



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

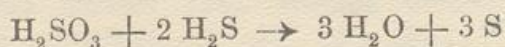
**Leipzig [u.a.], 1948**

Essigsäure

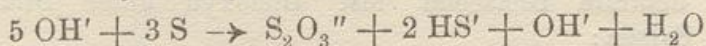
---

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

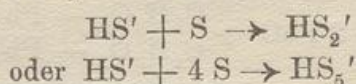
Sowie das Schwefeldioxyd feucht wird, reagiert es weiter mit Schwefelwasserstoff nach:



In Wasser ist der Schwefel unlöslich, dagegen löst er sich in heißem Alkalihydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid:



In Alkalisulfiden löst sich der Schwefel in der Wärme unter Bildung von Polysulfiden:

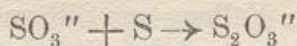


Es entstehen je nach den Bedingungen gelb gefärbte Polysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt. Die höheren Sulfide zersetzen sich beim Stehen wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Analog zu den Verhältnissen bei den Sulfiden (siehe S. 340) wollen wir die charakteristischen Ionen für Ammondisulfid  $\text{HS}_2'$  und für Natriumdisulfid  $\text{HS}_2' + \text{OH}'$  annehmen. Das Ion  $\text{S}_2''$  ist nur in stark alkalischer Lösung anzunehmen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind:

Hydrodisulfid  $\text{H}_2\text{S}_2$  bewegliche blaßgelbe Flüssigkeit, siedet bei  $75^\circ$ , spezifisches Gewicht 1.37. Wird hergestellt aus Polysulfid mit großem  $\text{HCl}$ -Überschuß. Daneben entsteht das Hydrotrisulfid,  $\text{H}_2\text{S}_3$ , Schmelzpunkt  $-53^\circ$ . Durch Erwärmen, Licht oder Spuren Alkali erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von amorphem Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Auch in Alkalisulfiten ist der Schwefel unter Bildung von Thiosulfat löslich:



### Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Die Essigsäure findet sich in manchen Pflanzensäften, teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalz.

Sie entsteht durch trockene Destillation von Holz und durch Oxydation von Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb  $+16.5^\circ \text{C}$  zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd, und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt  $= 118^\circ \text{C}$ .

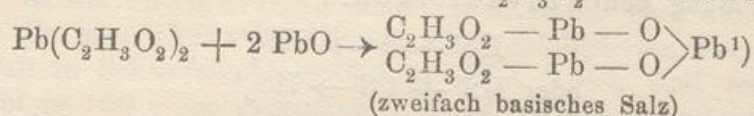
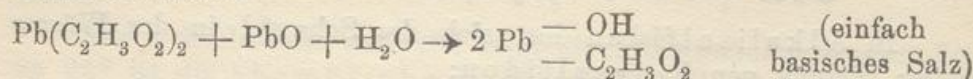
Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Dissoziationskonstante beträgt bei  $18^\circ \text{C}$   $1.8 \cdot 10^{-5}$ ; ihre Alkalisalze



reagieren eben phenolphthaleinalkalisch. Die meisten ihrer Salze, Acetate genannt, sind in Wasser löslich. Schwer löslich in Wasser ist das Silbersalz.

Die wichtigsten Salze des Handels sind das Natriumacetat und das Bleiacetat (Bleizucker)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

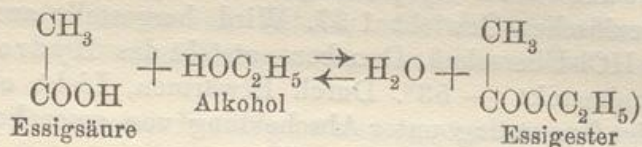
Das neutrale Bleiacetat löst Bleioxyd unter Bildung von basischen Salzen:



### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumacetat:

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt die Essigsäure aus ihren Salzen frei; sie verflüchtigt sich leicht und wird am Geruch erkannt.
2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt die Essigsäure ebenfalls in Freiheit. Fügt man gleichzeitig etwas Alkohol hinzu und erwärmt, so bildet sich Essigäther:



leicht an dem angenehmen, obstartigen Geruch zu erkennen.

3. Silbernitrat erzeugt in mäßig konzentrierten Acetatlösungen eine weiße kristallinische Fällung von Silberacetat. (100 Teile Wasser bei 20° C lösen 1.04 Teile und bei 80° C 2.52 Teile Silberacetat.)

4. Ferrichlorid färbt neutrale Acetatlösungen intensiv rotbraun durch Bildung des komplexen Hexaaceto-triferri-kations  $\left[ \text{Fe}_3 \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right]^+$ .<sup>2)</sup> Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab (vgl. S. 142).

<sup>1)</sup> Die löslichen basischen Bleiacetate, ebenso das neutrale Bleiacetat, werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Kohlensäure als Karbonat gefällt und daher kommt es, daß man, beim Lösen dieser Salze in destilliertem Wasser, fast immer trübe Lösungen erhält, weil das destillierte Wasser sehr häufig kohlensäurehaltig ist. Fügt man einige Tropfen Essigsäure zu der trüben Lösung, so löst sich der Niederschlag sofort auf und die Lösung wird klar.

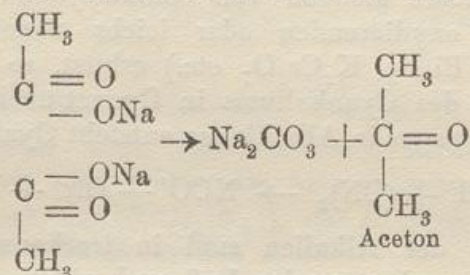
<sup>2)</sup> Vgl. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen. Stuttgart 1924, S. 395.



### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Acetate werden beim Glühen zersetzt, unter Hinterlassung von Karbonat, Oxyd oder Metall und Kohlenstoff und Entwicklung von brennbaren Dämpfen und Gasen.

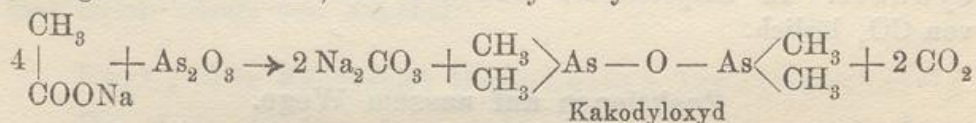
Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:



Über den Nachweis des Acetons siehe L. Rosenthaler. Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1923, S. 161.

Die Acetate der Erden und alkalischen Erden hinterlassen stets Oxyd, die Acetate der edlen Metalle Metall.

**Kakodylreaktion.** Erhitzt man ein trockenes Acetat (am besten ein Alkaliacetat) mit Arsentrioxyd, so entsteht ein höchst widrig riechendes Gas, das Kakodyloxyd:



Trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sie doch nicht zuverlässig, weil andere organische Säuren, wie Butter- und Valeriansäure, ähnliche Reaktionen geben.

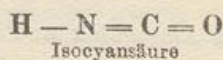
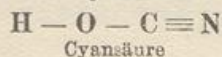
### Cyansäure HOCN, HNCO.<sup>1)</sup>

Diese höchst unbeständige Säure erhält man durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure (HCNO)<sub>3</sub> als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die in wässriger Lösung sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:



und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

<sup>1)</sup> Für die Cyansäure kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



Jede der beiden Formeln vermag einen Teil der Umsetzungen der Cyansäure zu erklären. Wahrscheinlich besteht die flüssige Cyansäure aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

<sup>2)</sup> Zunächst addiert die Cyansäure Wasser und geht über in die sehr unbeständige Carbaminsäure: