

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Analysenmethode beschrieben, nach der sich die Chlorogensäure im Rohkaffee auf zweifache Weise, nämlich nach Isolierung über ihr Bleisalz auf polarimetrischem, wie auch auf titrimetrischem Wege — beides im selben Arbeitsgang — bestimmen läßt.

2. Es wurde gefunden, daß bei dem besprochenen Arbeitsgang andere als störend gefürchtete Stoffe nicht in Erscheinung treten.

3. An Chlorogensäure wurden in den untersuchten Rohkaffeeproben etwa 8—9% in der Trockenmasse gefunden.

25 Jahre „Eisenoxyd nach L. Brandt“.

Von

Dr.-Ing. Otto Goeke.

[Eingegangen am 22. August 1933].

In diesem Herbst sind 25 Jahre vergangen, seit von Dr. L. Brandt chemisch reines Eisenoxyd zur Titerstellung für die Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung empfohlen wurde. In der Nr. 69 der Chem. Ztg. vom 26. August 1908 erschien die erste Mitteilung, welcher in den folgenden Nummern noch drei Fortsetzungen folgten¹⁾. Da die genannte Titersubstanz inzwischen in Deutschland wie im Ausland eine große Verbreitung gefunden hat, so verlohnt es sich wohl, aus dem erwähnten Anlaß auf die Entwicklung des Präparates etwas näher einzugehen.

Der Verfasser der erwähnten Arbeit bezweckte damit, an die Stelle der bis dahin vorherrschenden empirischen Titerstellungsmethoden ein wissenschaftliches Verfahren mittels eines reinen Präparates von konstantem Wirkungswert zu setzen, welches am ehesten geeignet schien, eine Übereinstimmung der Titer bei den verschiedenen Laboratorien der Eisenwerke wie des Erzhandels zu verbürgen. In der eisenhüttenchemischen Praxis waren damals als Titersubstanzen hauptsächlich sogenannte Normalerze im Gebrauch, Erze, deren Eisengehalt von verschiedenen Laboratorien mit guter Übereinstimmung festgestellt war. Mochte man dazu auch möglichst gleichmäßig zusammengesetzte Erze wählen, so war die Gleichmäßigkeit einer größeren Vorratsmenge doch nicht über jeden Zweifel erhaben. Ferner wurde noch Blumendraht verwendet, dessen Eisengehalt ebenfalls erst genau ermittelt werden mußte, was am zuverlässigsten nach Abzug sämtlicher genau bestimmten Verunreinigungen aus der Differenz geschah, da bei direkter Gehaltsbestimmung einer fast 100%igen Substanz mit einem verhältnismäßig

¹⁾ Chem. Ztg. **32**, 812, 830, 840, 851 (1908); vergl. diese Ztschrift. **48**, 703 (1909).

hohen Fehlerspielraum zu rechnen gewesen wäre. Überdies war das indirekte Verfahren auch mit erheblichem Aufwand an Arbeit und Substanz verbunden, da auf ziemlich viele mögliche Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen war und die genaue Bestimmung der in sehr kleinen Mengen vorhandenen Stoffe große Einwägen erforderte, sodaß z. B. von einem Drahting von 100 g Gewicht nicht allzu viel für die Titerstellung übrig blieb, wenn man ihn doppelt von beiden Enden her analysierte. Ein erheblicher Faktor der Unsicherheit war ferner der selten fehlende Kupfergehalt, wie unten noch gezeigt werden wird.

