



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Zweites Kapitel. Reduktionsmittel.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

von letzterem 100 g an, löst beide in Wasser und setzt dann eine Lösung von 23,5 g kristallisiertem Kupfersulfat hinzu, worauf das Ganze auf 1 Liter verdünnt wird.

§ 208. Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel.

Bleisuperoxyd, ein Apparat zur Entwicklung von schwefliger Säure, eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Kugelrohr (wie zu § 203, Fig. 805.)

Wohlgetrocknetes Bleisuperoxyd giebt, wenn es mit trockener schwefliger Säure zusammentrifft, die Hälfte seines Sauerstoffs ab; dieser oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure, welche sich mit dem reduzierten Bleioxyd verbindet. Um dieses Verhalten zu zeigen, bedient man sich eines Apparats, der gerade so zusammengestellt ist, wie der, welcher zur Oxydation von Ammoniak durch feste Chromsäure benutzt wurde (Fig. 805, S. 664); doch muß das Trockenrohr mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt sein, wofür man auch eine Schwefelsäure-Trockenflasche anwenden kann. In das Kugelrohr wirft man zuerst ein kleines Stückchen Bimsstein, um die Eintrittsöffnung der engen Glasröhre locker zu verschließen, und schüttet das trockene Bleisuperoxyd locker ein. Sobald im Kolben die Entwicklung der schwefligen Säure (aus Kupferschnitteln und konzentrierter Schwefelsäure) begonnen hat, erhitzt sich das Bleisuperoxyd beträchtlich und geht schliesslich unter Erglühen in weißes schwefelsaures Blei über.

ZWEITES KAPITEL.

Reduktionsmittel.

Wie höhere Oxyde unter Abgabe eines Teils ihres Sauerstoffs oxydierend auf niedere Oxyde oder Elemente einwirken können, so lassen sich auch Elemente (Metalle) und niedere Oxyde zur Reduktion von höheren Oxyden (oder Haloiden) benutzen, wobei jene dann eine Oxydation erleiden: sie verhalten sich als Reduktionsmittel.

I. Partielle Reduktion durch Metalle.

§ 209. Reduktion von Ferrisalzen durch Eisen, Kupfer oder Zink.

Eisenchlorid, Ammoniak, Salzsäure, Eisendraht in Stücken oder Eisenpulver, Kupferpulver, Zinkspäne oder Zinkpulver, mehrere Kolben von 200—500 ccm Inhalt.

a) Reduktion von Eisenchlorid. 100 ccm Eisenchloridlösung werden in einem Kolben mit etwas Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volum Salzsäure versetzt. Hierauf schüttet man Eisendrahtstücke oder Eisenpulver (welches energischer wirkt) hinein und erwärmt das Gefäß gelinde. Die Reduktion geht unter Wasserstoffentbindung von statten. Nach Beendigung der Gasentwicklung verschließt man den Kolben mit einem Stöpsel und läßt die Flüssigkeit erkalten. Die intensiv rotgelbe Farbe des Eisenchlorids ist in die blafsgrüne des Eisenchlorürs übergegangen. Das zugesetzte Eisen hat sich also zum Teil auf Kosten der freien Säure (Wasserstoffentwicklung), zum anderen Teil auf Kosten des Eisenchlorids, dem ein Teil seines Chlors entzogen worden ist, zu Eisenchlorür gelöst. Die Reduktion ist, wenn eine hinreichende Menge Eisen vorhanden war, eine vollständige.

In einen zweiten Kolben bringt man abermals 100 ccm Eisenchloridlösung, vermischt dieselbe mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt Zinkspäne oder Zinkstaub zu. Der Prozeß verläuft in ähnlicher Weise, und das Resultat ist auch hier eine Lösung von Eisenchlorür, welche selbstverständlich zugleich Zinkchlorid enthält.

Das Eisenchlorid wird auch durch pulverförmiges Kupfer reduziert, welches man durch galvanische Reduktion eines Kupferoxydsalzes (§ 174, S. 604) erhält. Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Eisenchlorid mit Salzsäure und schüttet kleine Mengen Kupferpulver ein, so löst sich letzteres rasch auf und verschwindet, solange überschüssiges Eisenchlorid vorhanden ist, wobei die dunkelgelbe Farbe des letzteren mehr und mehr in Grün übergeht. Die Flüssigkeit enthält dann Eisenchlorür und Kupferchlorid.

b) Reduktion von Ferrisulfat. Um dieses zu bereiten fällt man in einem Kolben 100 ccm Eisenchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak, läßt absetzen, dekantiert durch Auswaschen, wobei man den Kolben schräg stellt (S. 161, Fig. 211), und löst den braunen Niederschlag durch Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Eine gleiche Menge von Eisenchlorid behandelt man in einem zweiten Kolben in ganz gleicher Weise. Die eine Lösung wird hierauf mit Eisendrahtstücken oder Eisen-

pulver, die andere mit Zinkspänen oder Zinkpulver versetzt. Auch hier findet in beiden Fällen vollständige Reduktion zu Ferrosulfat statt, dessen Lösung nach dem Klären der Flüssigkeit blafsblaugrün erscheint.

§ 210. Farbenreaktionen der Ferro- und Ferrisalze.

Eisenchlorid, Ferrosulfat, gelbes Blutlaugensalz, Rhodankalium, übermangansaures Kalium.

Die durch die letztgenannten drei Salze bewirkten Farbenreaktionen werden zur Unterscheidung von Ferro- und Ferrisalzen benutzt. Ferrosalze geben mit gelbem Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag, erleiden mit Rhodankalium keine Färbung und verändern die rote Farbe des Kaliumpermanganats nicht.

Ferrisalze dagegen geben mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, mit Rhodankalium eine rote Färbung und bringen die violettrote Farbe des Permanganats zum Verschwinden.

a) Ferrosalze. Einige Krystalle von reinem Ferrosulfat werden in destilliertem Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und die Lösung in drei Probiertgläschen verteilt. Die erste Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Blutlaugensalz. War sie frei von jeder Spur Ferrosalz, so ist ihr Niederschlag rein weifs, verändert aber beim Stehen (durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft) rasch seine Farbe durch hellblau in dunkelblau. In der Regel aber wird der Niederschlag gleich blafsblau gefärbt erscheinen, weil die Eisenvitriollösung selbst Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich gleich von vornherein eine gewisse Menge von Ferrisulfat bildet. Will man diese Störung vermeiden, so mufs man den Versuch in ähnlicher Weise ausführen, wie die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Kali (siehe § 157, S. 563), nur wird man hier statt der Kalilösung, wie sich von selbst versteht, Wasser anzuwenden haben, welches mit einigen Tropfen gelben Blutlaugensalzes versetzt ist.

In das zweite Glas bringt man einige Tropfen Rhodankalium und beobachtet auch hier, wenn die Lösung frei von jeder Spur Ferrisalz war, keine Farbenänderung. Es sind also hier dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beachten, wie beim Blutlaugensalz.

Die Lösung im dritten Probiertglas wird mit einigen Tropfen Permanganat versetzt, dessen Farbe sofort verschwindet infolge der Reduktion zu Manganosalz. Die Entfärbung dauert, wenn man neue Mengen des Reagens zusetzt, so lange fort, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt ist, dann erst hört die Reduktion des Permanganats auf, und die Farbe desselben bleibt bestehen.

b) Ferrisalze. Eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid oder Ferrisulfat (aus Eisenchlorid in der unter § 209 b) beschriebenen Weise

dargestellt) wird mit Salzsäure, bezw. Schwefelsäure versetzt und wiederum in drei Teile geteilt. Die erste Lösung bekommt einen Zusatz von gelbem Blutlaugensalz und giebt einen tiefblauen Niederschlag. Die zweite wird mit einigen Tropfen Rhodankalium versetzt und färbt sich dunkelrot. Die dritte endlich verändert die Farbe des Kaliumpermanganats nicht, wird also gleich durch den ersten Tropfen blaßrotviolett gefärbt.

§ 211. Reduktion von Chromchlorid durch Zink.

Krystallisiertes grünes Chromchlorid; granuliertes Zink.

