

## Über Milchsäure

von

Ferdinand Ulzer und Heinrich Seidel.

Aus dem Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1897.)

Bei dem Versuche, den Gehalt einer indirect von der Firma Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogenen Milchsäure an Milchsäure ( $\alpha$ -Oxypropionsäure) auf titrimetrischem Wege unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zu ermitteln, zeigte sich, dass der Ätzkaliverbrauch bei Titration einer gewogenen Menge der in Wasser gelösten Substanz in der Kälte im Mittel aus zwei Bestimmungen nur einem Milchsäuregehalte von  $74.05\%$  entsprach. Nach einem zweiten Versuche, bei welchem eine gewogene Menge derselben Milchsäure in wässriger Lösung erst mit einem Überschusse titrirter Kalilauge einige Zeit lang gekocht, und dann der Ätzkaliüberschuss mit titrirter Salzsäure rücktitriert wurde, ergab sich im Mittel aus zwei Bestimmungen auffallender Weise der Milchsäuregehalt zu  $89.50\%$ , also weitaus höher, als bei directer Titration in der Kälte.

Um den richtigen Milchsäuregehalt der Probe zu erfahren, wurde eine gewichtsanalytische Bestimmung der Milchsäure nach dem Verfahren von R. Palm<sup>1</sup> versucht.

Nach dem erwähnten Verfahren soll die Milchsäure mit Bleiessig und alkoholischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf einem bei  $100^\circ$  C. getrockneten, gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, bei  $100^\circ$  C. getrocknet und als  $3 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  gewogen werden.

<sup>1</sup> G. Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1891, siehe auch Fres. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1888, XVII, 323.

Wir erhielten nach dieser Methode trotz genauer Einhaltung der Vorschrift derart widersprechende Resultate, dass das Palm'sche Verfahren unseres Erachtens nach als unbrauchbar zu bezeichnen ist.

Nachdem eine Anzahl von Versuchen, andere unlösliche Lactate von constanter Zusammensetzung zu erhalten, fehlgeschlugen, wurde die Milchsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ähnlich dem Benedikt-Zsigmondy'schen Verfahren der Glycerinbestimmung<sup>1</sup> oxydirt, und die bei der Oxydation resultirende Oxalsäure einerseits als Calciumoxalat, andererseits durch Titration mit Permanganatlösung quantitativ bestimmt, und nach der folgenden Vorschrift gearbeitet:

Circa 1 g Milchsäure wird in 100 *cm*<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit einer 3 g festes Ätzkali enthaltenden, concentrirten, wässerigen Lösung versetzt, und eine fünfprocentige Lösung von Kaliumpermanganat unter fortwährendem Durchschütteln zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr eine grüne, sondern eine blauschwarze Färbung annimmt, welche nicht mehr verschwindet.

Hierauf wird zum Kochen erhitzt, wobei die blauschwarze Färbung erhalten bleiben muss, und Ausfällung von Manganhyperoxyd eintritt. Nachdem man die Flüssigkeit abkühlen gelassen hat, wird so lange eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure<sup>2</sup> zugesetzt, bis die über dem Niederschlage von Manganhyperoxyd stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und dann noch einmal aufgeköcht.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit siedendem Wasser gewaschen. Im Filtrate wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure mit einer Lösung von Calciumacetat gefällt, und der Niederschlag nach dem Glühen mit titrirter Salzsäure abtitrirt.

---

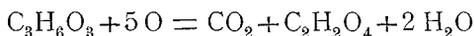
<sup>1</sup> Chem. Zeitung, 9, 975.

<sup>2</sup> Es sei bemerkt, dass die Flüssigkeit durch den Zusatz der schwefeligen Säure nicht sauer werden darf, und dass bei Benützung von schwefeliger Säure als Reductionsmittel für den Permanganatüberschuss bei einer gewichtsanalytischen Bestimmung der Oxalsäure durch Glühen des Kalksalzes leicht etwas zu hohe Resultate erhalten werden, weil der Niederschlag von Calciumoxalat oft Calciumsulfat enthält.

Anstatt die Oxalsäure in schwach essigsaurer Lösung mit einer Lösung von Calciumacetat oder Chlorcalcium auszufällen, kann man dieselbe auch nach starkem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit titrierter Kaliumpermanganatlösung abtitrieren.

Dieses Verfahren hat sich als einfacher und zweckentsprechender wie das Fällungsverfahren erwiesen und sehr gut untereinander übereinstimmende Resultate ergeben.

Die erst erwähnte reine Milchsäure ergab nach der vorstehend beschriebenen Methode analysirt im Mittel aus drei auf 0·3 Procente übereinstimmenden Bestimmungen eine Oxalsäuremenge, welche der Oxydationsgleichung:



entsprechend einem Milchsäuregehalte der Probe von 90·13%<sub>0</sub> gleichkommt.

Dieses Resultat stimmt aber mit der titrimetrischen Bestimmung der Milchsäure nach Art der Ermittlung der »Verseifungszahl« (d. h. durch Kochen mit einem Ätzkaliüberschuss und Rücktitrieren des Überschusses) recht gut überein.

Die eben angeführten Resultate lassen sich jedoch mit dem Eingangs erwähnten, durch directe Titration mit Ätzkali in der Kälte erhaltenen Resultate von 74·05%<sub>0</sub> Milchsäure nur dadurch in Einklang bringen, dass ein Theil der Milchsäure in der vorliegenden Probe in Form von lactonartigen Anhydriden zugegen ist, eine Annahme, welche durch die Constitution der Milchsäure und durch die Eigenschaften derselben leicht erklärlich ist.

Eine technische, braun gefärbte Probe von Milchsäure, welche für Färbereizwecke Verwendung fand, ergab bei directer Titration mit Ätzkali in der Kälte im Mittel aus drei Bestimmungen einen Milchsäuregehalt von 48·98%<sub>0</sub>, während sich der Gehalt an Milchsäure bei Titration nach Art der Bestimmung der »Verseifungszahl« zu 80·29%<sub>0</sub> und derjenige nach der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat zu 81·33%<sub>0</sub> ergab.

Das bei der technischen Milchsäure nach der Oxydationsmethode erhaltene, etwas höhere Resultat lässt sich durch die Gegenwart von Verunreinigungen, welche bei der Oxydation

gleichfalls eine ganz geringe Menge Oxalsäure lieferten, erklären.

Es sei noch erwähnt, dass die Titration dieser Probe mit Ätzkali nach Art der Bestimmung der »Verseifungszahl« nur sehr schwer und in sehr verdünnter Lösung bei Benützung von Phenolphthaleïn als Indicator ausgeführt werden konnte, da sich die Lösung braun färbte. Etwas geeigneter erwies sich Alkaliblau als Indicator.

Die nach der Oxydationsmethode erhaltenen Resultate sind immerhin so gut übereinstimmend, dass das Verfahren als geeignet zur Bestimmung von Milchsäure und ihren Anhydriden in Handelsproben bezeichnet werden kann, falls neben diesen Körpern nicht Substanzen zugegen sind, welche bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gleichfalls Oxalsäure liefern.

Mit der weiteren Untersuchung der technischen Milchsäure sind wir noch beschäftigt.

---