

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. Hierfür 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.