



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

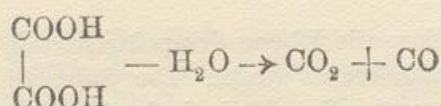
Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

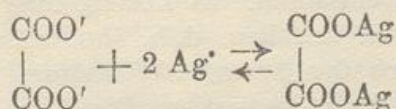
Leipzig [u.a.], 1948

Weinsäuren

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)



3. Silbernitrat fällt weißes käsiges Silberoxalat:



fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

4. Bariumchlorid fällt weißes Bariumoxalat, löslich in viel Oxalsäure und Essigsäure beim Kochen.

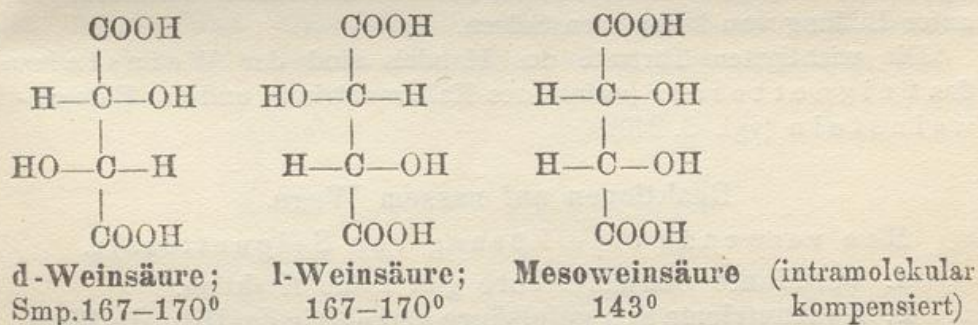
5. Calciumchlorid fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineralsauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten¹⁾ am schwersten löslich.

6. Bleisalze fallen weißes Bleioxalat, löslich in Salpetersäure.

Verhalten der Oxalate in der Hitze.

Alle Oxalate werden beim Glühen unter geringer Verkohlung zersetzt. Die Oxalate der Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlenoxyd Karbonat, ebenso das Bariumoxalat. Die der edlen Metalle sowie die des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers etc. hinterlassen Metall, die übrigen Metalloxyd.

Weinsäuren.



r-Weinsäure oder Traubensäure.

Smp. 204°

Die d- und l-Weinsäuren sind chemisch und auch in fast allen physikalischen Eigenschaften identisch. Optisch unterscheiden sie

¹⁾ Ausgenommen die der seltenen Erden, die in verdünnter Mineralsäure sehr schwer löslich sind.

sich dadurch, daß diese die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, jene gleich stark nach rechts dreht. Die Salze dieser beiden Säuren sind enantiomorph und zeigen gleiche Löslichkeit, während das Calciumsalz der Traubensäure schwerer löslich ist als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. In Lösung aber ist die Traubensäure in ihre Komponenten zerfallen, d. h. ihre wässrige Lösung verhält sich wie ein Gemisch der d- und l-Weinsäure. Für die im folgenden beschriebenen Reaktionen genügt es daher, die Reaktionen mit dem Tartration $[(\text{CHOH})_2(\text{COO})_2]''$ zu formulieren.

Vorkommen. Die d-Weinsäure ist in vielen Früchten teils als freie Säure, teils in Form von Salzen enthalten. So findet sich im Traubensaft das saure Kaliumsalz der d-Weinsäure (Weinstein). Die Traubensäure kommt zuweilen neben der Weinsäure im Traubensaft vor und kann aus den Weinsteinmutterlaugen gewonnen werden.

Die freie Weinsäure kristallisiert in klaren, monoklinen Prismen ohne Kristallwasser, während die Traubensäure aus Wasser mit 2 Mol Wasser kristallisiert zu $2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Für die beiden Dissoziationskonstanten der Weinsäure gibt C. Drucker¹⁾ die Werte $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 2.9 \cdot 10^{-5}$.

Die Weinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser (100 Teile Wasser lösen bei 15° 132 Teile Weinsäure) und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Salze nennt man Tartrate.

Löslichkeitsverhältnisse. Die neutralen Alkalitartrate sind sehr leicht löslich in Wasser, ebenso das saure Natriumtartrat; sehr schwer lösen sich das saure Kalium- und das Ammoniumsalz.

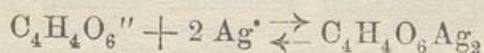
Die übrigen Tartrate sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber alle mehr oder weniger leicht in neutralen Alkalitartratlösungen unter Bildung von komplexen Salzen.

Die wichtigsten Tartrate des Handels sind der Weinstein, das Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und der Brechweinstein (vgl. S. 249).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Seignettesalz.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.
2. Konzentrierte Schwefelsäure verkohlt in der Hitze die Weinsäure oder irgend ein Tartrat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.
3. Silbernitrat erzeugt in einer Lösung von freier Weinsäure keine Fällung, in Lösungen neutraler Tartrate aber sofort eine weiße, käsige Fällung von Silbertartrat:



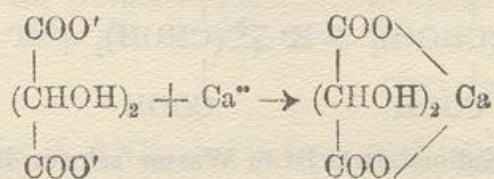
¹⁾ Chem. Ztg. 44, 624 (1920).

leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak und im Überschuß des Alkalitartrats. Durch Erwärmen der ammoniakalischen Silberlösungen scheidet sich metallisches Silber ab. Diese zur Erkennung der Weinsäure sehr wichtige Reaktion führt man in folgender Weise aus.

Man versetzt die reine Tartratlösung so lange mit Silbernitrat, bis keine weitere Fällung entsteht, fügt dann sehr verdünntes Ammoniak tropfenweise hinzu, bis der Niederschlag sich eben löst, stellt hierauf das Reagenzglas mit der Lösung in Wasser von 60 bis 70°, worauf in spätestens 15—20 Minuten sich das Silber in Form eines prächtig glänzenden Spiegels an der Reagenzglaswandung absetzt. Diese sehr empfindliche Reaktion läßt sich bei Gegenwart anderer Säuren nicht ohne weiteres mit Sicherheit ausführen. In diesem Falle scheidet man zunächst die Weinsäure als saures, weinsaures Kalium ab, indem man die die Säuren enthaltende, möglichst konzentrierte Lösung mit fester Pottasche (K_2CO_3) bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wodurch die Weinsäure in leicht lösliches, neutrales, weinsaures Kalium verwandelt wird. Säuert man diese Lösung mit Eisessig sorgfältig an, so scheidet sich, bei Anwesenheit größerer Weinsäuremengen,¹⁾ sofort das saure, weinsaure Kalium ab, das abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in möglichst verdünnter Natronlauge gelöst wird. Man erhält so eine Lösung, die leicht auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak den Silberspiegel gibt.

4. Calcium- und Bariumchlorid. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von neutralem, weinsaurem Alkali bei Abwesenheit von Ammonsalzen, Chlorcalcium tropfenweise zu, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich wieder löst.

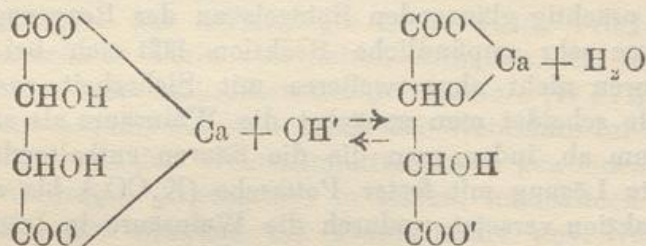
Erst nachdem genügend Chlorcalcium zur völligen Zersetzung des Alkalitartrats hinzugefügt worden, entsteht eine bleibende flockige, bald kristallinisch werdende Fällung von neutralem Calciumtartrat:



In nicht konzentrierter Lösung entsteht auf Zusatz von Calciumchlorid oft im Anfange keine Fällung, nach längerem Stehen aber

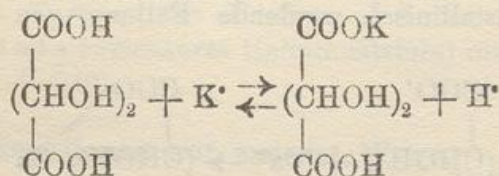
¹⁾ Entsteht auf Zusatz von Eisessig keine Fällung, so fügt man etwas Alkohol hinzu, wobei der Niederschlag sofort entsteht. Derselbe wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und erst dann in verdünnter Natronlauge gelöst und wie oben behandelt. Entfernt man den Alkohol nicht, so kann unter Umständen, ohne Anwesenheit von Weinsäure, ein Silberspiegel entstehen.

oder rascher durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe, scheidet sich der Niederschlag kristallinisch ab $\cdot C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$. Das Calciumtartrat ist sehr schwer löslich in Wasser: 100 Teile Wasser von $15^\circ C$ lösen 0.0159 Teile des kristallinischen Salzes und 100 Teile siedenden Wassers lösen 0.0285 Teile des Salzes. In Essigsäure ist der Niederschlag löslich (Unterschied von Calciumoxalat), aber auch in mäßig konzentrierter kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge (1 : 5), unter Bildung eines komplexen Salzes¹⁾, etwa in folgendem Sinn:



Durch Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat in Form eines voluminösen, gelatinösen Niederschlages aus, der beim Erkalten wieder in Lösung geht. Anwesenheit von Chlorammonium verzögert die Bildung des Calciumtartrats, verhindert sie aber nicht: nach längerem Stehen scheidet sich der Niederschlag schwer kristallinisch ab (Unterschied von Citronensäure).

5. Kaliumsalze²⁾ erzeugen in neutralen Lösungen von Alkalitartraten keine Fällung; säuert man die Lösung mit Essigsäure an, wodurch die Weinsäure größtenteils in Freiheit gesetzt wird (optimale Acidität $p_H = 3.4$ bis 3.6), so scheidet sich entweder sofort oder nach einigem Stehen, je nach der Konzentration der Lösung, kristallinisches, saures Kaliumtartrat aus:



Das saure Kaliumtartrat ist in Wasser schwer löslich (100 Teile Wasser lösen 0.45 Teile Salz), ebenso in Essigsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und Alkalikarbonaten.

¹⁾ Man führt diese Reaktion wie folgt aus: Man versetzt ca. $\frac{1}{2}$ ccm nicht zu verdünnte Seignettesalzlösung tropfenweise mit CaCl_2 , bis eine deutliche bleibende Fällung entsteht. Jetzt gießt man tropfenweise konzentrierte Kali- oder Natronlauge hinzu und schüttelt, wobei der Niederschlag sich leicht löst. Verdünnt man nun mit ca. 15 ccm Wasser und kocht, so scheidet sich das amorphe Salz sofort aus.

²⁾ Vgl. Seite 368.

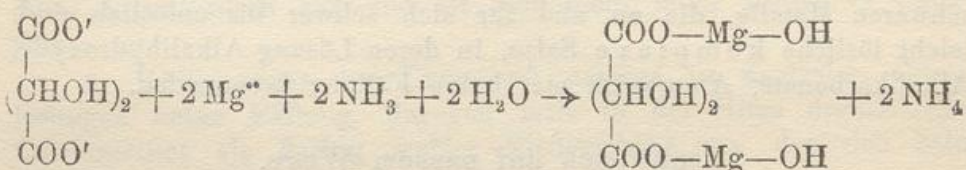
Versetzt man eine konzentrierte Lösung von freier Weinsäure mit Chlorkalium, so entsteht, trotz der Anwesenheit der gebildeten freien Salzsäure, eine Fällung von Weinstein; aus verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Natriumacetat (S. 59).