Eine andere Titersubstanz, das Natriumoxalat nach Sørensen, kann zwar als chemisch reine Substanz gelten und liefert infolgedessen genaue Werte, ist jedoch nur in schwefelsaurer Lösung verwendbar und daher für die in salzsaurer Lösung erfolgende Erztitration nicht direkt maßgebend, da hier infolge einer Nebenwirkung des Permanganats auf die Salzsäure, welche durch entsprechende Zusätze zwar auf einen geringen Betrag zurückgedrängt, aber nicht völlig aufgehoben wird, ein kleiner Mehrverbrauch stattfindet, welcher je nach der persönlichen Arbeitsweise sogar individuell etwas schwankt und eine Titerstellung unter genau gleichen Bedingungen, also mit einem Eisenpräparat in salzsaurer Lösung nach vorheriger Reduktion, erforderlich macht. Das ebenfalls empfohlene Elektrolyteisen fiel nach eingehender Untersuchung von A. Skrabal¹⁾ zunächst kohlenstoffhaltig aus und war nur nach elektrolytischer Übertragung auf eine zweite Elektrode verwendbar; es mußte nach dieser langwierigen Darstellung direkt von der Platinelektrode in Schwefelsäure gelöst und titriert werden, eignete sich daher nicht zur regelmäßigen Kontrolle. Bei Verwendung von Salzsäure bekam die Lösung ferner leicht einen störenden Platingehalt.

Der erwähnte Mehrverbrauch bei Titration in salzsaurer Lösung wurde damals von dieser oder jener Seite noch bestritten, bei anderen Autoren bestanden Meinungsverschiedenheiten über seine Größe; die Arbeit von Brandt enthält daher eine experimentelle Prüfung dieser Frage durch eingehende Untersuchung der verschiedenen, für Titerzwecke vorgeschlagenen Präparate, meist Salzen der Oxalsäure, mit dem Ergebnis, daß auch das reinste und zuverlässigste dieser Präparate, das Natriumoxalat, für die salzsaure Lösung einen etwas zu hohen Titer ergibt, da der Mehrverbrauch bei der Titration in salzsaurer Lösung bestätigt werden mußte. Es war daher ein reines Präparat zu wählen, welches unter den gleichen Bedingungen wie die zu untersuchenden Erze, d. h. nach vorheriger Reduktion mit Zinnchlorür und Zerstörung des Zinnchlorürüberschusses durch Quecksilberchlorid mit Permanganat titriert werden konnte. Ferner mußte es ein Körper sein, der ohne besondere Schwierigkeiten,

¹⁾ Diese Ztschrift. 42, 395 (1903).

wie sie z. B. bei der reinen Oxalsäure bestehen, genau abgewogen werden kann. Die Wahl fiel auf Eisenoxyd, welches bei geeigneter Darstellung die erforderlichen Eigenschaften besitzt und für dessen völlige Reinigung das bekannte Ätherverfahren von J. W. Rothe¹⁾ nutzbar gemacht werden sollte, welches in stark salzsaurer Lösung eine glatte Trennung der Ferrisalze von den meisten Verunreinigungen durch Ausschüttelung mit Äther ermöglicht. Da einige wenige Metalle, wie Kupfer und Zinn ebenfalls in die ätherische Lösung gehen, mußte das Verfahren noch durch eine Reinigung mittels Schwefelwasserstoffs ergänzt werden. Die Äthermethode war schon einige Jahre vorher von H. Wdowiszewsky²⁾ zur Reinigung von Eisenlösungen behufs Herstellung von Titerpräparaten benutzt worden, Wdowiszewsky war jedoch auf halbem Wege stehen geblieben und hatte durch Fällen der Lösung mit Ammoniak und Trocknen des erhaltenen Niederschlages ein hydroxydhaltiges Präparat erhalten, dessen Wassergehalt vor jeder Titerstellung durch Glühen bestimmt werden sollte. Der Nachteil dieses Verfahrens lag nicht nur in seiner Umständlichkeit, wodurch an sich schon bei vermehrter Arbeit die Genauigkeit durch Einschaltung neuer Fehlerquellen vermindert wurde; als besonders störend wurde vielmehr die hygroskopische Beschaffenheit des noch wasserhaltigen Produktes empfunden, welche einer bequemen und genauen Einwage sehr im Wege stand. Die bekannte schlechte Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit des Eisenhydroxydniederschlags erschwerte außerdem die Darstellung einigermaßen größerer Mengen ungemein; das von Wdowiszewsky empfohlene Auswaschen durch bloßes Dekantieren barg die Gefahr der Verflüchtigung von Eisenchlorid aus der Glühprobe durch zurückgehaltenes Chlorammonium und demnach eines zu hohen Eisengehaltes in der zur Titration verwendeten Probe in sich. Es war daher unbedingt erforderlich, nicht nur den letzten Schritt zu tun und wasserfreies Oxyd darzustellen, sondern auch das Verfahren der Ammoniakfällung überhaupt zu verlassen, um auf anderem Wege die Herstellung größerer Mengen zu ermöglichen.

Zur Darstellung des Eisenoxyds nach Brandt konnte man nun beispielsweise von einem weichen Flußeisen oder von einem käuflichen Oxyd ausgehen. Die salzsaure Lösung des ersteren kann sogleich nach hinreichender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Das Filtrat wird eingedampft, mit Salpetersäure oxydiert, zur Trockne verdampft, wiederholt mit konz. Salzsäure abgeraucht und in stark salzsaurer Lösung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Extrakte werden nach völliger Entfernung des Äthers wieder gelöst, mit Salpetersäure wiederholt zur Trockne verdampft und bis zur Gewichts-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **40**, 809 (1901).

²⁾ Stahl u. Eisen **21**, 816 (1901); vergl. diese Ztschrft. **42**, 183 (1903).

konstanz geglüht. Neben diesem Nitratverfahren wurde in einer zweiten Abhandlung (1916¹⁾) ein Verfahren beschrieben, nach welchem das mit Äther extrahierte Eisen, das nach Entfernung der letzten Ätherreste bei erhöhter Temperatur bereits zur Hälfte in Ferrosalz übergegangen ist, durch Schwefeldioxyd völlig zu Ferrochlorid reduziert und sodann aus schwach salzsaurer Lösung als Ferroxalat gefällt und durch mäßiges Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt wird. In dieser neueren Abhandlung wurden auch zwei unbedeutende Mängel beseitigt, welche die erste Beschreibung noch enthielt: Brandt hatte nämlich, obwohl er selbst von weichem Eisen ausgegangen war, unvorsichtigerweise nebenbei bemerkt, man könne jede beliebige Eisensorte benutzen, da ja alle Verunreinigungen durch die angewendeten Reinigungsmethoden vollständig entfernt würden; die über die Ätherextraktion nach Rothe bereits vorliegenden eingehenden Untersuchungen schienen einen solchen Schluß zu rechtfertigen. Diese bezogen sich jedoch nur auf die metallischen Beimengungen; erst nachher wurde bekannt, daß Phosphorsäure teilweise in den Äther übergeht. Danach mußte als Ausgangsmaterial ein möglichst P-armes Eisen gewählt werden, was ja keinerlei Schwierigkeiten machte. Noch leichter war der andere Fehler zu beseitigen: Die anfangs zum Glühen empfohlene Platinschale kann, namentlich, wenn sie bereits etwas rauh ist, Spuren von Platin an das Eisenoxyd abgeben, die beim Titrieren störend wirken können. Nach Ersatz der Platinschale durch eine Quarzschale war auch diesem Übelstand abgeholfen. So konnte die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker²⁾ 1914 das Präparat nach eingehender Prüfung als z. Z. beste Titersubstanz für den genannten Spezialzweck erklären. Gleichzeitig wurde von dieser Kommission die fabrikmäßige Herstellung durch die Firma E. Merck, Darmstadt, veranlaßt, da Brandt in dieser Richtung keine Schritte unternommen, sondern in erster Linie an Selbstdarstellung des Präparates durch die analytischen Laboratorien gedacht hatte. Es bürgerte sich seitdem immer mehr ein und ist wohl jetzt in jedem deutschen Eisenhüttenlaboratorium anzutreffen; auch ins Ausland hat es seinen Weg gefunden. Neben der Verwendung zur Titerstellung wird es auch gern als Ausgangsmaterial für metallurgische Untersuchungen benutzt, wenn es darauf ankommt, gewisse Eigenschaften und Vorgänge an reinem Eisen zu studieren, welches durch Reduktion aus dem Oxyd zu gewinnen ist.

In neuerer Zeit hat sich noch eine andere Möglichkeit zur Darstellung reinen Eisenoxydes dadurch ergeben, daß das Eisencarbonyl leichter zugänglich geworden ist. Da diese flüchtige Eisenverbindung eine elegante Trennung des Eisens von allen Verunreinigungen ermöglicht — die

¹⁾ L. Brandt, Chem. Ztg. **40**, 605, 631 (1916).

²⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **26**, 512 (1913); **27**, 9 (1914). Chem. Ztg. **38**, 1006 (1914); vergl. diese Ztschrift. **53**, 447 (1914).

ebenfalls flüchtige Carbonylverbindungen bildenden Metalle Nickel und Kobalt lassen sich durch geeignete Auswahl leicht ausschalten oder durch Fraktionieren der Carbonylverbindungen trennen — so arbeitete Brandt auch auf dieser Grundlage ein Verfahren zur Darstellung von reinem, zur Titerstellung geeigneten Eisenoxyd aus, welches bisher nur durch die Auslegung der 1928 von der Vereinigte Stahlwerke A.-G. eingereichten Patentanmeldung V 24 522 IV b/12 n veröffentlicht wurde. Zwar war schon vorher durch Verbrennung des verdünnten Carbonyldampfes Eisenoxyd für Farbzwecke gewonnen worden, dies war jedoch wegen der auf diesem Wege entstehenden zu feinen Verteilung und der dadurch bedingten Hygroskopizität für Titerzwecke weniger geeignet als das nach Brandts Verfahren gewonnene Präparat, über welches noch an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll.

Die Arbeit von Brandt aus dem Jahre 1908 enthielt noch eine andere bemerkenswerte Mitteilung, es wurde darin erstmalig die „negative Wirkung des Kupfers“ bei der Eisentitration festgestellt¹⁾. Vorher hatten einige Autoren, namentlich bei Titerstellungen mit Blumendraht und dergl., den Kupfergehalt mit dem Betrage der äquivalenten Eisenmenge, d. h. mit $\frac{8}{9}$ seines Wertes, in Rechnung gestellt, im allgemeinen aber hatte man das in Eisenerzen häufig vorkommende Metall bisher bei der Eisenbestimmung meist unbeachtet gelassen, anscheinend ohne daß dadurch Fehler entstanden. Die analytische Praxis schien also für eine Wirkungslosigkeit des Kupfers zu sprechen, und dieses immerhin auffallende Ergebnis hatte auch die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einer kurz vorher erschienenen Arbeit bestätigt. Brandt hingegen stellte eine gewisse Unsicherheit fest; zwar fand er das Kupfer ebenfalls in der Mehrzahl der Fälle wirkungslos, in einigen Fällen aber zeigte sich merkwürdigerweise ein zu niedriges Resultat, während man eher ein zu hohes erwarten sollte. Denn das zunächst vorhandene Cuprisalz wird bei der Behandlung mit Zinnchlorür genau so zur Cuproverbindung reduziert wie das Ferri- zum Ferrosalz; das Cuprosalz wiederum kann ebenfalls durch Permanganat oxydiert werden und läßt daher zunächst einen Mehrverbrauch, also einen Fehler in positiver Richtung, erwarten; da es sich jedoch auch sehr leicht an der Luft oxydiert, so erscheint das Ausbleiben dieses Fehlers erklärlich. Daß aber auch ein Fehler in negativer Richtung entstehen kann, war eine neue und außerordentlich auffallende Erscheinung, die sich nur durch gewisse Wirkungen katalytischer Art, durch eine sogenannte „induzierte Reaktion“ erklären ließ, indem die sonst langsam verlaufende Reaktion Ferrosalz—Sauerstoff durch die Reaktion Cuprosalz—Sauerstoff beschleunigt wurde. Diese bis dahin unbekannte Wirkung des Kupfers wurde auch sogleich

