



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Reaktionen auf nassem Wege

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

Qualitative Analyse.

Unter chemischer Analyse versteht man alle diejenigen Operationen, welche benützt werden, um in einer chemischen Verbindung oder Mischung die vorhandenen Elemente nachzuweisen. Die chemische Analyse zerfällt in:

die qualitative Analyse und
die quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse lehrt die stoffliche Zusammensetzung eines Körpers und die Zerlegung in seine Bestandteile kennen. Die quantitative Analyse lehrt, in welchem Verhältnisse die Elemente in einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen vorhanden sind.

Um einen Körper zu identifizieren, führen wir ihn, meistens mit Zuhilfenahme einer Substanz von bekannter Natur, in eine neue Verbindung über, welche ausgeprägte Eigenschaften besitzt. Diese Umwandlung nennen wir eine **chemische Reaktion** und das, womit die Reaktion hervorgerufen wird, ein **Reagens**.

Man unterscheidet Reaktionen auf nassem und auf trockenem Wege.

I. Reaktionen auf nassem Wege.

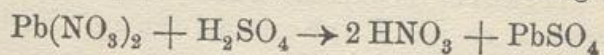
Nur solche Reaktionen finden in der qualitativen Analyse Verwendung, die durch unsere Sinne leicht wahrgenommen werden können. Das Eintreten derselben gibt sich meistens zu erkennen:

- a) durch das Entstehen eines Niederschlages,
- b) durch Farbenänderung oder
- c) durch Gasentwicklung.

Eine Fällung entsteht immer, wenn bei einer chemischen Umsetzung ein unlöslicher Körper gebildet wird. Versetzt man die Lösung eines Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weißer, pulveriger Niederschlag von Bariumsulfat:



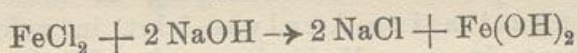
aber ebenso geben lösliche Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, pulverigen Niederschlag:



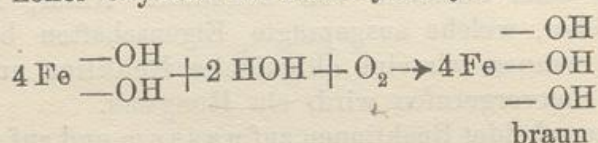
Schwefelsäure ist daher ein Reagens auf Barium- und auf Bleiverbindungen. Um aber zu erkennen, ob der entstandene Niederschlag Barium- oder Bleisulfat ist, muß mit demselben eine weitere Prüfung angestellt werden, weil diese beiden Verbindungen dasselbe Aussehen besitzen. Sehr verschieden verhalten sie sich beim Erhitzen mit Kohle auf Zusatz von Soda. Das Bleisulfat wird hierbei zu Metall reduziert, das Bariumsulfat nur in Karbonat verwandelt.

Es ergibt sich aus diesem Beispiel, daß man sich zum Nachweis eines Körpers nie mit einer einzigen Reaktion begnügen darf, sondern seine Gegenwart durch Anstellung von Kontrollreaktionen konstatieren muß.

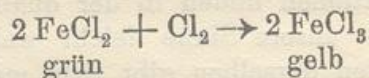
Versetzt man das durch Lösen von metallischem Eisen in Salzsäure erhaltene Eisenchlorür mit Natronlauge, so entsteht eine grünlichweiße Fällung von Ferrohydroxyd:



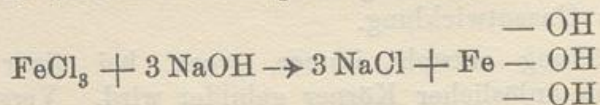
welches beim Stehen an der Luft grün, dann dunkelgrün, fast schwarz und endlich braun wird, indem sich die Verbindung durch Luftsauerstoff höher oxydiert zu Ferrihydroxyd:



Fügt man zu dem grünen Ferrochlorid Chlorwasser, so tritt eine Farbenänderung ein, indem das Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert wird:



Bringt man jetzt zu der gelben Lösung Natronlauge, so entsteht sofort die braune Fällung des Eisenhydroxyds:



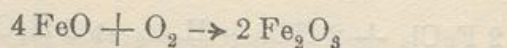
Natronlauge ist daher sowohl ein Reagens auf Ferro- wie auf Ferrisalze, und obgleich die beiden Niederschläge nicht miteinander verwechselt werden können und eine Kontrollreaktion unnötig erscheint, so ist sie, der Sicherheit halber, jedem Anfänger anzuraten.

Wir sahen, daß grünes Ferrochlorid durch Chlorwasser in gelbes Ferrisalz verwandelt wurde, und erkannten das Eintreten der Reaktion an der Farbenänderung. Farbenreaktionen auf nassem Wege treten sehr häufig auf infolge einer Oxydation

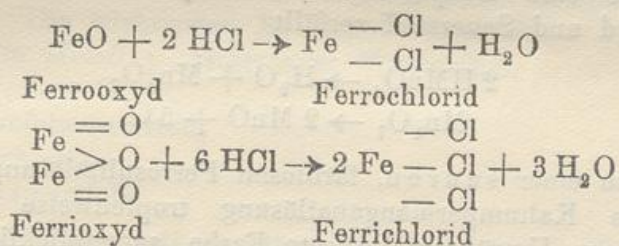
wie im vorerwähnten Falle; aber umgekehrt können sie infolge einer Reduktion stattfinden.

Wir werden beständig Oxydationen und Reduktionen auszuführen haben und wollen deshalb die häufigsten Methoden derselben gleich an dieser Stelle kurz besprechen.

✓ **Oxydationen.** Unter Oxydation im engeren Sinne versteht man die Überführung einer sauerstoffärmeren in eine sauerstoffreichere Verbindung. Ferrooxyd geht durch Glühen an der Luft in Ferrioxyd über:



Durch Lösen dieser beiden Oxyde in Salzsäure liefert das Ferrooxyd Ferrochlorid, das Ferrioxyd Ferrichlorid:

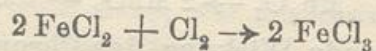


Da aber das aus Ferrooxyd erhaltene Ferrochlorid durch Zusatz von Chlor in das aus Ferrioxyd erhaltene Ferrichlorid übergeführt wird, so nennt man diesen Vorgang ebenfalls eine Oxydation, obgleich Sauerstoff nicht mit ins Spiel gezogen wird.

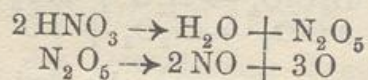
Die häufigsten Oxydationsmittel sind:

1. Halogene,
2. Salpetersäure,
3. Wasserstoffperoxyd,
4. Kaliumpermanganat,
5. Kaliumdichromat.

1. **Die oxydierende Wirkung der Halogene.** Diese lagern sich häufig direkt an:

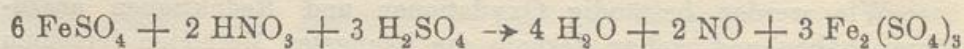


2. **Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure** läßt sich auffassen als eine Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Stickoxyd und Sauerstoff zerfällt:

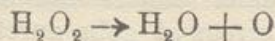


In konzentriertem Zustand ist die Salpetersäure ein sehr kräftiges und reaktionsfähiges Oxydationsmittel, während die verdünnte Säure nur noch auf ausgesprochene Reduktionsmittel einwirkt. Die

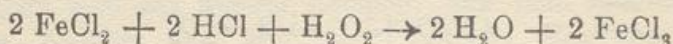
Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat mit konzentrierter Salpetersäure läßt sich in folgender Weise formulieren:



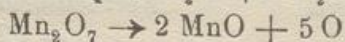
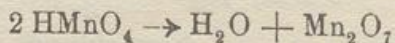
3. Die oxydierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds beruht auf dem Zerfall des letzteren in Wasser und Sauerstoff:



z. B.

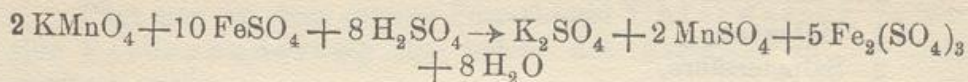


4. Die oxydierende Wirkung der Permangansäure läßt sich auffassen als eine Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Manganoxyd und Sauerstoff zerfällt:



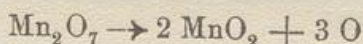
Setzt man zu einer sauren, farblosen Ferrosulfatlösung die intensiv rot gefärbte Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zu, so verschwindet beim Umrühren die rote Farbe augenblicklich, um erst bleibend aufzutreten, wenn alles Ferrosalz in Ferrisalz verwandelt ist.

Ein Molekül Permangansäure stellt also $\frac{5}{2}$ Moleküle Sauerstoff zur Verfügung, welche 5 Moleküle Ferrosalz zu oxydieren vermögen. So ergibt sich für die Oxydation von Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung die Gleichung:

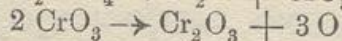
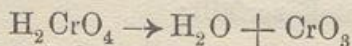


Permanganat ist eines der stärksten Oxydationsmittel.

In alkalischer Lösung geht die Sauerstoffabgabe von Permanganat nur so weit, bis die Stufe des vierwertigen Mangans im Mangandioxyd erreicht ist:



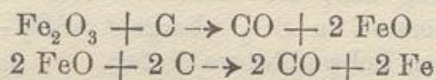
5. Die oxydierende Wirkung der Chromsäure läßt sich auffassen als ein Zerfall des orange-roten Chromsäureanhydrids in Sauerstoff und grünes Chromoxyd:



Ein Molekül Chromsäure vermag also drei Moleküle Ferrosalz zu oxydieren. Die Oxydation verläuft rasch und vollständig schon in der Kälte; die Chromsäure ist ebenso wie das Permanganat ein sehr kräftiges und reaktionsfähiges Oxydationsmittel.

Als Oxydationsmittel kommen, wie wir später noch genauer sehen werden, allgemein solche Stoffe in Frage, welche leicht die Zahl ihrer positiven Valenzen vermindern.