Bemerkung. Bei Gegenwart von viel Borsäure wird die Fällung des sauren Kaliumtartrats sehr verzögert, wenn nicht gänzlich verhindert. In diesem Fall verfährt man zum Nachweis der Weinsäure wie folgt. Man versetzt die möglichst konzentrierte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Calciumchloridlösung im Überschuß und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstab. Ist viel Weinsäure zugegen, so entsteht bald eine kristallinische Fällung; ist nur wenig Weinsäure anwesend, so entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 Stunden). Zur Identifizierung der Weinsäure filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn 2–3mal mit verdünntem Alkohol und behandelt ihn dann mit frisch bereiteter Kalilauge (1 : 5) in der Kälte und filtriert. Durch Kochen des Filtrats scheidet sich das Calciumtartrat amorph aus.

Eine zweite sichere Methode zur Identifizierung der Weinsäure in dem Calciumniederschlag ist die folgende von R. Fresenius angegebene. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in ein Reagenzglas, fügt ein Kristall Silbernitrat hinzu, dann einige Tropfen Ammoniak und erhitzt durch Einstellen in heißes Wasser. Bei Anwesenheit von Weinsäure bildet sich am Boden des Reagenzglases ein deutlicher Silberspiegel.

6. Bleiacetat erzeugt in neutraler Lösung eine weiße, flockige Fällung von Bleitartrat, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

7. Magnesiamixtur. Versetzt man nach I. v. Ferentzy¹⁾ eine konzentrierte Weinsäurelösung mit einem Überschuß von Magnesiamixtur, dann mit 10 ccm starkem Ammoniak und hierauf mit einem gleichen Volum Alkohol, schüttelt und läßt 12 Stunden stehen, so scheidet sich die Weinsäure quantitativ als basisches, kristallinisches Magnesiumtartrat ab, das in 50%igem Alkohol ganz unlöslich ist:



(Unterschied von Apfelsäure und Bernsteinsäure).

Verreibt man den mit 50%igem Alkohol gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Silbernitratlösung im Reagenzglas mit einem Glasstab, fügt dann Ammoniak in geringem Überschuß hinzu und erwärmt auf ca. 60° im Wasserbade, so entsteht ein Silberspiegel.

¹⁾ Ch. Ztg. (1907), S. 1118.

Reaktionen auf trockenem Wege

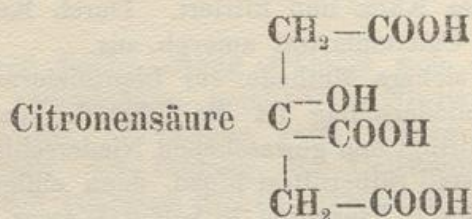
Erhitzt man die freie Weinsäure auf 170°C , so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen (brenzlichen) Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

Die Alkalitartrate zersetzen sich ebenfalls beim Glühen unter Hinterlassung von Kohle und Alkalikarbonat. Der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren auf.

Das Ammontartrat hinterläßt nur Kohle; der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren nicht auf.

Die Tartrate der Erdalkalien hinterlassen neben Kohle Karbonat, bei stärkerem Glühen Oxyd.

Die Tartrate derjenigen Metalle, deren Oxyde durch Kohle zu Metall reduziert werden, hinterlassen Metall (Ag — Pb — Fe — Ni — Co — etc.).



Die Citronensäure findet sich in dem Saft vieler Früchte. Sie ist eine dreibasische Säure, die in großen rhombischen Prismen mit 1 Molekül Wasser kristallisiert. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Die Dissoziationskonstanten für die drei Stufen betragen nach J. M. Kolthoff:

$$K_1 = 8.2 \cdot 10^{-4}; K_2 = 5 \cdot 10^{-5}; K_3 = 1.8 \cdot 10^{-6}$$

Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Citrate der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und bilden mit den Citraten der schweren Metalle, die an und für sich schwer bis unlöslich sind, leicht lösliche komplexe Salze, in deren Lösung Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate, Ammoniak etc. keine Fällung hervorrufen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet eine Lösung von Kaliumcitrat.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird zunächst, wie bei den meisten α -Oxysäuren, Ameisensäure abgespalten, die dann in CO und H_2O zerfällt; daneben wird Acetondikarbonsäure gebildet, die CO_2 und Aceton abspaltet: