, 1903.

⁴⁾ Diese Mitt., **17**, 253, 1926.

1. *Versuch.* 2 g Stahlspäne wurden mit 100 γ Jod in Form von KJ, mit 8 cm³ Wasser und mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter leichtem Sieden im Methoxylbestimmungsapparat aufgelöst. In die Glockenvorlagen wurden 15 cm³ Wasser und 0,2 cm³ gesättigte Pottaschelösung gebracht. Die Auflösung dauerte 20—30 Minuten.

Man liess vollständig abkühlen, wobei sich das Ferrosulfat grösstenteils ausschied, kochte den Salzbrei 3 mal mit je 60 cm³ 95%igem Alkohol auf und goss ab. Jede Alkoholfraktion wurde besonders auf Jod untersucht, indem man sie alkalisch machte, den Alkohol abdestillierte und den Rückstand auf bekannte Weise weiter verarbeitete.

Nun machte man den mit Alkohol extrahierten Salzbrei mit Pottasche schwach alkalisch und extrahierte wiederum 3 mal mit 60 cm³ Alkohol. Die an den Glaswandungen anhaftenden Salzkrusten wurden durch diese Behandlung nicht vollständig zersetzt.

Nun wurde der Rückstand mit Wasser gekocht, um die Salzkrusten völlig zu lösen und unter Zusatz von noch etwas Pottasche zum Brei eingedampft und wieder mit Alkohol extrahiert. Man fand folgende Werte:

	γ J
In den Glockenkühlern vorgelegte Pottasche	2,2
1. saure Extraktion	14,0
2. saure Extraktion	8,7
3. saure Extraktion	4,6
1. alkalische Extraktion	31,5
2. alkalische Extraktion	1,6
3. alkalische Extraktion	0,4
Alkalische Extraktion nach Auflösung der letzten Salzkrusten .	16,6
Summe	79,6

Der Versuch zeigt uns, dass keine nennenswerten Jodmengen mit dem entweichenden Wasserstoff über die beiden Kühltiegeln hinaus in die Vorlagen gelangen. Somit ist die Gefahr, dass Jodwasserstoffsäure ohne absorbiert zu werden, durch die Vorlagen streicht, nicht vorhanden.

Im weitern sehen wir, dass auffallenderweise die schwefelsaure Lösung, bzw. der Brei von Ferrosulfat nur wenig Jod an den Alkohol abgibt. Die alkalische Extraktion ist also notwendig; aber auch sie genügt nicht, wenn nicht alle Kristalle vorher in Lösung gebracht worden sind. Unser Gesamtergebnis ist mit ca. 80% etwas niedrig. Vorgreifend möchten wir bemerken, dass ein Teil des Jods in der Kohle des Eisens steckte und durch die hier vorgenommenen Manipulationen nicht vollständig herausgebracht wurde (siehe 4., 6. und 7. Versuch).

2. *Versuch.* Man machte nun einen ähnlichen Versuch mit reinem Ferrosulfat. 10 g Eisenvitriol wurden mit 100 γ Jod in Form von KJ versetzt, in 15 cm³ Wasser unter Zusatz von 0,5 cm³ Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und mit 100 cm³ 95%igem Alkohol gefällt. Man filtrierte, wusch die Kristalle mit Alkohol nach und fand im alkoholischen Auszug 92 γ Jod.

Wir haben also das merkwürdige Resultat, dass das Jod aus dem reinen Ferrosulfat in saurer Lösung mit Alkohol gut ausziehbar ist, während dies bei dem durch Auflösung der Stahlspäne gewonnenen Ferrosulfat nur zum geringen Teil der Fall ist. Immerhin waren beim ersten Versuch die Verhältnisse insofern etwas anders, als dort der nach der Auflösung in Säure erhaltene Kristallbrei, ohne die Kristalle vollständig zu lösen, direkt mit Alkohol extrahiert worden war, beim zweiten Versuch hingegen war eine Lösung von Ferrosulfat mit Alkohol gefällt worden.

3. *Versuch.* Man wiederholte die Auflösung von 2 g Stahlspänen in der beim 1. Versuch angegebenen Weise mit demselben Jodidzusatz, fügte Wasser hinzu, bis sich die Kristalle in der Wärme lösten und fällte das Sulfat wieder mit 100 cm³ Alkohol aus. Man fand diesmal in der Alkohollösung 8,3, im Rückstand nach der alkalischen Aufarbeitung 73, im ganzen 81,3 γ Jod.

Das unterschiedliche Verhalten des reinen Ferrosulfats und der Stahlspäne wird dadurch bestätigt. Das Jod scheint demnach in saurer Lösung grossenteils an gewisse Nebenbestandteile des Eisens gebunden zu sein, aus welchen es nicht an den Alkohol abgegeben wird.

4. *Versuch.* Man prüfte nun, ob etwa der in Säure unlösliche Teil — wir wollen ihn als Kohle bezeichnen — erhebliche Mengen Jod enthalte. Bei einem im übrigen gleich wie vorhin durchgeführten Versuch wurde das mit Alkohol ausgefällte Ferrosulfat in Wasser gelöst und filtriert. Die zurückbleibende Kohle ergab nach vorsichtigem Verbrennen mit Pottasche 43,5 γ Jod. Somit sind es vorzüglich die in Säure unlöslichen Bestandteile, welche während der Lösung das Jod aufnehmen und festhalten, so dass es nur durch alkalische Behandlung oder gar erst nach dem Verbrennen abgegeben wird.

Man prüfte nun in den nächsten Versuchen, ob und wie weit sich das Jod mit Säure abdestillieren lasse.

5. *Versuch.* Zunächst wurden 2 g Stahlspäne mit dem üblichen Jodzusatz und der üblichen Menge Schwefelsäure und Wasser im Methoxylapparat ohne zu kühlen erhitzt, so dass die Dämpfe in die Vorlage gegen verdünnte Pottaschelösung (0,3 cm³ gesättigte Pottaschelösung und 15 cm³ Wasser) hinaufdestillierten. Nach einiger Zeit wurde unterbrochen, 10 cm³ Wasser zugesetzt und nochmals gegen neue Pottasche destilliert. Man fand in den vereinigten Destillaten 22,8 γ Jod.

6. *Versuch.* Der nächste Versuch wurde in einem Fraktionierkölben unter Durchleiten von CO₂ ausgeführt. Um ein gründlicheres Abdestillieren zu ermöglichen, wurden diesmal nur 1 g Stahlspäne genommen; die übrigen Zusätze blieben dieselben wie bisher. Man erhitzte längere Zeit ganz schwach mit einem Mikrobrenner, damit sich das Eisen

löste, bevor wesentliche Flüssigkeitsmengen überdestilliert waren. Das Destillat wurde wieder in verdünnte Pottaschelösung eingeleitet. Als die Flüssigkeit sich zu sehr konzentriert hatte, setzte man 10 cm³ Wasser zu, destillierte wieder ab und wiederholte dies nochmals. In den vereinigten Destillaten fand man 3,1 γ Jod.

Der im Fraktionierkolben verbliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat enthielt 7,7 γ Jod. Der in Säure unlösliche Rückstand (Kohle), gab beim Erwärmen mit Pottaschelösung an diese 64 γ Jod ab; nach dem Verbrennen erhielt man noch weitere 12,2 γ. Die gesamte Ausbeute betrug bei diesem Versuch 87%.

Es ist auffallend, dass wir bei dem 5. Versuch 22,8 γ Jod im Destillat gefunden hatten, bei dem 6. Versuch aber nur 3,1 γ. Das lässt sich folgendermassen erklären. Am Anfang haben wir das Jod als flüchtige Jodwasserstoffsäure in Lösung. Je mehr die Auflösung des Eisens fortschreitet, um so mehr Kohle wird abgeschieden und nimmt das Jod in irgend einer Weise auf. Bei dem 5. Versuch wurde von Anfang an ziemlich stark gekocht; da konnte also ein erheblicher Teil der Jodwasserstoffsäure entweichen, bevor er durch die Kohle abgefangen war. Beim 6. Versuch hingegen erhitzte man bis zur Auflösung des Eisens mit ganz kleinen Flämmchen. Als dann die eigentliche Destillation einsetzte, war das Jod bereits grösstenteils abgefangen. Der 6. Versuch zeigt uns, dass tatsächlich die Kohle bei der langsamen Auflösung des Eisens die Hauptmenge des Jods enthält und dass dies Jod zum grössten Teil durch Erwärmen mit Pottaschelösung, zum kleinern Teil erst beim vorsichtigen Glühen mit Pottasche abgegeben wird.

7. Versuch. Um genauer nachzuprüfen, welche Nebenbestandteile des Eisens wohl adsorbierend auf das Jod einwirken, wurden wie im 2. Versuch je 10 g Eisenvitriol (Merk) unter Zusatz von 100 γ Jod als KJ in 15 cm³ Wasser und 0,5 cm³ konz. H₂SO₄ gelöst und mit bestimmten Mengen der in der nächsten Tabelle angegebenen Zusätze versehen. Mit der Blutkohle erwärmte man die Lösung und schüttelte sie ungefähr 5 Minuten lang kräftig. Das Wasserglas wurde in verdünnter Lösung zugesetzt, so dass keine sichtbare Ausscheidung von Kieselsäure erfolgte. Auch hier schüttelte man einige Zeit kräftig. Die Arbeitsweise war die des 2. Versuches. Man fand:

Zusatz	Menge	γ J
Kein Zusatz	—	92
Blutkohle	0,1 g	43
Wasserglas	0,6 cm ³	80
Manganosulfat	0,1 g	85
Chromalaun	0,3 g	92
Nickelsulfat	0,1 g	89
Kobaltsulfat	0,1 g	92
Kupfervitriol	0,1 g	87

Der Hauptverlust ist bei Zusatz der Kohle erfolgt. Auch Wasserglas hat einen etwas niedrigen Wert ergeben. Es ist also in erster Linie der Kohlenstoff des Eisens, in geringerem Grade wohl auch das Silicium, welches bei der Auflösung Jod in saurer Lösung adsorbiert. Die übrigen Werte sind teils ganz normal, teils etwas erniedrigt. Wir möchten daraus aber keine weitem Schlüsse ziehen.

Wir gingen nun zur Untersuchung der Eisenproben über. Die Methodik war nach unsern Vorversuchen vorgezeichnet. Sie lehnte sich an die bei den Eisenmeteoriten befolgte an. Wir arbeiteten jedoch hier stets im Methoxylbestimmungsapparat, da, wie erwähnt, die Auflösung des Eisens am besten unter Kochen am Rückflusskühler vorgenommen wird. Als Waschflüssigkeit für den entweichenden Wasserstoff verwendeten wir 15 cm³ Wasser, denen zur Vorsicht meist 0,3 cm³ gesättigter Pottaschelösung zugesetzt wurden. Diesen Zusatz halten wir indessen nicht für notwendig, da die minimale Menge Jodwasserstoffsäure, welche hinaufgelangt — etwa 2% des vorhandenen Jods — auch durch Wasser zurückgehalten wird.

Die angewendete Eisenmenge war stets 2 g. Statt der Schwefelsäure, 2 cm³ konz. Säure + 10 Wasser, wurde teilweise auch Salzsäure (17 cm³ HCl 1:1) verwendet. Nach vollzogener Auflösung liess man erkalten, goss die vorgelegte Waschflüssigkeit in den Kolben und löste die Sulfatkrusten unter eventuellen leichtem Erwärmen auf. Dann filtrierte man durch ein kleines Filter vom Kohlenstoff und Silicium in einen 400 cm³ fassenden Kolben ab, machte das Filtrat mit Pottasche stark alkalisch und fuhr fort, wie in der vorhergehenden Arbeit angegeben. Der in Säure unlösliche Rückstand wurde in einer Eisenschale mit etwas Pottasche und einigen Tropfen einer 10%igen Lösung von Natriumnitrat vorsichtig geglüht. Meist war es angezeigt, ihn nochmals in Wasser zu lösen, wieder einzudampfen und zu erhitzen. Ein vollständiges Verbrennen ist jedoch nicht nötig und wegen der Gefahr der Ueberhitzung auch nicht angebracht.

Man löst nun den Rückstand in etwas Wasser, dampft ihn bis zum feuchten Brei ein, extrahiert mit Alkohol und verarbeitet den Auszug wie gewohnt. Meist vereinigte man die alkoholischen Auszüge der Salzlösung und des unlöslichen Rückstandes miteinander zu einer Bestimmung.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle als mg Jod im kg zusammengestellt. 9 dieser Proben haben wir von den *Ateliers des Charmilles S. A.* in Genf, 17 Proben von den *Ludw. von Roll'schen Eisenwerken* in Gerlafingen erhalten (in der Tabelle mit «Ch» bzw. «v. R.» bezeichnet). Zu letztern Proben sind uns die genauen Analysen mitgeteilt worden. Zur Ergänzung dieser Analysen führen wir noch 2 Roheisenanalysen (mit * bezeichnet) aus dem Werk von *Oberhoffer*⁵⁾ an.

⁵⁾ P. Oberhoffer, Das technische Eisen, 2. Aufl., Berlin, 1925.

*Jodgehalte von Eisen- und Stahlsorten, verglichen mit den übrigen
Nebenbestandteilen.*

Nr.	Bezeichnung	Provenienz	erhalten von	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	J mg im kg
1	Hämatiteisen .	Deutschland*	Ch.	3,8	1,0	1,8-2,5	0,9	0,06	—	—	0,35
2	»	Luxemburg . .	v. R.	3,00	0,55	2,90	1,76	0,055	—	—	0,10
3	»	» . .	Ch.	—	—	—	—	—	—	—	0,18
4	»	Frankreich . .	v. R.	4,00	0,85	3,08	0,09	0,015	—	—	0,28
5	»	Longwy . . .	Ch.	—	—	—	—	—	—	—	0,69
6	»	Holland . . .	»	—	—	—	—	—	—	—	0,50
7	»	England* . . .	»	4,00	0,8	2-2,5	1-1,5	0,06	—	—	0,28
8	Grauguss . .	At. d. Charmilles	»	—	—	—	—	—	—	—	0,43
9	Schmiedeeisen	»	»	—	—	—	—	—	—	—	0,62
10	Elektrostahl .	»	»	—	—	—	—	—	—	—	0,40
11	Stahlguss . .	»	»	—	—	—	—	—	—	—	0,55
12	Stahleisen . .	Gerlafingen . .	v. R.	4,20	5,20	1,21	0,005	0,033	—	—	0,22
13	Stahl 8 N ₂ C ₂ .	Schweden . . .	»	0,41	0,40	0,28	0,021	0,010	0,77	1,91	0,25
14	» Ti ₃ W .	Tschechoslovakei	»	0,13	0,40	0,11	0,010	0,017	—	3,00	0,38
15	» 3 Ni ₃ .	Schweden . . .	»	0,10	0,31	0,06	0,012	0,020	—	3,09	0,70
16	» CNS . .	Tschechoslovakei	»	0,44	0,52	0,20	0,015	0,017	0,91	3,15	0,25
17	» S ₁₀ . .	Schweden . . .	»	0,49	0,30	0,19	0,025	0,015	—	—	0,40
18	» 1 Ni ₃₀ .	Gerlafingen . .	»	0,14	0,46	0,14	0,018	0,017	—	2,92	0,70
19	» 3 Ni ₃₀ .	»	»	0,32	0,74	0,29	0,020	0,012	—	3,11	0,31
20	» 1 Ni ₄₀ Cr ₁₀	»	»	0,15	0,38	0,09	0,010	0,013	0,96	3,96	0,26
21	» M ₄₀ . .	Deutschland . .	»	0,12	0,36	0,06	0,027	0,050	—	—	0,26
22	» C ₁ . .	Gerlafingen . .	»	0,19	0,56	0,17	0,025	0,020	—	—	0,63
23	» E _{60/70} .	»	»	0,45	0,70	0,18	0,036	0,028	—	—	0,17
24	Nabenstahl .	Deutschland . .	»	0,49	0,66	0,18	0,035	0,043	—	—	0,19
25	» E ₂	»	»	0,21	0,60	0,10	0,041	0,035	—	—	0,56
26	» E ₄₅	»	»	0,50	0,26	0,11	0,038	0,016	—	—	1,10

Wie unsere Tabelle zeigt, ist Jod in allen Eisen- und Stahlsorten vorhanden. Wir haben von neuem ein Beispiel für die ausserordentliche Verbreitung dieses ubiquitären Elementes.

Es lassen sich nach unsern Zahlen keine Beziehungen zwischen dem Jodgehalt der Eisensorten und irgend einem Nebenbestandteil feststellen. Wir glauben daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Jod sich nicht vorwiegend als Verbindung eines dieser Nebenbestandteile im Eisen vorfindet. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist anzunehmen, dass es in allererster Linie an Eisen gebunden und also wohl als Ferrojodid in der Metallschmelze verteilt ist.