



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe V

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

Gruppe V.

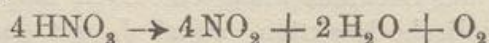
Silbernitrat erzeugt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Fällung.

Bariumchlorid ebenso.

Salpetersäure HNO_3 .

Durch Gewitterentladungen werden Spuren von Salpetersäure in der Atmosphäre gebildet. Im Ackerboden entstehen Nitrats unter Mitwirkung von Bakterien aus dem Ammoniak verwesender organischer Substanzen. In den regenlosen Küstengebieten von Chile findet sich Natriumnitrat in riesigen Lagern.

Bildung und Eigenschaften. Bei der Destillation von Nitraten mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure kann 98—99%ige Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.51 erhalten werden. Durch Ausfrieren bei ca. 40° erhält man die Salpetersäure als weiße Kristalle. Bei ca. 86° beginnt die reine Säure zu sieden unter teilweiser Zersetzung nach:



Der Siedepunkt der reinen Säure steigt allmählich, bis eine konstant bei 120.5° siedende Säure abdestilliert von 68% Gehalt und 1.41 spez. Gewicht (gewöhnliche konz. HNO_3). Bis zu dieser Konzentration läßt sich eine verdünntere Säure durch Abdampfen konzentrieren.

Noch unbeständiger als die reine Salpetersäure ist ihr Anhydrid N_2O_5 (farblose rhombische Kristalle), das durch sorgfältige Entwässerung der reinen Säure mit Phosphorpentoxyd erhalten wird.

Viele Metalle werden von konz. HNO_3 in heftiger Reaktion gelöst, andere dagegen, so z. B. die Metalle der Eisengruppe, das Chrom und sogar das Aluminium werden von der Salpetersäure passiviert und dann nicht weiter angegriffen. Die Passivierung beruht auf der Ausbildung eines Oxyd- und Sauerstoffbelages. Das Metall wird so zu einer Sauerstoffelektrode, die nun von der Säure nicht weiter angegriffen (oxydiert) werden kann.

Die rote, rauchende Salpetersäure erhält man durch Einleiten von NO_2 in die konzentrierte Säure. Sie erreichte ein spez. Gewicht von 1.55 und stellte ein sehr reaktionsfähiges Oxydationsmittel dar, das oft zur vollkommenen Zerstörung von organischen Substanzen verwendet wird.

In verdünnter Lösung ist die Salpetersäure als typische starke Säure vollständig elektrolytisch dissoziiert. Ihre oxydierenden Eigenschaften treten nun gegenüber den Säureeigenschaften ganz zurück. Das Natriumion ist als großes einwertiges Ion nicht zur Bildung von komplexen Anionen befähigt.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumnitrat.

Die meisten Reaktionen der Salpetersäure gründen sich auf ihre oxydierende Wirkung, weil die Nitrats sämtlicher Metalle leicht löslich sind. Nur wenige große Kationen, wie einige anorganische Komplexe der Kobaltreihe, aber besonders einige komplizierte organische Basen, substituierte Ammoniumderivate¹⁾, erzeugen schwer lösliche Niederschläge.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure).

2. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bei allen Nitraten beim Erhitzen gelbliche bis braune Dämpfe von NO_2 , die einen charakteristisch stechenden Geruch besitzen.

3. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

4. Ferrosalze reduzieren Salpetersäure zu Stickoxyd (NO). Geschieht die Reaktion in der Kälte, so verbindet sich das Stickoxyd mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Bildung von dunkelbraun gefärbten, äußerst labilen Verbindungen FeX_2 , NO . In der Wärme spalten sich diese Verbindungen in Ferrosalz und Stickoxyd, das entweicht; die braune Farbe verschwindet. Wendet man zu wenig Ferrosalz an, d. h. ist die Salpetersäuremenge mehr als genügend, um das Ferrosalz in Ferrisalz zu verwandeln, so entsteht eine mehr rötliche Färbung, infolge der Bildung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 NO .