Reduktionen. Unter Reduktion im engeren Sinne versteht man die Überführung einer sauerstoffreicheren in eine sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verbindung. Das Ferrioxyd geht, durch Glühen mit Kohle, zunächst in Ferrooxyd und schließlich in metallisches Eisen über:



Einen Stoff reduzieren heißt, die Zahl seiner positiven Valenzen vermindern. Die wichtigsten Reduktionsmittel sind:

1. unedle Metalle; naszierender Wasserstoff,
2. schweflige Säure,
3. Schwefelwasserstoff,
4. Zinnchlorür,
5. Jodwasserstoff.

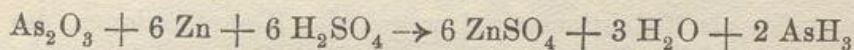
1. Reduktionen mit unedlen Metallen führt man in saurer und alkalischer Lösung aus.

a) In saurer Lösung reduziert man sehr häufig mit Zink.

So läßt sich Chlorsilber leicht zu Metall reduzieren:



und arsenige Säure in Arsenwasserstoff verwandeln:

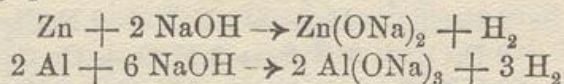


b) In alkalischer Lösung verwendet man gewöhnlich Zink, Aluminium, Natriumamalgam oder am besten Devardasche

Legierung¹⁾ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} = 50 \\ \text{Zn} = 5 \\ \text{Al} = 45 \end{array} \right\}$, welche so spröde ist, daß sie ohne Mühe im

Mörser pulverisiert werden kann, was die Anwendung kleiner Quantitäten derselben sehr erleichtert.

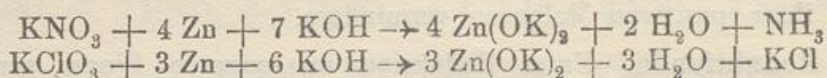
Zink und Aluminium werden von Lauge leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst:



Bei Anwendung der Devardaschen Legierung verlaufen die Reduktionen häufig rascher als bei alleiniger Anwendung von Zink oder Aluminium, infolge der katalytisch beschleunigenden Wirkung des Kupfers. So lassen sich Nitrate und Chlorate mit der

¹⁾ Von der Aluminiumfabrik in Neuhausen, Schweiz, zu beziehen.

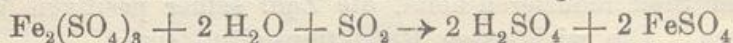
Devardaschen Legierung und nur einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge in wenigen Minuten reduzieren:



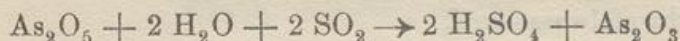
Auch in neutraler Lösung gelingt die Reduktion, sie dauert dann aber wesentlich länger

2. Die Reduktion mittels schwefliger Säure führt man in mäßig saurer Lösung aus; sie beruht darauf, daß SO_2 leicht unter Aufnahme von Sauerstoff in SO_3 übergeht: $\text{SO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_3$, welches letzteres mit Wasser Schwefelsäure liefert.

Ferrisalze werden leicht durch dieses Reagens reduziert:

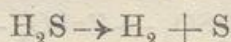


Ebenso werden Arsensäure und viele andere Substanzen durch SO_2 glatt reduziert:



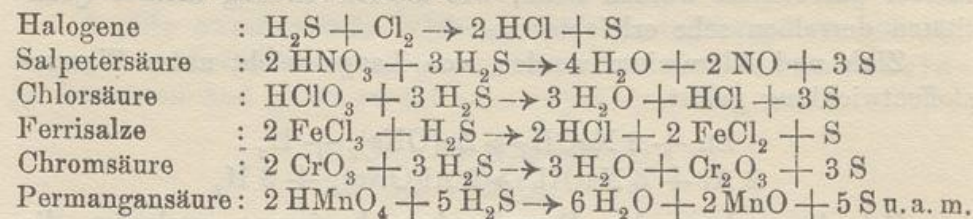
Man versetzt die zu reduzierende Lösung mit einem Überschuß von wässriger schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden und setzt, bei gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, das Sieden so lange fort, bis das überschüssige Schwefeldioxyd vertrieben ist.

3. Die Reduktion mit Schwefelwasserstoff beruht auf der leichten Spaltung des letzteren in Wasserstoff und Schwefel:



In der Analyse bedient man sich jedoch selten des Schwefelwasserstoffes als Reduktionsmittel wegen der Komplikationen, die der feinverteilt ausfallende Schwefel verursacht. Da er sich gewöhnlich nicht vollständig abfiltrieren läßt, erschwert er die Prüfung der Filtrate. Ebenso unangenehm ist er als Beimengung in den Sulfiden der Schwermetalle, oder wenn er für sich allein auftritt und das Vorhandensein von Schwermetallsulfiden vortäuscht.

Schwefelwasserstoff reduziert:



4. Reduktionen mit Zinnchlorür werden meist in saurer Lösung vorgenommen: Die Reduktion beruht darauf, daß das Zinnchlorid mit Leichtigkeit in Zinntetrachlorid übergeht:

