

Die Oxydation von Weinsäure mit Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd.

Von W. MEIGEN und I. SCHNERB¹⁾.

(Eingeg. 8./1. 1924).

a) Die maßanalytische Bestimmung von Weinsäure mit Kaliumpermanganat.

Das allgemein übliche Verfahren zur Bestimmung von Weinsäure und ihren Salzen ist die Ausfällung von Kaliumbitartrat nach Goldenberg²⁾ in alkoholischer Lösung und Titrieren des abgeschiedenen Weinstein mit Natronlauge. Wenn es sich um sehr kleine Mengen Weinsäure handelt, wird diese an sich sehr gute Methode unsicher. In diesem Fall erhält man, wie wir gefunden haben, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat genauere Werte. Die Reaktion ist bereits von Mestrezat³⁾ zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure benutzt worden. Er löst 0,1–0,15 g Weinsäure in 50 ccm Wasser, gibt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu und versetzt die zum Sieden erhitzte Lösung mit $\frac{1}{5}$ n-Kaliumpermanganat, bis sich braune Manganoxyde abscheiden, und sich die sonst klare Flüssigkeit violett färbt. Dann gibt er 20 ccm $\frac{1}{5}$ n-Oxalsäure hinzu und titriert deren Überschuß mit Permanganat zurück. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung



Ein kleiner Teil der gebildeten Ameisensäure wird weiter oxydiert. In alkalischer Lösung wird die Ameisensäure vollständig oxydiert.

Wir fanden, daß bei verdünnten Lösungen, wenn man nur genügend Schwefelsäure zusetzt, keine Abscheidung von Braunstein erfolgt, so daß sich der Zusatz von Oxalsäure und deren Rücktitration erübrigt. Im übrigen können wir die Angaben von Mestrezat³⁾ durchaus bestätigen. Wir lösten 0,1952 g reinsten Weinstein zu 100 ccm. Je 10 ccm dieser Lösung wurden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fast zum Sieden erhitzt und mit Kaliumpermanganat (n = 0,8374) titriert, bis eine schwache Rotfärbung auch nach längerem Kochen bestehen blieb. Im Durchschnitt wurden 7,68 ccm verbraucht entsprechend 0,2017 g Weinstein. Wir fanden also einen etwas zu hohen Wert. Wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugten, ist der relative Fehler immer der gleiche. Man erhält daher ganz genaue Werte, wenn man die Permanganatlösung anstatt gegen Oxalsäure gegen reinen Weinstein einstellt. Auf diese Weise erhält man auch bei Anwendung nur weniger Milligramme richtige Zahlen.

Zur Analyse von rohem Weinstein läßt sich die Permanganatmethode nicht ohne weiteres verwenden, weil man durch die darin enthaltenen organischen Stoffe viel zu hohe Werte erhält. Man scheidet am besten den Weinstein in der üblichen Weise nach Goldenberg ab. Anstatt mit Natronlauge titriert man diesen, namentlich bei kleinen Mengen, genauer mit Permanganat. Die geringen Mengen organischer Substanzen, die mit ausgefallen sind, lassen sich nach Ansäuern mit Schwefelsäure in der Kälte mit Permanganat oxydieren, wobei der Weinstein noch nicht angegriffen wird. Dieser wird dann in der Hitze titriert.

b) Die Oxydation von Weinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Nach Angaben von Fenton⁴⁾ wird Weinsäure bei Anwesenheit von Eisensalzen durch Wasserstoffsuperoxyd zu Dioxymaleinsäure oxydiert; zuweilen gehe die Oxydation bis zum Glykolaldehyd weiter. Wie wir beobachtet haben, ist es sehr leicht, Weinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd völlig zu oxydieren. Sie kann so in einfacher Weise aus Lösungen, in denen ihre Anwesenheit nicht erwünscht ist, entfernt werden. Erwärmt man Weinstein in saurer Lösung im Reagenzglas mit Wasserstoffsuperoxyd, so ist nichts zu bemerken. Gibt man aber nur ein paar Tropfen einer Eisensalzlösung hinzu, so tritt sogleich stürmische Gasentwicklung ein, die dann auch ohne weiteres Erwärmen fort dauert. Noch besser als Eisen wirken Kupfersalze, weniger gut Kobalt-, Nickel- und Bleiverbindungen, während Aluminium, Chrom, Zink, Magnesium, Kadmium, Mangan, Wismut, Quecksilber und Zinn ohne Einfluß sind.

Von dieser leichten Zerstörbarkeit der Weinsäure kann man sowohl in der qualitativen, wie in der quantitativen Analyse häufig Gebrauch machen. Weinsäure verhindert bekanntlich die Fällung vieler Hydroxyde und muß daher in der qualitativen Analyse vor

der Fällung der Ammoniak- oder Ammoniumsulfidgruppe entfernt werden. Nach der üblichen Vorschrift geschieht dies durch Glühen, wobei sich jedoch leicht schwerlösliche Oxyde bilden⁵⁾, die erst wieder mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden müssen. Viel bequemer verfährt man in folgender Weise: Man versetzt das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe, nachdem man den Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben hat, mit so viel Kupfersulfat, daß die Menge des Kupfers etwa $\frac{1}{20}$ der vorhandenen Weinsäure beträgt, gibt Wasserstoffsuperoxyd (6 %) zu und kocht 5–10 Minuten, wodurch die Weinsäure vollständig zerstört wird. Das zugesetzte Kupfer kann leicht durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt werden.

Die Nichtfällbarkeit der Hydroxyde bei Gegenwart von Weinsäure wird auch in der quantitativen Analyse bei manchen Trennungen benutzt. So kann man z. B. Eisen und Aluminium sehr leicht und genau nebeneinander bestimmen, indem man das Eisen nach Zusatz von Weinsäure mit Ammoniumsulfid fällt; im Filtrat muß die Weinsäure vor Fällung des Aluminiums erst zerstört werden. Hierbei werden verschiedene Wege empfohlen. Dittlich und Pohl⁶⁾ benutzen schwach angesäuerte Persulfatlösung; Wdowiszewski⁷⁾ ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Viel einfacher geschieht dies auch hier durch Erhitzen mit Kupfersulfat und Wasserstoffsuperoxyd. Nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff kann das Aluminium ohne weiteres mit Ammoniak gefällt werden.

Nimmt man an Stelle von Kupfersalz eine bekannte Menge Eisensalz (die Menge Eisen soll etwa $\frac{1}{15}$ der vorhandenen Weinsäure betragen), so kann man nach Zerstörung der Weinsäure auch Eisen und Aluminium zusammen ausfällen und von dem gewogenen Oxydgemisch die zugesetzte Menge Eisenoxyd abziehen.

Dieses Verfahren zur Entfernung der Weinsäure kann natürlich auch in allen anderen Fällen angewandt werden, wo es sich um die Trennung von Metallen handelt, deren Hydroxydfällung durch Weinsäure verhindert wird, während der andere Bestandteil in anderer Weise gefällt werden kann, wie z. B. bei der Trennung der seltenen Erden, des Zirkons oder Titans von Eisen, oder bei der Trennung von Molybdän und Wolfram nach Rose⁸⁾, bei der die Weinsäure nach Treadwell durch vielfaches Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure entfernt wird. Nachdem man das Molybdän bei Gegenwart von Weinsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt und abfiltriert hat, kocht man das Filtrat nach Zusatz einer Eisenlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und dampft die Lösung 2–3 mal mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad ab, wodurch sich die Wolframsäure quantitativ und rein abscheidet. [A. 2.]

Zur Temperaturabhängigkeit der Viscosität¹⁾.

Von Dr.-Ing. E. h. E. OELSCHLÄGER, Charlottenburg.

(Eingeg. 10./1. 1924)

Zu dem unter dieser Überschrift in dieser Zeitschrift 1924, Nr. 1, S. 8 erschienenen Aufsatz von Dr. König möchte ich mir einige Bemerkungen erlauben. Daß die Vogelschen Konstanten η_∞ und t_∞ keine physikalische Bedeutung haben, ist auch meine Ansicht, sie sind hier nur mathematische Größen. König bemängelt, daß bei Berechnung dieser Konstanten aus 3 Beobachtungen kleine Beobachtungsfehler den Wert der Konstanten in so hohem Maß beeinflussen. Demgegenüber ist zu bemerken, daß, umgekehrt, bei Berechnung der Zähigkeit aus diesen Konstanten für eine innerhalb der praktischen Grenzen liegende Temperatur selbst große Unsicherheit derselben nur geringen Einfluß auf das Ergebnis ausübt; d. h. die Fehler heben sich größtenteils auf.

Vogel schlägt vor, zur Kennzeichnung eines Öles den Temperaturkoeffizienten einzuführen, und gibt an, daß der Ausdruck $\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\eta^2}{(t-t_\infty)^2}$ dafür sich „außerordentlich einfach mit dem Rechenschieber“ berechnen lasse, bedenkt aber nicht, daß in diesem Ausdruck noch die Größe t_∞ steckt, deren Bestimmung, wie er selbst bemängelt, sehr umständliche Rechnung erfordert. Außerdem gibt diese Gleichung für den Temperaturkoeffizienten einen von der Temperatur abhängigen Wert, während doch ein Koeffizient eine konstante Größe sein sollte.

Die Herren Dr. König und Dr. Vogel scheinen den von mir

⁵⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 10. Aufl., S. 453.

⁶⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 43, 236 [1905].

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 268: Stahl u. Eisen 27, 781 [1907].

⁸⁾ Treadwell, Quantitative Analyse, 8. Aufl., S. 254.

¹⁾ Ich empfehle das Fremdwort „Viscosität“ auszumerken und dafür das deutsche Wort „Zähigkeit“ zu gebrauchen.

¹⁾ Dissertation Gießen 1923. In dieser finden sich alle näheren Angaben, die hier der Kürze wegen weggelassen wurden.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 37, 312 [1898] und 47, 57 [1908].

³⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 185.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1900, I, 187 und 1905, II, 456.

veröffentlichten Aufsatz über Zähigkeit von Ölen²⁾ nicht zu kennen. Dort ist gezeigt, daß, wie sich aus Versuchen an etwa 80 Ölen (meist Schmieröle und Transformatoröle) ergeben hat, der Logarithmus des Zähigkeitsfaktors (nach Ubbelohde) aufgetragen, über dem Logarithmus der Temperatur (oder Zähigkeitsfaktor über Temperatur in beiderseitig logarithmisch geteiltes Papier eingetragen) meist gerade Linien ergibt.

Diese geraden Linien streben, alle angenähert, einem Punkt zu, der bestimmt ist durch den Zähigkeitsfaktor : 1 und die Temperatur + 185°. Diese Geraden sind nur gültig innerhalb der Grenzen von +20° bis +100°. Andere als die oben erwähnten Öle liefern meist ebenfalls gerade Linien, die aber vielfach nicht auf die Temperatur von 185° zulaufen. Die Neigung dieser Geraden = $\tan \alpha = \frac{d(\log \eta)}{d(\log t)}$ ist ein Maß für den Temperaturkoeffizienten. So ergeben z. B. die üblichen Lagerschmieröle (Mineralöle) $\tan \alpha = 2$ bis 3, ein Voltöl 1,8, was die dem Voltöl nachgerühmte Eigenschaft der geringeren Abhängigkeit von der Temperatur bestätigt.

In meiner Abhandlung habe ich auch die Zähigkeit von Ölmischungen behandelt und damals (im Jahr 1918) schon festgestellt, daß die Zähigkeit von gleichzeitigen Mischungen gleich dem geometrischen Mittel der Einzelwerte ist³⁾. Ferner ist dort noch eine einfache Gleichung angegeben, zur Berechnung der Zähigkeit von Ölmischungen mit beliebigem Mischungsverhältnis.

Daß die Rechnung in Tabelle 4, Beispiel 2 von König für die Ölmischung eine Zähigkeit ergibt, die größer ist als die Einzelwerte, spricht nicht gerade für die Richtigkeit der Theorie. [A. 4.]

Silica Gel.

(Fingerg. 7./2. 1924.)

Das große Interesse, das meine Veröffentlichung über „Einige industrielle Anwendungen von Silica Gel“ in Heft 3 dieser Zeitschrift vom 17. Januar 1924 und in Heft 23 der „Brennstoff-Chemie“ vom 1. Dezember 1923, nach den vielen erhaltenen Zuschriften zu urteilen, gefunden hat, veranlaßt mich, den deutschen Chemikern auch die folgenden Mitteilungen des Präsidenten der Davison Chemical Co. in Baltimore, der Muttergesellschaft der Silica Gel Corp., aus seinem Bericht an die Aktionäre für das Jahr 1923 zugänglich zu machen:

„Wir haben im letzten Jahre endgültig festgestellt, daß Silica Gel als selektives Adsorbens in einer großen Anzahl von Fällen nach Gesetzen, die wir jetzt erkannt haben, wirkt. Wir wissen, daß es selektiv die schädlichen Schwefelverbindungen aus Ölen entfernt, daß es, das bisher mit großen Kosten verknüpfte Problem des Trocknens von Gebläsewind löst, und daß es selektiv Toluol und Benzol aus Koksofengasen und viele wertvolle Nebenprodukte, die jetzt in anderen industriellen Anlagen verlorengehen, gewinnt. Wir wissen, auch, was es auf vielen anderen industriellen Gebieten leistet, und wir haben allmählich die Gesetze und Möglichkeiten erkannt, unter denen seine Eigenschaften angewandt werden können, so daß wir es bei Silica Gel nicht mehr mit einem Geheimnis oder mit einem Versuch oder dem Traum eines Erfinders zu tun haben.“

Die von unserem technischen Stab in fünf Jahren intensiver Arbeit gefundenen Ergebnisse sind jetzt durch Versuche unabhängiger Wissenschaftler bestätigt worden, z. B. von Dr. F. G. Cottrell, dem Erfinder des Cottrell-Verfahrens (zum elektrischen Niederschlagen von Staub) und dem jetzigen Direktor des „Fixed Nitrogen Research“-Laboratoriums des Kriegsministeriums. Er erklärte vor einer Versammlung des „American Institute of Chemical Engineers“, daß die Versuche der Regierung über die Bindung von Stickstoff ihn davon überzeugt haben, daß Silica Gel eine Umwälzung auf diesem Gebiet hervorrufen wird.

Prof. W. D. Bancroft, Direktor der Abteilung für theoretische Chemie an der Cornell-Universität, hat in seinen öffentlichen Vorlesungen und in seinen Veröffentlichungen wiederholt betont, daß Silica Gel wichtige Anwendungen in der Katalyse organischer Verbindungen finden wird.

Prof. F. G. Donnan, der Nachfolger von Sir Wm. Ramsay, hat öffentlich erklärt, daß er Silica Gel und seine Entwicklung durch

uns für den wichtigsten chemischen Beitrag zur Industrie der letzten dreißig Jahre hält¹⁾.

Neben ihren verschiedenen Versuchslaboratorien errichtete The Silica Gel Corporation vor etwa zwei Jahren in Boston eine Versuchs-Öl-Raffinerie, deren Kinderkrankheiten vollkommen überwunden sind. Die neue Ölraffinerie, die von uns in Curtis Bay vor länger als einem Jahre fertiggestellt wurde, ist seitdem auf kaufmännischer Basis und mit Gewinn ohne jeden Anstand im Betrieb, und die hier und drüben jetzt im Bau befindlichen Anlagen sind nur Duplikate von größerer Leistung.

Die Nachfrage nach unserem Silica-Gel-Benzin, Schmieröl und Leuchtöl ist eine stetige, und unser größter Abnehmer ist die U.-S.-Regierung, für die wir ein in hohem Grade nicht korrosives Benzin für die Marineflugzeuge raffinieren.

Während des letzten Jahres hat eine Anzahl von technischen und Laboratoriumsleitern der führenden Öl-, Benzol- und anderer Konzerne in den Vereinigten Staaten und England unsere Anlagen und Laboratorien besucht, und man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß praktisch jedes moderne industrielle chemische Laboratorium hierzulande und in England mit unseren Sachverständigen und ihrer Arbeit in Verbindung steht. Z. B. hat die Royal Dutch Shell-Gruppe nach mehr als einjährigem Studium mit uns einen Vertrag abgeschlossen für den Bau der ersten Anlage in New Orleans und einen Lizenzvertrag für die ganze Erde. Eine ähnliche längere Untersuchung der Vacuum Oil Co. ergab einen Vertrag für den sofortigen Bau einer Anlage für 5000 Faß täglich in ihrem Paulsboro-Werk und einen Lizenzvertrag für alle ihre anderen Betriebe hier und drüben. Die British Benzol Association, zu deren Mitgliedern 90 % der englischen Benzolerzeuger gehören, sandte eine besondere Kommission von drei Sachverständigen herüber, um die Wiedergewinnung von Gasen in unserer Versuchsanlage in Sparrows Point zu studieren, mit dem Ergebnis, daß sie das Verfahren für die Gewinnung von Benzol von ihren Koksöfen und Gasanstalten erworben hat. Drei Anlagen werden sofort gebaut, und wir errichten ebenfalls Ölraffinerien für die Medway Oil Storage & Refining Co. Ltd., und in Indien für die British Burmah Petroleum Co. Ltd. Mit anderen fremden Ölgesellschaften unterhandeln wir, und fast alle großen Ölfirmen der Vereinigten Staaten lassen Versuche mit ihren Ölen in unserer Anlage in Curtis Bay machen.

Der National Zinc-Separating Co. in Wisconsin haben wir die Kontaktmasse für ihre Schwefelsäure-Anlage geliefert, welche ein vollständiger Erfolg ist. Auch eine Anzahl von Sauerstoff-Entwässerungsanlagen, die vollkommen arbeiten, haben wir errichtet. Von unseren Versuchen auf anderen Verwendungsgebieten erwähnen wir noch die folgenden:

Es ist bekannt, daß bei niedriger Temperatur getrocknete Früchte ihren Geschmack und ihr Aroma besser behalten, als die nach den jetzigen Methoden getrockneten. Das Trocknen der Luft mit Silica Gel erlaubt, Früchte bei niedrigeren Temperaturen und mit geringeren Kosten als bisher zu trocknen, außerdem bessere getrocknete Früchte herzustellen. Die Besitzer der großen Obstfarmen und ihre Vereinigungen interessieren sich daher lebhaft für das Verfahren. Auf anderen Gebieten, wie z. B. in der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Erzeugung von Celluloid, rauchlosem Pulver, Kunstleder, Films usw. sind schon sehr befriedigende Versuche ausgeführt worden, sowohl in unseren als auch in den Laboratorien der Interessenten.

Unser technischer Stab hat die folgende Liste von Anwendungsmöglichkeiten von Silica Gel aufgestellt, die nach seinen Versuchen wirtschaftliche Vorteile bieten:

1. Für die Gewinnung und Reinigung von Gasen.

Gewinnung von Benzin, Benzol usw. in der Gummifabrikation, von Alkohol in der Herstellung von künstlichem Leder, von

¹⁾ Weitere Veröffentlichungen über Silica Gel finden sich in „Chemical and Metallurgical Engineering“ Band 28, Nr. 18, S. 805; im „Journal of Industrial and Engineering Chemistry“ Band 15, Nr. 11, S. 1073; in „A Laboratory Manual on Colloidal Chemistry“ von H. N. Holmes; in „Die Kapillarchemie“ (1922) von H. Freundlich; in Aufsätzen von Milligan, Chappel und Reif im „Journal of Physical Chemistry“ (1924); in „Catalysis in Organic Chemistry“ von Sabatier, übersetzt von E. E. Reid; im „Journal of the American Chemical Society“, Band 46, S. 64; im Journal of Ind. and Eng. Chem. 1922: „Studies in the dehydration of air“ von R. E. Wilson; im Journal of the Am. Chem. Soc. 1919: „Adsorption of sulphur dioxide by Silica Gel“; in derselben Zeitschrift 1921: „Adsorption of Ammonia by Silica Gel“; ebenda 1920: „Heat of wetting of Silica Gel“; in „Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers“ May 1923: „Capillary Theory of Adsorption“; im „Journal Am. Chem. Soc.“ 1921: „Organogels of Silicic Acid“; im „Journal of Physical Chemistry“ 1921: „Study of the System Ammonia-Water“.

²⁾ Ztschr. d. Ver. deutscher Ing. 1918, Seite 422.

³⁾ In der betreffenden Gleichung 10 des Herrn Dr. König fehlt der Faktor $1/2$.