Ausführung der Probe. Am besten²⁾ löst man die auf Nitrationen zu prüfende Substanz in möglichst wenig Wasser, versetzt die kalte Lösung mit konz. Schwefelsäure und überschichtet mit einer konz. Ferrosulfatlösung, indem man das Reagenzglas neigt und die Eisenvitriollösung sorgfältig längs der Gefäßwandung eingießt. Der obere Teil der Berührungszone der beiden Lösungen färbt sich dunkelbraun, während der untere, der konz. Schwefelsäure zugekehrte Teil rötlich erscheint. Bei sehr geringen Mengen von Salpetersäure erscheint nur die Zone rötlich.

Man kann auch erst die Ferrosulfatlösung zugeben und nachher mit konz. Schwefelsäure unterschichten. Sehr bequem läßt sich die Ferrosulfatlösung mit Hilfe einer Kapillare zuführen. An der Berührungsstelle entsteht ein brauner Ring, der gegen einen weißen Hintergrund gehalten, noch bei äußerst kleinen Mengen Salpetersäure wahrnehmbar ist.

¹⁾ s. S. 405.

²⁾ Manchot und Huttner, Ann. 372, 178 (1910).

Bemerkung. Erscheint die Reaktion schon bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, so ist salpetrige Säure zugegen.

5. Indigolösung wird in der Wärme durch Salpetersäure, wie durch viele andere Oxydationsmittel entfärbt.

6. Jodkalium wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht oxydiert (Unterschied von salpetriger Säure).

Versetzt man aber die Lösung eines Nitrats mit Jodkalium, einigen Tropfen Säure (am besten Essigsäure) und etwas Zink, so wird die Salpetersäure rasch zu salpetriger Säure reduziert, die alsdann den Jodwasserstoff oxydiert; die Lösung färbt sich, infolge von ausgeschiedenem Jod, gelb. Durch Blaufärbung von Stärkelösung kann man sich von der Anwesenheit des Jods überzeugen.

7. Diphenylaminreaktion, die Lungesche Probe. Das Reagens¹⁾ wird bereitet durch Auflösen von 0.5 g Diphenylamin in 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure mit Zusatz von 20 ccm Wasser.

Ausführung der Probe. In ein Reagenzglas bringt man einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung und überschichtet sorgfältig mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Berührungszone beider Flüssigkeiten nach wenigen Minuten eine kornblumenblaue Färbung.²⁾

Diese höchst empfindliche Reaktion ist leider keine spezifische auf Salpetersäure, denn sie tritt auch bei Anwesenheit von salpetriger Säure, Chlor-, Selensäure, Ferrisalzen, Vanadaten³⁾ und vielen anderen Oxydationsmitteln ein. Sogar 30%iges Oleum gibt nach Iwanow⁴⁾ die Reaktion, 20%iges aber nicht. Will man daher hochprozentiges Oleum auf HNO₃ prüfen, so verdünnt man es zuvor mit reiner konz. H₂SO₄ und versetzt erst dann mit der Diphenylaminlösung.

Bei Abwesenheit von Selensäure und Ferrisalzen eignet sie sich, um Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen. In diesem Falle bringt man die zu prüfende konzentrierte Schwefelsäure zuerst ins Reagenzglas und überschichtet mit der spezifisch leichteren Diphenylaminlösung. Bei Anwendung von 1 ccm

¹⁾ Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 345.

²⁾ Nach F. Kehrman und St. Micewicz (B. 45, 2641 [1912]) und H. Wieland (B. 46, 3296 [1913]) beruht die Farbe auf der Bildung des chinoiden Salzes des Diphenylbenzidins:



³⁾ Vgl. V. L. Meaurio, C. B. 1918, II, 311.

⁴⁾ C. B. 1912, II, 1944.

einer Säure, die $\frac{1}{20}$ mg Stickstoff im Liter enthält, tritt die Reaktion noch sehr deutlich ein.

8. Brucinreaktion. Das Reagens¹⁾ bereitet man durch Lösen von 0.2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure.

