



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Perjodsäure

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

	Sulfit	Thiosulfat
Calcium	1:800	1:2
Strontium	1:30.000	1:3·7
Barium	1:46.000	1:480

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Alkalithiosulfate bei Luftabschluß tritt zunächst Zerfall ein in Sulfat und Polysulfid, welch letzteres sich weiter in Sulfid und Schwefel spaltet.

Führt man die Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten). Bei Anwesenheit von Kristallwasser tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Säure.

Die arsenige Säure und die Arsensäure sind schon auf Seite 226 und 229, die Chromsäure auf Seite 126 besprochen worden.

Perjodsäure (Überjodsäure) H_5JO_6 (HJO_4 , 2 H_2O).

Die Perjodsäure findet sich in kleinen Mengen als Natriumsalz im Chilisalpeter. Aus Jodaten erhält man die Perjodate leicht durch anodische Oxydation an Platinelektroden in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Chlor. Aus der Suspension des Silbersalzes kann die Säure mit Chlor in Freiheit gesetzt werden. Sie bildet über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet gipsähnliche Prismen von der Formel H_5JO_6 , welche bei 133^0 C schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt verliert die Säure leicht Wasser und Sauerstoff und geht in J_2O_5 über.

In der wässrigen Lösung ist die Perjodsäure eine wesentlich schwächere Säure als die Jodsäure, sie stellt nur eine mittelstarke Säure dar, die mit Alkalilaugen auf ca. p_H 4 neutralisiert, Neutralsalze mit dem einwertigen Anion JO_4' bildet (Metaperjodate); ihre Dissoziationskonstante beträgt $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$. Bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen sind in der Lösung andere kompliziertere Perjodationen vorhanden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perjodate der Alkalien sind spärlich löslich, die der Erdalkali- und Schwermetalle zum Teil noch schwerer. Alle lösen sich relativ leicht in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, auf.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumperjodat.

1. Schwefelsäure in verdünnter Lösung bewirkt keine sichtbare Reaktion.

2. Silbernitrat fällt einen braunen Niederschlag von der Formel Ag_5JO_6 , wobei die Lösung sauer wird. Beim Stehenlassen oder rascher beim Kochen färbt sich der Niederschlag braunschwarz, löslich in Salpetersäure (Unterschied von Jodaten) und in Ammoniak.

3. Bariumchlorid fällt einen weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure.

4. Thoriumnitrat erzeugt keine Fällung (Unterschied von Jodaten).

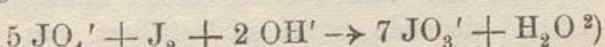
5. Merkurinitrat erzeugt eine rotbraune Fällung, die sich beim Kochen nicht ändert, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak (Unterschied von Jodaten).

6. Bleiazetat fällt weißes Bleiperjodat, unlöslich in Salpetersäure.

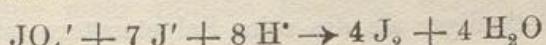
7. Jodide. Perjodate setzen im Gegensatz zu den Jodaten in neutraler oder sogar in schwach alkalischer Lösung aus Jodiden Jod frei¹⁾:



Die Lösung wird auf Lackmus alkalisch. Nach längerem Stehen verschwindet die alkalische Reaktion, wobei J_2 mit dem Überschuß von Perjodat reagiert:



In stark saurer Lösung wird aus dem Perjodat quantitativ Jod in Freiheit gesetzt:



8. Mangansulfat wird beim Erwärmen in saurer Lösung in viel Wasser zu Permanganat, in neutraler oder alkalischer Lösung zu hydratischem Mangandioxyd und Manganojodat oxydiert.

9. Oxalsäure wird in der Hitze, besonders bei Gegenwart von Mangansulfat als Katalysator, rasch zu CO_2 oxydiert, nachweisbar mit Barytwasser. Das dabei entstehende Jodid gibt mit dem Überschuß von Perjodat freies Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Perjodate verlieren schon beim Erhitzen auf ca. 300° C Sauerstoff und verwandeln sich in Jodat, das sich bei höherem Erhitzen weiter unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt, wie bei der Jodsäure angegeben ist (siehe S. 383). Die Zersetzung kann mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen.

¹⁾ E. Müller u. O. Friedberger, B. 35, 2655 (1902).

²⁾ Pechard, C. r. 130, 1705 (1900); E. Müller, Z. Elektroch. 9, 584, 707 (1903).