



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

II. Partielle Reduktion durch niedere Oxyde und Chloride.

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

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, bzw. Eisenchlorid zu verwandeln, als Reduktionsmittel für verschiedene höhere Oxyde dienen, welche dadurch in niedere Oxyde umgewandelt werden. Läßt man eine Lösung von Eisenvitriol und einer anderen von Eisenchlorür, letztere mit überschüssiger Salzsäure versetzt, in flachen Schalen offen an der Luft stehen, so beobachtet man bereits nach 24 Stunden in der ersten 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 Kry-stalle 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 blasser und verschwindet zuletzt ganz, indem die freie Übermangansäure zu Manganoxydul reduziert wird, welches mit der überschüssigen Salz- oder Schwefelsäure ein kaum gefärbtes Mangansalz gibt.

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 Massanalyse 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 lebhafte 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 Unteralpetersäure 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 Eisenvitriolösung, 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.

Schwefligsäures 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 schwefligsäure 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 blaßgelb gefärbt erscheint, und einige Tropfen Rhodankalium zusetzt, wodurch Rotfärbung eintritt. Erwärmst man nun die Flüssigkeit und setzt eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung von schwefligsäurem 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, Indigolösung 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 ergiebt 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, ergiebt 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 Kohlensäureentwickelung und wird schlieflich

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 perlmuttenglänzenden 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 kohlensaures 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 Glasmöhre 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 bläsig 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 Arsenäure. 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 Wasserstoffsuperoxyd 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.