Krystallisiertes Chromchlorid ($\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$), welches keine freie Säure enthält, wird in der drei- bis fünffachen Menge Wasser gelöst* und die Lösung in eine Flasche gebracht, welche fast ganz mit granuliertem Zink gefüllt ist. Die Flasche muß von der Lösung ganz angefüllt sein. Man verschließt sie dann mit einem Korke, durch welchen eine gebogene Glasröhre geführt ist, die man unter eine in Wasser umgekehrte Glasröhre bringt. Es tritt eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach einigen Stunden nachläßt. Die undurchsichtige grüne Lösung wird bläulichgrün und zuletzt hellblau und durchsichtig; sie enthält jetzt Chromchlorür, welches sich an der Luft rasch oxydiert (LÖWEL**). Der Versuch ist umständlich und giebt nach meinen Erfahrungen ein sehr zweifelhaftes Resultat.

§ 212. Reduktion von Cuprisalzen durch Kupfer.

Kupferspäne, Schwefelsäure, Ammoniakflüssigkeit, ein flacher Napf, ein Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, eine Krystallisationsschale.

Kupfer absorbiert in Berührung mit Luft und Ammoniakflüssigkeit rasch Sauerstoff und verwandelt sich in eine Lösung von Kupferoxydammoniak (siehe § 53, S. 395). Man bereitet dieselbe, indem man in einem flachen Napf Kupferspäne mit Ammoniakflüssigkeit übergießt und einige Zeit an der Luft stehen läßt (Fig. 811). Man kann aber auch eine Kupfervitriollösung mit so viel Ammoniak versetzen, daß sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst (§ 157, S. 566). Die tiefblaue Lösung wird in einen Kolben gebracht, den man zuvor ganz mit Kupferspänen vollgestopft hat. Wird dieser davon nicht völlig gefüllt,

* Das pfirsichblütrote, sublimierte, wasserfreie Chromchlorid ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird aber leicht löslich, wenn es eine Spur Chromchlorür enthält. Man rühre das Chlorid mit Wasser an, erwärme bis nahe zum Sieden und setze eine kleine Messerspitze Zinkstaub zu, worauf sich in einem Moment die ganze Salzmenge unter Grünfärbung der Flüssigkeit löst.

** *Annales de Chimie et de Physique* [3], Bd. 40, S. 42. — *Chem. Centr.-Blatt* 1854, S. 263.

so gießt man bis an den Rand destilliertes Wasser nach, verstößelt, schüttelt um und stellt ihn verkehrt in eine Krystallisationsschale mit Wasser, damit jeder etwaige Luftzutritt durch den Stöpsel verhütet wird (Fig. 812). So vorbereitet, bleibt der Apparat einige Stunden stehen, bis sich die blaue Flüssigkeit ganz entfärbt hat. Sie ist jetzt eine Auflösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Das metallische Kupfer hat sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit auf Kosten des Kupferoxyds oxydiert, welches seinerseits zu Kupferoxydul reduziert worden ist. Wird die Lösung mit der Luft in Berührung gebracht, so nimmt sie rasch Sauerstoff auf und färbt sich wieder blau, was man dadurch zeigt, daß man sie aus einiger Höhe in eine flache Schale gießt.

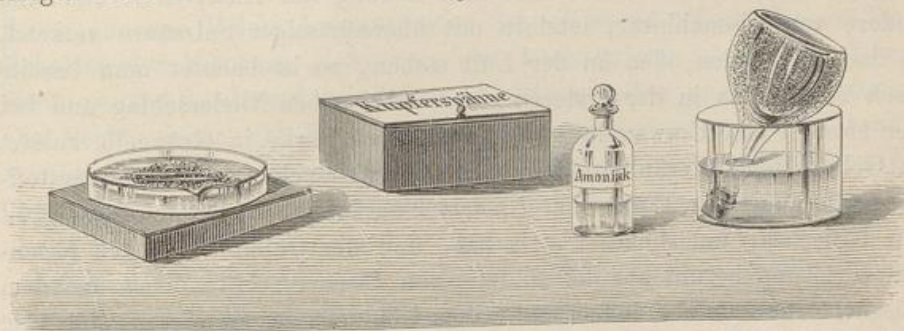


Fig. 811. Darstellung von Kupferoxydammoniak.

Fig. 812. Reduktion von Kupferlösung durch Kupfer.

§ 213. Reduktion von Uranchlorid durch Kupfer oder Zinn.

Uranoxyd, Kupferdrehspäne, Zinnfolie, Salzsäure.

Gelbes Uranoxyd wird mit überschüssiger Salzsäure übergossen, worin es sich bald zu einer schön gelben Flüssigkeit (Uranchlorid) löst. Man teilt dieselbe in zwei Teile, bringt in den einen Kupferdrehspäne und in den anderen Zinnfolie (setzt auch zur Beschleunigung der Reaktion einige Tropfen Platinchlorid zu). Schon nach kurzer Zeit wird die gelbe Lösung grünlich und nimmt zuletzt eine sattgrüne Färbung an. Sie enthält jetzt Uranchlorür und daneben Zinnchlorür, bzw. Kupferchlorür, welche alle drei gelöst sind. Das Kupferchlorür oder wenigstens der größere Teil desselben läßt sich abscheiden, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Die weißlichen Krystalle sind in Wasser und Salzsäure schwer löslich; trennt man sie durch Dekantieren und übergießt sie mit konzentrierter Salzsäure, so lösen sie sich wieder auf.

II. Partielle Reduktion durch niedere Oxyde und Chloride.

§ 214. Ferrosalze und Eisenchlorür als Reduktionsmittel.

Ferrosulfat, übermangansaures Kalium, Salpetersäure, salpetersaures Kalium.

Die Eisenoxydulsalze, sowie das Eisenchlorür können wegen der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aufnehmen, um sich in Ferrisalze, bezw. Eisenchlorid zu verwandeln, als Reduktionsmittel für verschiedene höhere Oxyde dienen, welche dadurch in niedere Oxyde umgewandelt werden. Läßt man eine Lösung von Eisenvitriol und eine andere von Eisenchlorür, letztere mit überschüssiger Salzsäure versetzt, in flachen Schalen offen an der Luft stehen, so beobachtet man bereits nach 24 Stunden in der ersteren einen ockergelben Niederschlag und bei der zweiten eine Umwandlung der grasgrünen Farbe in Grüngelb, zuletzt in Gelb. Beide Veränderungen haben ihre Ursachen in der Sauerstoffabsorption aus der Luft. Der Niederschlag in der Eisenvitriollösung ist ein basisches, unlösliches Ferrisulfat, und die Gelbfärbung der Eisenchlorürlösung beruht auf der Bildung von Eisenchlorid, welches aus dem Eisenchlorür entsteht, indem unter dem Einflusse des Sauerstoffs die freie Salzsäure das Chlor liefert und Wasser gebildet wird.

a) Reduktion von Kaliumpermanganat. Man löse einige Kristalle des Salzes in etwa 100 ccm destilliertem Wasser, füge etwas Salz- oder Schwefelsäure hinzu und tröpfle unter Umrühren zu der mehr oder weniger stark violett gefärbten Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von Eisenvitriol. Die Farbe wird allmählich blässer und verschwindet zuletzt ganz, indem die freie Übermangansäure zu Manganoxydul reduziert wird, welches mit der überschüssigen Salz- oder Schwefelsäure ein kaum gefärbtes Mangansalz giebt.

Der Versuch kann auch in umgekehrter Weise ausgeführt werden, indem man die Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure ansäuert und die Permanganatlösung in einem dünnen Strahle zufließen läßt. Letztere wird so lange entfärbt, bis das Ferrosalz vollständig in Ferrisalz umgewandelt ist. Zu beiden Reaktionen läßt sich mit gleichem Erfolge statt des Eisenvitriols Eisenchlorür anwenden. (In dieser Weise wird die Chamäleonlösung zur Malsanalyse benutzt.)

b) Reduktion von Salpetersäure. Man bringe in einen Literkolben 100—200 ccm einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol, säure dieselbe stark mit Schwefelsäure an, erwärme auf einem Schutzblech über der Lampe bis nahe zum Sieden und setze allmählich konzentrierte Salpetersäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkel, und

nachdem sie eine gewisse Menge Säure aufgenommen hat, schwarz; auf weiteren Zusatz folgt dann unter starkem Aufschäumen eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung roter Dämpfe, während die schwarze Lösung die gelbe Farbe des Ferrisulfats annimmt. Während der ersten Phase der Reaktion ist die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert worden, welches, wie bekannt (§ 192), von der Eisensulfatlösung unter Schwarzfärbung derselben absorbiert wird und nach dem Entweichen mit dem Sauerstoff der Luft sofort Untersalpetersäure bildet.

Auf diesem Verhalten beruht eine Methode zur Auffindung der Salpetersäure. Man löse in einem Probierröhrchen einige Krystalle von salpetersaurem Kalium in wenig Wasser und versetze die Lösung mit ihrem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem völligen Erkalten der Mischung gieße man eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol vorsichtig darauf, so daß beide Flüssigkeiten ungemischt bleiben. Die Berührungsschicht färbt sich zuerst purpurfarben und dann braun; mischt man durch Umschütteln, so erscheint die ganze Flüssigkeit gefärbt, und zwar um so dunkler braun, je mehr Salpetersäure vorhanden ist.

§ 215. Kupferchlorür und Zinnchlorür als Reduktionsmittel.

Kupferchlorür, Zinnchlorür, reine Salzsäure, Kaliumpermanganat, Salpetersäure.

Eine Lösung von Kupferchlorür in überschüssiger Salzsäure verhält sich zu Übermangansäure und Salpetersäure ebenso wie eine Eisenvitriollösung, nur mit dem Unterschied, daß die Salpetersäure sogleich unter Entwicklung roter Dämpfe reduziert wird und nicht erst eine Schwarzfärbung der Flüssigkeit verursacht. Man verwendet zu diesen Reduktionen das krystallinische Kupferchlorür, welches bei der Reduktion von Uranchlorid durch metallisches Kupfer als Nebenprodukt erhalten wurde (§ 213).

Einige Gramm desselben werden mit so viel konzentrierter Salzsäure übergossen, daß sie sich eben darin lösen, die Lösung in zwei Probierröhrchen verteilt und in dem einen mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, in dem anderen mit Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Dieselben Versuche lassen sich mit demselben Erfolge unter Anwendung von Zinnchlorür, welches man in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, ausführen.

§ 216. Chromchlorür als Reduktionsmittel.

Eine nach § 211 bereitete Chromchlorürlösung wirkt, wie LÖWEL angiebt, energisch reduzierend; sie giebt mit einer Lösung von Queck-

silberchlorid einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, scheidet aus Kupfervitriollösung Kupferoxydul, aus einer grünen verdünnten Lösung von Kupferchlorid weisses krystallinisches Kupferchlorür und aus Zinnlösungen metallisches Zinn ab (LÖWEL*).

§ 217. Uranchlorür als Reduktionsmittel.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in Wasser oder von Eisenoxyd in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer grünen Lösung von Uranchlorür (nach § 213 bereitet), so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem die Ferrosalze zu Ferrisalzen reduziert und das Uranchlorür in gelbes Uranchlorid verwandelt wird. Hat man die Eisenlösung zuvor durch Zusatz von einigen Tropfen Rhodankalium rot gefärbt, so bleibt die Färbung so lange bestehen, bis alles Ferrisalz reduziert ist, dann verschwindet sie plötzlich und macht einer Gelbfärbung Platz.

§ 218. Schweflige Säure als Reduktionsmittel.

Schwefligsaures Natrium, Eisenchlorid, reine Schwefelsäure, übermangansaures Kalium.

Die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und schwefliger Säure ist bereits oben (S. 668) beschrieben. Man kann diesen Versuch auch in der Weise ausführen, daß man wie bei der Reduktion der Ferrisalze (ebendas.) das schwefligsaure Natrium in Wasser löst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und nun unter Umrühren einen dünnen Strahl von Permanganatlösung zufließen läßt, dessen Farbe so lange verschwindet, bis die Oxydation zu Schwefelsäure vollendet ist.

Daß auch Ferrilösungen durch die schweflige Säure reduziert werden, wird erkannt, wenn man etwas Eisenchlorid in einem Kölbchen in so viel Wasser löst, daß die Flüssigkeit nur blafs gelb gefärbt erscheint, und einige Tropfen Rhodankalium zusetzt, wodurch Rotfärbung eintritt. Erwärmt man nun die Flüssigkeit und setzt eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natrium in genügender Menge hinzu, so verschwindet die rote Farbe, ein Zeichen, daß das Ferrisalz vollständig zu Ferrosalz reduziert ist.

§ 219. Hydroschweflige Säure als Reduktionsmittel.

Ein Apparat zur Darstellung schwefliger Säure, Zinkspäne, Indigo-lösung und andere Pflanzenfarbstoffe.

Die hydroschweflige Säure (SCHÜTZENBERGER) bildet sich, wenn wässrige schweflige Säure mit Zink oder Eisen in Berührung kommt.

* Chem. Centr.-Blatt 1854, S. 263.

Man bereite eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, indem man diese nach § 179 durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer entwickelt und in Wasser leitet. Diese Lösung bringt man in einen Kolben mit granuliertem Zink zusammen, wodurch die schweflige Säure in eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels umgewandelt wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich mit Zink und färbt sich gelb, und das Zink löst sich zum Teil auf. In der abgegossenen Lösung ist freie hydroschweflige Säure enthalten, welche indes schon nach kurzer Zeit unter Absetzung von Schwefel Zersetzung erleidet. Man muß sie daher in frisch bereitetem Zustande verwenden. Ihre energisch reduzierende Kraft ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Kupfersalzlösungen, aus denen sie ein Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferwasserstoff fällt; desgleichen wird aus Quecksilber- und Silbersalzen Metall abgeschieden. Sie besitzt ferner ein bedeutend größeres Bleichungsvermögen als die schweflige Säure, indem Indigolösung, Lackmus und andere Pflanzenstoffe fast momentan entfärbt werden.

§ 220. Oxalsäure als Reduktionsmittel.

Krystallisierte Oxalsäure, Schwefelsäure, übermangansaures Kalium, Braunstein.

a) Reduktion von Übermangansäure durch Oxalsäure. Die Oxalsäure entzieht gewissen höheren Oxyden unter geeigneten Umständen einen Teil ihres Sauerstoffs und oxydiert sich dabei zu Kohlensäure. Sie entfärbt das Kaliumpermanganat. Man löse eine geringe Menge Oxalsäure in Wasser, setze überschüssige Salzsäure hinzu und erwärme gelinde. Dann gieße man eine kleine Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu und rühre gut um. Die Farbe der letzteren verschwindet im Anfange nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. Auf neuen Zusatz wiederholt sich dieselbe Erscheinung, doch erfolgt jetzt die Entfärbung schon etwas rascher und so fort, bis zuletzt, wenn alle Oxalsäure reduziert ist, die rote Farbe nicht mehr verschwindet.

b) Reduktion von Braunstein durch Oxalsäure. Daß die Oxalsäure bei derartigen Reduktionen höherer Oxyde zu Kohlensäure oxydiert wird, ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Braunstein. Man bringe in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit Kork und Gasableitungsrohr verschließbar ist, etwas gepulverten Braunstein und etwa die gleiche Menge krystallisierte Oxalsäure, übergieße die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure, verschließe den Kolben und senke das Gasableitungsrohr in ein Kelchglas, das mit Kalkwasser oder besser einer Mischung von Chlorbariumlösung und Ammoniak gefüllt ist. Schon in der Kälte beginnt die Kohlensäureentwicklung und wird schließlich

durch Erwärmen vollendet. Der Braunstein wird hierbei zu Manganoxydul reduziert, welches sich in der Schwefelsäure löst. Der Sauerstoff aber entwickelt sich nicht wie bei dem im § 204 a) beschriebenen Versuche frei, sondern wird sogleich zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. Hierauf gründet sich eine Methode zur Wertbestimmung des Braunsteins, welcher nie aus reinem Mangansuperoxyd besteht. Man führt zu diesem Zwecke den Versuch in einem wägbaren Kölbchen aus, welches mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch das die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht, indem sie darin ihr Wasser zurückläßt. Der Gewichtsverlust, den der Kolben nach vollendeter Reaktion erlitten hat, entspricht dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure, und hieraus berechnet sich der Gehalt des Braunsteins an reinem Mangansuperoxyd.

c) Reduktion von Goldchlorid durch Oxalsäure. Kocht man in einem Probiergläschen eine verdünnte Lösung von Goldchlorid mit Oxalsäure, so scheidet sich das Gold in metallischem Zustande als feines Pulver aus.

d) Reduktion von Quecksilberchlorid durch Oxalsäure. Eine Lösung von Quecksilberchlorid, mit Oxalsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, scheidet weißes unlösliches Quecksilberchlorür ab; doch entsteht, wenn man das Kochen nicht sehr lange fortsetzt, nur eine unbedeutende Trübung. Stellt man aber die gemischte Lösung in das direkte Sonnenlicht, so geht die Reduktion sehr rasch von statten; schon nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür, und zwar in Form von perlmutterglänzenden Blättchen, die durch den lebhaften Reflex der Sonnenstrahlen, denen sie ihr Dasein verdanken, einen schönen Anblick gewähren (SCHORAS).

e) Reduktion von Uranoxydsalzen durch Oxalsäure. Eine Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak entwickelt schon im zerstreuten Tageslicht bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure, und zwar mit um so größerer Intensität, je heller die Beleuchtung ist. Dieses Verhalten hat VON MONCKHOVEN* zur Konstruktion eines Photometers benutzt, welches für Photographen zur Bestimmung der Intensität des Tageslichts dienen soll. Man löse 50 g trockenes kohlen-saures Uranoxydammoniak in 30 g Oxalsäure und 200 ccm Wasser und bringe die Lösung in eine Flasche, welche davon ganz gefüllt wird. Man verschließe sie mittels eines durchbohrten Korks mit langem, aufgesetzten Kapillarrohr, welches man einige Millimeter durch den Kork hindurchschiebt. Die Kohlensäure, deren Entwicklung im Tageslicht sogleich beginnt, sammelt sich unter dem Kork an und drückt die Flüssigkeit in der Röhre hinauf.

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 129. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 689.

Aus der Höhe, welche die Flüssigkeitssäule in der Röhre innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, schließt man auf die Intensität des Lichts. Man kann über die Glasröhre einen Papierstreifen schieben und darauf eine empirische Skala anbringen. Wenn das Licht stark und das Rohr eng ist, so steigt die Flüssigkeit in der Minute um mehrere Centimeter. Bedeckt man das Instrument mit einer Pappkapsel, so hört die Kohlensäureentwicklung auf. Da die Farbe der Flüssigkeit blaß ist, thut man gut, dieselbe mit etwas Anilinviolett zu färben, um sie besser in der Röhre sehen zu können. — H. W. VOGEL* erhebt verschiedene Einwendungen gegen die Genauigkeit dieses Instruments. Seine Versuche haben ergeben, daß die Kohlensäureentwicklung nicht früher beginnt, als bis die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist; auch ohne Belichtung kann ein Steigen stattfinden, wenn die Temperatur steigt, wobei ein Teil der absorbierten Kohlensäure frei wird; endlich hört das Steigen nicht sofort auf, wenn das Licht abgeschlossen wird, sondern setzt sich freiwillig noch eine Zeitlang fort.

§ 221. Arsenige Säure als Reduktionsmittel.

Arsenige Säure, übermangansaures Kalium, Salpetersäure.

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure entfärbt Chamäleon und oxydiert sich dabei zu Arsensäure. Salpetersäure wird durch sie zu salpetriger Säure (Untersalpetersäure) reduziert. Man bringe in einen geräumigen Kolben einige 100 ccm konzentrierter Salpetersäure, schütte eine angemessene Menge gepulverte arsenige Säure hinein und erhitze den Kolben auf einem Schutzblech, worauf sich bald die Entwicklung roter Dämpfe zeigt.

DRITTES KAPITEL.

Halogene, Ozon und Wasserstoffsperoxyd als Oxydationsmittel.

I. Oxydation durch Halogene.

Halogene können vermöge ihrer Eigenschaft, aus gewissen Oxyden unter geeigneten Umständen Sauerstoff zu deplacieren, indirekt als Oxydationsmittel dienen, da der naszierende Sauerstoff bekanntlich eine

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 163. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 769.