

Über Bestimmung von Ameisensäure

von

Adolf Lieben,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1893.)

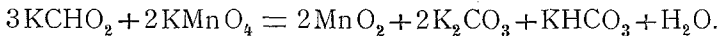
Die stark reducirenden Eigenschaften der Ameisensäure legen den Gedanken nahe, diese Säure mit Hilfe von Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. In der That hat, wie ich allerdings erst lang nach Abschluss meiner Versuche entdeckte, schon Peán de Saint-Gilles in seiner Abhandlung über die oxydirenden Wirkungen des Permanganates¹ darauf hingewiesen, dass sich auf dieses Verhalten eine Bestimmung der Ameisensäure gründen lässt. Sein Verfahren ist jedoch in der Ausführung etwas verschieden von dem meinigen, da er zwar auch (sowie ich) die Ameisensäure in alkalischer Lösung oxydirt, aber dann den Versuch in saurer Lösung zu Ende führt, während ich die ganze Bestimmung in alkalischer Lösung durchführe, was vielleicht mit Rücksicht auf mancherlei Anwendungen, die mein Verfahren auch in anderen Fällen finden könnte, von einigem Interesse ist.

Schon meine ersten Versuche zeigten mir, dass sich mit Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens, d. h. in saurerer Lösung, die Bestimmung der Ameisensäure nicht wohl durchführen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Einwirkung nur sehr langsam; beim Erhitzen tritt Verlust an Ameisensäure ein, und wollte man sich davor durch Anwendung eines Rückflusskühlers schützen, so würde der zur Verwendung kommende Kork neue Fehler verursachen. Aber selbst abgesehen von diesen Übelständen lässt sich die Methode deshalb

¹ Ann. de Chim. et de Phys. (3), 55, p. 374 (1859).

nicht gebrauchen, weil unter allen Umständen, selbst bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses von Schwefelsäure, die Abscheidung von Braunstein sich nicht vermeiden lässt.

Es wurde nun versucht, die volumetrische Bestimmung der Ameisensäure mittelst Permanganat ohne Zusatz von Schwefelsäure, vielmehr bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium, durchzuführen, wobei man erwarten konnte, dass die Reaction im Sinne der Gleichung verläuft:



Die Erfahrung hat diese Erwartung bestätigt und gezeigt, dass sich auf diese Weise eine sehr befriedigende Bestimmung der Ameisensäure erreichen lässt.

Zu den folgenden sieben Versuchen wurden je 10 cm^3 einer verdünnten Ameisensäurelösung, die nach alkalimetrischer Titration 0.0607 g Ameisensäure enthielten, verwendet:

1. Mit wenig mehr Natriumcarbonat als zur Neutralisation der Säure erforderlich, versetzt und die Titration mit Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 40.99 cm^3 .

2. Ebenso durchgeführt. Verbraucht 41.15 cm^3 .

3. Die Titration mit Permanganat unter Erwärmen im Wasserbade durchgeführt, sonst wie vorstehend verfahren. Verbraucht 41.25 cm^3 .

4. Mit circa doppelt so viel Natriumcarbonat wie in Versuch 1 versetzt und die Titration mit Permanganat bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41.17 cm^3 .

5. Mit circa dreimal so viel Natriumcarbonat als in 1 versetzt und die Titration mit Permanganat unter zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade durchgeführt. Verbraucht 41.24 cm^3 .

6. Mit circa fünfmal so viel Natriumcarbonat versetzt als in Versuch 1 und die Titration mit Permanganat bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41.1 cm^3 .

7. Mit erheblichem (nicht gemessenen) Überschuss von Natriumcarbonat versetzt und die Chamäleonitration bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41.35 cm^3 .

100 cm^3 der angewandten Permanganatlösung oxydiren 0.594823 g als Ferrosalz dargebotenes Eisen zu Ferrisalz, daher

im Sinne der oben gegebenen Gleichung 0.146545 g Ameisensäure zu Kohlensäure. Aus den angeführten sieben Versuchen berechnen sich danach folgende Werthe für den Ameisensäuregehalt von 10 cm^3 der angewandten Lösung:

1. 0.060069 g Ameisensäure.
2. 0.060303 »
3. 0.060450 »
4. 0.060333 »
5. 0.060435 »
6. 0.06023 »
7. 0.060596 »

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, recht befriedigend überein.

Ein kleiner Übelstand der Methode liegt darin, dass, namentlich beim Arbeiten in der Kälte, der Braunsteinniederschlag sich nicht rasch absetzt, wodurch die Beurtheilung, ob die überstehende Flüssigkeit gefärbt ist, erschwert wird; doch kann durch Erwärmung im Wasserbade diesem Übelstande begegnet und eine erhebliche Zeitersparniss erzielt werden, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung (siehe Versuch 3 und 5) dadurch leidet.

Die durch das zugesetzte Permanganat hervorgerufene Färbung der Flüssigkeit verschwindet, besonders gegen Ende der Titration, nicht alsogleich; daher muss abgewartet werden, ob die Rosafärbung der Flüssigkeit durch längere Zeit sich erhält. Bei den bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuchen habe ich meistens das mit einer Glasplatte bedeckte Becherglas zur Controle über Nacht stehen lassen und gefunden, dass, wenn die Titration beendet war, die Färbung sich behauptete. Wendet man Erwärmung an, so genügt natürlich viel kürzere Zeit, um aus der Persistenz der Färbung auf Beendigung der Titration zu schliessen.

Aus den angeführten Versuchen lässt sich ferner entnehmen, dass ein Zusatz von mehr oder weniger Natriumcarbonat zum ameisen-sauren Salz für die Bestimmung der Ameisensäure ohne Bedeutung ist.

Zur Controle der angewandten Ameisensäure wurde durch Digestion mit Calciumcarbonat ein Calciumsalz dargestellt und

dessen Metallgehalt bestimmt. $0\cdot3922\text{ g}$ im Toluolbade getrocknetes Calciumsalz lieferten $0\cdot4091\text{ g}$ CaSO_4 , enthalten daher $30\cdot67\%$ Calcium. Der theoretische Calciumgehalt von ameisen-saurem Calcium beträgt $30\cdot77\%$.

Die vorstehend beschriebenen Versuche, welche zeigen, dass sich Ameisensäure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumcarbonat sehr gut mittelst Kaliumpermanganat titrieren lässt, sind bereits im Jahre 1891 ausgeführt worden. Seitdem habe ich oft Gelegenheit gehabt, diese Methode anzuwenden und mich von ihrer Brauchbarkeit und Verlässlichkeit zu überzeugen. Einige Versuche mögen als weitere Belege hier Platz finden.

8. 6 cm^3 einer Ameisensäurelösung, welche nach alkalimetrischer Titration $0\cdot1817\text{ g}$ Ameisensäure enthielten, erforderten nach Übersättigung mit Soda $125\cdot18\text{ cm}^3$ Kaliumpermanganatlösung (die Titration in der Wärme ausgeführt), woraus sich ein Gehalt von $0\cdot1834\text{ g}$ Ameisensäure berechnet.

9. $0\cdot0997\text{ g}$ im Toluolbade getrocknetes ameisen-saures Baryum in Wasser gelöst, mit überschüssiger Soda versetzt, erforderten bei der in der Wärme ausgeführten Chamäleon-titration $27\cdot5\text{ cm}^3$ Kaliumpermanganatlösung, entsprechend $0\cdot0403\text{ g}$ Ameisensäure, während sich theoretisch $0\cdot04037\text{ g}$ Ameisensäure berechnen.

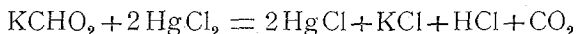
10. $0\cdot2672\text{ g}$ im Toluolbade getrocknetes ameisen-saures Baryum in Wasser gelöst und mit überschüssiger Soda versetzt erforderten bei der unter Erwärmen ausgeführten Chamäleon-titration $73\cdot95\text{ cm}^3$, entsprechend $0\cdot10837\text{ g}$ Ameisensäure, während sich theoretisch $0\cdot1082\text{ g}$ Ameisensäure berechnen. (Der Baryumgehalt desselben Präparates war zu $60\cdot37\%$ gefunden worden, während die Theorie $60\cdot39\%$ Baryum verlangt; das Präparat war also reines ameisen-saures Baryum.)

An Genauigkeit dürfte die beschriebene Methode wohl die bisher zur Bestimmung der Ameisensäure von verschiedenen Forschern angewandten Methoden übertreffen. Dagegen ist ihre Anwendbarkeit durch den Umstand beschränkt, dass sie die Abwesenheit anderer durch Permanganat oxydirbarer Substanzen voraussetzt. In dieser Beziehung schien mir die von Scala¹

¹ Gazzetta chim. ital., XX, p. 393 (1890).

zur Bestimmung der Ameisensäure vorgeschlagene Methode, die auf die Reduction des Mercurichlorids zu Mercurochlorid gegründet ist, wesentliche Vorzüge zu besitzen, da nicht viele Substanzen diese Reaction mit Ameisensäure gemein haben. Die ersten Versuche, die ich zur Prüfung dieser Methode ausführte, lieferten jedoch ein recht unbefriedigendes Ergebniss, und ich wurde dadurch genöthigt, eine längere Reihe von Versuchen anzustellen, um die Bedingungen, von denen das Gelingen der Bestimmung abhängt, und den Grad der dabei erreichbaren Genauigkeit zu ermitteln.

I. 10 *cm*³ einer wässrigen Lösung von reiner Ameisensäure wurden mit gestellter Kalilauge unter Anwendung von Lakmuspapier genau austitriert, woraus sich der Gehalt an Ameisensäure = 0·3029 *g* ergab. Eben diese genau neutralisirte Lösung wurde nun nach Scala's Angaben mit Quecksilberchlorid im Überschuss versetzt, zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und der entstandene Calomelniederschlag auf bei 100° getrocknetem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen = 1·9509 *g*. Daraus berechnen sich im Sinne der Gleichung:



0·19034 *g* Ameisensäure, d. i. nicht viel mehr als die Hälfte der factisch vorhandenen Menge.

Es stellte sich nun heraus, dass die Reaction nicht beendet war, denn als das Filtrat vom Calomelniederschlage weiter im Wasserbade unter neuerlichem Zusatz von Mercurichlorid erhitzt wurde, entstand abermals ein Niederschlag, der nach sechsständiger Digestion abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde. Dieser zweite Niederschlag wog 0·3842 *g*.

Das Filtrat vom zweiten Niederschlage lieferte bei weiterem zehnstündigen Erhitzen im Wasserbade einen dritten Niederschlag = 0·1118 *g* HgCl. Auch damit war die Reaction noch nicht zu Ende geführt, denn das Filtrat unter Zusatz von Mercurichlorid durch weitere 12 Stunden im Wasserbade erhitzt gab noch immer einen, wenn auch geringen, Niederschlag, der nicht gewogen wurde. Das Gewicht der successive erhaltenen drei Calomelniederschläge zusammen betrug 2·4469 *g*,

entsprechend 0·23874 g Ameisensäure, während 0·3029 g gefunden werden sollte.

Dieser Versuch hat gezeigt, dass wenigstens unter den obwaltenden Umständen die Reaction zwischen Ameisensäure und Mercurichlorid sich nur äusserst langsam vollständig vollzieht und legt auch die Vermuthung nahe, dass ein Verlust an Ameisensäure leicht eintreten kann. Denn da in der Reaction Salzsäure gebildet wird, so dürfte Ameisensäure frei werden und während der langen Digestion in der Wärme mit den Wasserdämpfen weggehen. In den folgenden zwei Versuchen bemühte ich mich daher, diese Fehlerquelle, das einemal durch Zusatz von Kaliumbutyrat, das anderemal durch Verwendung eines zugeschmolzenen Rohres zu beseitigen.

II. 10 *cm*³ der obigen Ameisensäurelösung (enthaltend 0·3029 g Ameisensäure) wurden genau neutralisirt, mit etwas buttersaurem Kalium und überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt und durch sieben Stunden im Wasserbade erhitzt. Da aus einem Gemenge von ameisen-saurem und buttersaurem Salz auf Zusatz einer kleinen Menge Mineralsäure beim Erhitzen erfahrungsmässig Buttersäure abdestillirt, so konnte man erwarten, durch diese Versuchsanordnung einen Verlust an Ameisensäure hintanzuhalten. Der in diesem Falle erhaltene Niederschlag von Mercurchlorid bei 100° getrocknet wog 2·3261 g. Das Filtrat von diesem Niederschlag, unter Zusatz von Mercurichlorid durch weitere 11 Stunden im Wasserbade digerirt, lieferte einen zweiten Niederschlag von 0·0682 g HgCl. Das Filtrat vom zweiten Niederschlage gab bei 12stündigem Erhitzen im Wasserbade abermals einen kleinen Niederschlag, der aber nicht gewogen wurde.

Wie man sieht, hat dieser II. Versuch so ziemlich die gleichen Resultate wie der I. Versuch, d. h. zu wenig Ameisensäure, ergeben.

III. Eine Ameisensäurelösung, die 0·168 g Ameisensäure enthielt, wurde genau neutralisirt und mit etwas mehr Mercurichlorid, als theoretisch erforderlich ist, in ein Glasrohr eingeschlossen, darauf durch 20 Stunden auf 102° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der darin entstandene Niederschlag von Mercurchlorid auf ein gewogenes Filter gebracht,

bei 100° getrocknet und gewogen = 1·558 g HgCl. Das Filtrat wurde noch weiter durch 26 Stunden im Wasserbad erhitzt, gab aber nur mehr Spuren eines Niederschlages.

Obleich also in diesem Versuch auf eine höhere Temperatur als sonst erhitzt wurde und jede Möglichkeit eines Verlustes an Ameisensäure ausgeschlossen ist, hat doch die Bestimmung noch um circa 10% zu wenig gegeben, denn 1·558 g HgCl entspricht 0·152 g Ameisensäure (statt 0·168 g).

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, zu ermitteln, ob der Gang der Reaction, respective die Vollständigkeit, mit der sie sich vollzieht, und die Zeit, die dafür erforderlich ist, von dem Mengenverhältnisse des Mercurichlorids zur Ameisensäure erheblich beeinflusst wird. Theoretisch sind im Sinne der oben für die Reaction aufgestellten Gleichung 11·8 Theile Mercurichlorid für 1 Theil Ameisensäure erforderlich.

IV. Eine Lösung, die 0·3009 g Ameisensäure laut alkalimetrischer Bestimmung enthielt, wurde, nach genauer Neutralisation, mit einer Lösung von 4 g Mercurichlorid (d. i. um ein Siebentel mehr als die theoretische Menge) versetzt und durch vier Stunden im Wasserbade erhitzt. Der getrocknete Niederschlag von Mercurchlorid wog 2·3839 g. Ohne Zweifel hätte das Filtrat bei fortgesetzter Digestion noch einen zweiten Niederschlag geliefert, doch wurde der Versuch nicht fortgesetzt, da er offenbar zu ähnlichen Ergebnissen wie die Versuche I und II geführt, d. h. zu wenig Ameisensäure ergeben hätte.

V. 0·3013 g Ameisensäure in wässriger Lösung wurden mit titrirter Lauge genau neutralisirt und mit einer Lösung von 12 g Mercurichlorid (circa das 3 $\frac{1}{3}$ -fache der theoretischen Menge) durch vier Stunden im Wasserbade erhitzt. Der abfiltrirte getrocknete Niederschlag von Mercurchlorid wog 2·8926 g. Das Filtrat davon lieferte bei weiterer 12stündiger Digestion im Wasserbade einen zweiten Niederschlag, der 0·1302 g wog. Die beiden Niederschläge zusammen wiegen also 3·0228 g, entsprechend 0·2949 g Ameisensäure (statt 0·3013 g). Diesmal wurden also, offenbar in Folge des angewandten grossen Überschusses von Mercurichlorid, 97·87%₀

der Ameisensäure gefunden, somit ein wenigstens annähernd richtiges Resultat erreicht.

VI. 0·3013 g Ameisensäure in wässriger Lösung wurden mit titrirter Lauge genau neutralisirt und mit einer Lösung von 20 g Mercurichlorid (circa das 5·6fache der theoretisch erforderlichen Menge) durch $4\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Der abfiltrirte, bei 100° getrocknete Niederschlag wog 3·0796 g. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde noch durch weitere 24 Stunden im Wasserbade erhitzt und lieferte einen zweiten Niederschlag, der 0·0446 g wog. Das Filtrat davon gab bei weiterem Erhitzen nur mehr Spuren eines Niederschlages. Die beiden Niederschläge zusammen, d. i. 3·1242 g Mercurchlorid, entsprechen 0·3048 g Ameisensäure (statt 0·3013 g). Es wurden also 101·16⁰/₀ gefunden.

Aus den dargelegten Versuchen, von denen bloß die zwei letzten zu brauchbaren Resultaten geführt haben, ergibt sich, dass die Menge des zugesetzten Mercurichlorids von sehr wesentlichem Einfluss ist und dass Scala's Methode nur dann eine richtige Bestimmung der Ameisensäure ermöglicht, wenn ein sehr beträchtlicher Überschuss von Mercurichlorid zugesetzt wird. Wohl hat Scala selbst angegeben, dass man der neutralisirten Ameisensäure einen Überschuss von Mercurichlorid zusetzen soll (wie dies auch in sämtlichen vorstehenden Versuchen geschehen ist), aber er hat nicht hervorgehoben, dass dieser Überschuss ungewöhnlich gross sein muss und dass von der Grösse dieses Überschusses das Gelingen der Ameisensäurebestimmung abhängt. Nach den gemachten Erfahrungen muss der Zusatz an Mercurichlorid dem Gewichte nach ungefähr das 50fache der Ameisensäure oder mindestens das vierfache der theoretisch erforderlichen Menge betragen. Es wird ferner zu empfehlen sein, nicht bloß zwei Stunden, wie Scala vorschreibt, sondern etwa sechs bis acht Stunden im Wasserbade zu erhitzen, ehe man den entstandenen Niederschlag von Mercurchlorid abfiltrirt. Auch dann noch darf man nicht verabsäumen, das Filtrat durch längere Zeit im Wasserbade weiter zu erhitzen, um sich zu überzeugen, ob die Reaction zu Ende gekommen ist. Eine blosse Trübung braucht man nicht zu beachten, da ja 1 cg

Mercurochlorid nur circa 1 *mg* Ameisensäure entspricht; entsteht aber nachträglich ein erheblicher Niederschlag, so muss er natürlich berücksichtigt werden.

Dass Scala diese für das Gelingen seines Verfahrens wesentlichen Bedingungen übersehen und trotzdem zu richtigen Resultaten gelangen konnte, dürfte wohl damit zusammenhängen, dass er mit sehr kleinen Mengen Ameisensäure gearbeitet hat und daher wahrscheinlich grosse Überschüsse von Mercurichlorid verwenden mochte, ohne sich der massgebenden Bedeutung dieses Umstandes bewusst zu werden.

Zum Schluss ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn J. Kreidl, der mich bei der Ausführung der Versuche zur Controlle des Scala'schen Verfahrens in wirksamer Weise unterstützt hat, meinen besten Dank auszusprechen.