¹⁾ a. a. O. S. 831; vergl. diese Ztschrift. 48, 704 (1909).

nach Erscheinen der Arbeit durch eine Zuschrift von K. Schröder¹⁾ bestätigt, welcher ähnliche Beobachtungen gemacht hatte. Im übrigen aber fanden sich nur vereinzelte Bestätigungen, die meisten Chemiker fanden das Kupfer wirkungslos. Unter zwei Kommissionen von sieben und elf Chemikern war aber doch in jedem Fall wenigstens ein Mitglied, dessen Beobachtungen für die neue Erscheinung sprachen. Brandt²⁾ brachte später noch einige Beispiele, wo er, allerdings bei der von ihm vervollkommeneten Bichromatmethode (Rotgrünmethode), Verlustwirkungen bis zu 1 *ccm* der benutzten Bichromatlösung üblicher Stärke erhalten hatte; bei Wiederholung der gleichen Versuche an einem anderen Ort war die Wirkung jedoch kaum halb so groß³⁾. Die Erscheinung blieb daher lange Zeit in Dunkel gehüllt, bis Brandt selbst 11 Jahre nach der ersten Veröffentlichung die Aufklärung brachte⁴⁾: Die Eisenbestimmung nach Kessler-Reinhardt wird in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, die verschiedenen Vorschriften geben 1–2½ *l* Wasser an, und zwar verwendet man Leitungswasser, welches wohl überall hierfür brauchbar ist. Brandt titrierte nun Eisenlösungen teils mit, teils ohne Kupferzusatz unter Anwendung sauerstoffgesättigten Wassers: Reine Eisenlösungen wurden dadurch nicht beeinflusst, das Eisenchlorür wird während der Reaktionsdauer von dem gelösten Sauerstoff nicht merklich angegriffen. Bei Gegenwart gewisser Kupfermengen entstanden jedoch Fehlbeträge bis zu etwa 3 *ccm* der üblichen Permanganatlösung. Dadurch erklärte sich mit einem Schlag die bisher so auffallende Unregelmäßigkeit der Erscheinung, da sie abhängig von der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs ist und daher an verschiedenen Orten in ungleichem Maß auftritt. Außerdem wird sie natürlich auch durch die angewendete Wassermenge beeinflusst, da diese nach den obigen Vorschriften so verschieden sein kann.

Der früher umstrittene, in der besprochenen Arbeit bestätigte Mehrverbrauch an Permanganat in salzsaurer Lösung war noch später Gegenstand einer Erörterung, als R. Schwarz und B. Rolles⁵⁾ im Kieselsäurehydrosol ein Mittel zur völligen Beseitigung dieses Mehrverbrauches gefunden zu haben glaubten. In mehreren Arbeiten konnte Brandt⁶⁾ die Irrtümlichkeit dieser Ansicht nachweisen und damit die völlige Wirkungslosigkeit des angegebenen Mittels dartun.

¹⁾ Chem. Ztg. **32**, 907 (1908) und Ztschrft. f. öffentl. Chem. **14**, 477 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 704 (1909).

²⁾ Diese Ztschrft. **53**, 12 (1914).

³⁾ Diese Ztschrft. **53**, 15 (1914).

⁴⁾ Chem. Ztg. **43**, 394 (1919); vergl. diese Ztschrft. **69**, 128 (1926).

⁵⁾ Chem. Ztg. **43**, 51, 499 (1919). Stahl u. Eisen **39**, 388 (1919). Chem. Ztg. **44**, 310 (1920); vergl. diese Ztschrft. **69**, 127 (1926).

⁶⁾ Chem. Ztg. **43**, 373, 394 (1919); **44**, 682 (1920). Diese Ztschrft. **62**, 417 (1923).