Ausführung der Probe. Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter, reiner Schwefelsäure versetzt und 1 ccm der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grüngelb übergeht.

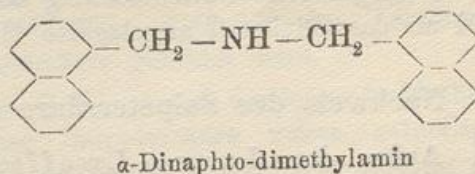
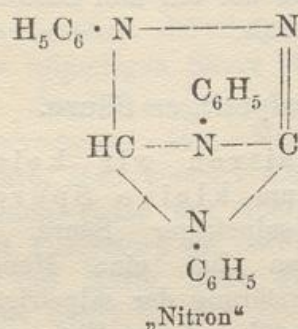
Salpetrige Säure gibt diese Reaktion nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe als Nitrose vorliegt, d. h. gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Wässrige Nitritlösungen geben beim Ansäuern mit Schwefelsäure immer Salpetersäure (vgl. S. 335) in kleinen Mengen und deshalb auch die Brucinreaktion.

9. Zink in alkalischer Lösung. Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so wird das Nitrat durch den naszierenden Wasserstoff glatt zu Wasser und Ammoniak reduziert.

Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge.

Diese Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen (vgl. S. 411).

10. Fällungsreaktionen. Wie S. 403 erwähnt, liefern einige organische Basen schwer lösliche Nitrate. Solche Basen sind u. a. das sog. „Nitron“²⁾ (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) und das α -Dinaphto-dimethylamin³⁾.



¹⁾ G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 348.

²⁾ M. Busch, B. 38, 861 (1905).

³⁾ H. Rupe und F. Becherer, Helv. 6, 674 (1923). Die Fällung mit der Cinchonaminbase vgl. C. r. 99, 191.

Diese eignen sich in Form ihrer Acetate ausgezeichnet zur Fällung der Salpetersäure. So können mit dem Nitron Nitrationen bei 20° C bis zu einer Verdünnung von 1:60.000, bei 0° C bis 1:80.000 quantitativ bestimmt werden. Bei der Dimethylaminbase stehen die Verhältnisse noch günstiger. Der einzige Nachteil dieser Fällungsreagenzien ist nur, daß sie nicht eindeutig sind. So liefert das Nitron Niederschläge mit Br', J', NO₂', CrO₄', ClO₃', ClO₄', CNS', Fe(CN)₆'', Fe(CN)₆''', Oxalat und Pikrat. Die Dimethylaminbase fällt außer der Salpetersäure Cl', Br', J', NO₂', BrO₃', ClO₃' und ClO₄'. Diese Anionen dürfen also nicht zugegen sein¹⁾.

a) Nitron. Diese Base erzeugt mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat, indem ein HNO₃ an das freistehende Stickstoffatom angelagert wird.

Das Reagens wird durch Auflösen von 10 g Nitron (zu beziehen von E. Merck in Darmstadt) in 100 ccm 5-prozentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet: eventuell ungelöst bleibende Partikelchen werden abfiltriert. Die meist etwas rötlich gefärbte Lösung läßt sich in dunkler Flasche lange Zeit aufbewahren.

Ausführung der Reaktion. 5—6 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, alsdann 5—6 Tropfen des Reagens hinzugefügt. Bei größeren Mengen von Nitrat erhält man sofort einen voluminösen Niederschlag, bei kleineren Mengen können die farblosen, glänzenden Nadelchen erst nach 12-stündigem Stehen erscheinen.

b) α-Dinaphto-dimethylamin wird in Form seines Acetates als 10% iger Lösung in 50% iger Essigsäure verwendet²⁾. Zur qualitativen Bestimmung kann man kalt fällen (die Nitratlösung soll ca. 1/200 normal sein), wobei augenblicklich ein voluminöser, kristalliner, perlmutterglänzender Niederschlag ausfällt, der auf ein Mol Base ein Mol an das Stickstoff angelagerte HNO₃ enthält.

Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure.

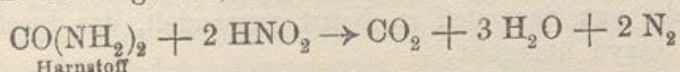
Außer der Lunge-Lwoffschen besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen meist nur annähernd zum Ziel, weil vor der Zerstörung der salpetrigen Säure diese letztere zuerst durch eine Säure in Freiheit gesetzt wird, wobei stets ein geringer Teil

¹⁾ Die Entfernung dieser Anionen s. Bd. II, bei Salpetersäure.

²⁾ Eventuell ausgeschiedene Kristalle bringt man durch Erwärmen wieder in Lösung.

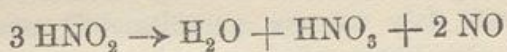
in Salpetersäure übergeht, welche dann nachgewiesen werden kann, obwohl ursprünglich keine Salpetersäure zugegen war.

Große Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure weist man am besten nach der Methode von Piccini¹⁾ nach, indem man die konzentrierte Lösung der Salze der beiden Säuren mit einer konzentrierten Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet eine lebhaft Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört:



Hat die Gasentwicklung aufgehört, so weist man die Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion nach.

Bemerkung. Bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff verläuft die Reaktion nicht so schnell, als daß sich nicht Spuren von Salpetersäure nach der folgenden Gleichung bildeten:



Mit dem entweichenden Stickstoff²⁾ kann man immer ganz deutlich die salpetrigen Dämpfe riechen, und durch Jodkaliumstärkepapiere erkennen. In der Lösung weist man die gebildete Salpetersäure mittels der Lungeschen Diphenylaminprobe nach. Auch durch stundenlanges Kochen einer Alkalinitritlösung mit neutraler Salmiaklösung wird die salpetrige Säure zerstört; dabei bilden sich aber stets nachweisbare Mengen Salpetersäure³⁾.

Tritt also die Diphenylaminreaktion sehr intensiv, nach Zerstörung der vorhandenen salpetrigen Säure mit Harnstoff auf, so kann man auf Anwesenheit von Salpetersäure schließen; tritt aber die Reaktion nur schwach auf, so darf man nicht auf Anwesenheit der Salpetersäure schließen, weil bei der Zerstörung der salpetrigen Säure stets Salpetersäure gebildet wird.

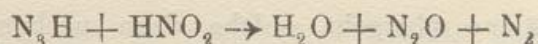
Nach Sommer und Pincas⁴⁾ eignet sich die folgende Methode noch besser zum Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure. Man versetzt die neutrale oder schwach alkalische Lösung der beiden Salze mit überschüssigem Natriumazid und säuert schwach mit Essigsäure an, wobei die salpetrige Säure in wenigen Minuten in der Kälte, ohne die geringste Bildung von Salpetersäure, zerstört wird.

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 19, 354 (1880).

²⁾ Sogar bei 0° C und im Kohlendioxidstrom findet diese Reaktion merklich statt.

³⁾ Durch Eindampfen mit Ammonkarbonat geht die Zersetzung kaum von statuen.

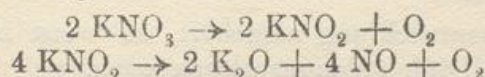
⁴⁾ B. 48, 1969 (1915).



Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man, um den überschüssigen Stickstoffwasserstoff zu vertreiben, und prüft die Lösung nach dem Erkalten, wie oben angegeben, auf Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege

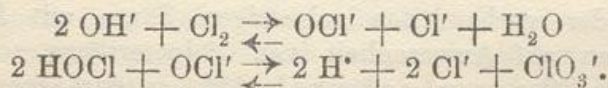
Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht.



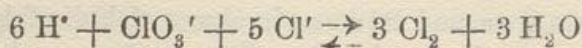
Alle Nitrates verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekrepitation, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

Chlorsäure HClO_3 .

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, entstehen sehr leicht durch die Einwirkung von Chlor auf mäßig konzentrierte Alkalihydroxydlösung. Zunächst bildet sich Hypochlorit, wobei die Alkalität der Lösung abnimmt. In der Nähe des Neutralpunktes angelangt sind in der Lösung größere Mengen von der sehr schwachen unterchlorigen Säure vorhanden. Diese reagiert nun rasch mit dem vorhandenen Hypochlorit unter Bildung von Chlorat nach:¹⁾



In der sauren bis neutralen Lösung stellt sich, wenn auch langsam, das folgende wichtige Gleichgewicht ein:

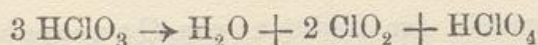


Die Konstante der Reaktion beträgt:

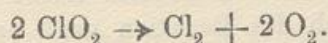
$$K = \frac{(\text{H}')^6 (\text{ClO}_3') (\text{Cl}')^5}{(\text{Cl}_2)^3} = 5.9 \cdot 10^{-12}$$

Die verdünnte freie Säure, die man aus dem Bariumsalz durch doppelten Umsatz durch Schwefelsäure erhalten kann, ist wenig beständig. In Vakuum über konz. Schwefelsäure kann man bis zu ca. 40prozentiger Säure einengen, die dann aber zu zerfallen beginnt nach:

¹⁾ Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Aufl. 2, S. 582.



und



Auf diesem Zerfall beruht die außerordentlich stark oxydierende Wirkung der Chlorate, insbesondere organischen Substanzen gegenüber, bei Gegenwart von starker Schwefelsäure. Im Gegensatz zu der freien Säure sind die Chlorate in festem Zustande und in wässriger Lösung vollkommen beständig. Zu ihrem Nachweis dienen in erster Linie ihre oxydierenden Wirkungen in saurer Lösung und die Bildung des Reduktionsproduktes, des Chlorions. Die Chlorsäure ist eine ganz starke Säure von der Stärke der Halogenwasserstoffsäuren.

Reaktion auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Chloratlösungen bläuen Jodkaliumstärke auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Es dauert indessen lange, bis die Reaktion in verdünnter Lösung eintritt. Bei langem Stehen der sauren Chloratlösung zersetzt sich dieselbe unter Bildung von Perchlorsäure, Chlor und Sauerstoff wie oben angegeben.

Nachweis von Bromat in techn. Chlorat.

Das Chlorat des Handels enthält gelegentlich kleine Mengen Bromat, die nicht erwünscht sind, weil sie die Haltbarkeit des Chlorats vermindern¹⁾.

Der Nachweis des Bromates neben Chlorat beruht auf der vorsichtiger Reduktion zu Brom und Nachweis desselben durch Aufnahme in Schwefelkohlenstoff oder durch Ausführung der Reaktion von Guareschi, vgl. S. 303.

Die Reduktion muß nun so geführt werden, daß das Bromat nur bis zum freien Brom und nicht weiter bis zum Bromid reduziert wird.

Im folgenden sind einige Ausführungen der Probe angegeben:

a) Man schmilzt 5—10 g Substanz in einem langhalsigen Kölbchen bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung, löst die Schmelze in Wasser, fügt ein wenig Chlorwasser hinzu und schüttelt mit etwas Schwefelkohlenstoff; eine Braunfärbung des letzteren zeigt die Anwesenheit von Brom an.

b) 5—10 g Substanz löst man in wenig Wasser, fügt ein wenig Ferrosulfat oder wenige Tropfen konz. HCl hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Braune Dämpfe zeigen Brom an. Schüttelt man das Destillat mit CS₂, so färbt sich dieses braun.

¹⁾ Für Chloratsprengstoffe ist ein Bromatgehalt von höchstens 0.15% zulässig, vgl. Ch. Ztg. (1913) 182.

c) Auch mittels der Reaktion von Guareschi (vgl. S. 303) läßt sich die Anwesenheit von Bromat leicht erkennen. Ein Chlorat mit 0.14% Bromat gab die Reaktion noch recht deutlich.

d) Bromathaltiges Chlorat reagiert selbst in schwach saurer Lösung mit Jodkaliumstärke unter Blaufärbung. Man kann daher auch die folgende einfache Probe anwenden:

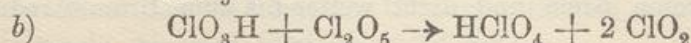
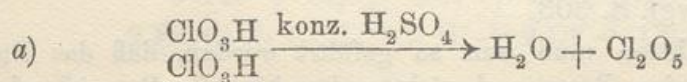
2 g Chlorat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 5 ccm einer 10%igen jodfreien Jodkaliumlösung und 5 ccm n-HCl und Stärkelösung zugesetzt. Wenn die Proben dann innerhalb 10 Minuten keine oder nur eine schwache Blaufärbung zeigen, so sind sie als rein anzusehen.

Bemerkung. Die Blaufärbung ist indessen nicht vollkommen charakteristisch für die Anwesenheit von Bromat, sie tritt auch auf, wenn Chlorit zugegen war.

Prüfung von Chloraten auf Hypochloritgehalt.

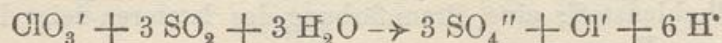
Will man ein auf elektrolytischem Wege dargestelltes Alkalichlorat auf einen etwaigen Gehalt an Hypochlorit prüfen, so löst man ca. 2 Gramm des Salzes in 200 ccm Wasser, fügt 3 ccm 10%ige Jodkalium- und 3 ccm Stärkelösung zu, aber keine Schwefelsäure; so wird, wenn nur Spuren von Hypochlorit anwesend sind, die Lösung sofort stark gebläut; schon $\frac{1}{10}$ mg Hypochlorit bedingt sogar eine sofortige Bläuung der Lösung. Die Lösung anzusäuern ist nicht statthaft.

2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt aus allen Chloraten grüngelbes Chlordioxyd frei, das bei geringem Erwärmen auf das heftigste explodiert:

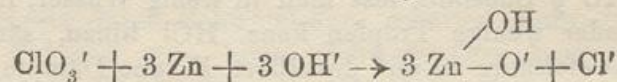


3. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

4. Durch Reduktionsmittel werden Chlorate in saurer und in alkalischer Lösung leicht reduziert. So durch Zink und Salzsäure, aber auch schon durch schweflige Säure:

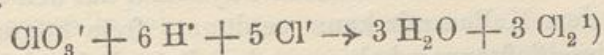


Zinkgries in alkalischer Lösung reduziert ebenfalls nach:

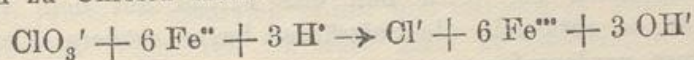


Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, und versetzt die saure Lösung mit Silbernitrat, so fällt weißes Silberchlorid, unlöslich in der Salpetersäure.

5. **Konzentrierte Salzsäure** zersetzt alle Chlorate unter Chlor-entwicklung:



6. **Ferrosalze.** Durch Kochen von Chloraten mit Ferrosalzen, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, findet rasch vollständige Reduktion zu Chlorid statt:



(Unterschied von Perchlorsäure).

7. **Diphenylamin** wie bei Salpetersäure.

Nachweis von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Chlorsäure nebeneinander.

I. Man konstatiert zunächst die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure durch Fällung eines kleinen Teiles der Lösung mit Silbernitrat; eine weiße Fällung von Chlorsilber zeigt die Chlorwasserstoffsäure an. Den Rest der Lösung versetzt man mit Silbersulfat, bis keine weitere Fällung von Chlorsilber erfolgt, und filtriert. Das Filtrat kocht man mit etwas Kalilauge, um etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben, versetzt mit ein wenig Devardascher Legierung und kocht; Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer etc. ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.

II. Man prüft in einer Probe der Lösung durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat auf Chlorwasserstoffsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas verdünnter schwefliger Säure, wobei von neuem eine Fällung von Chlorsilber entsteht, wenn Chlorsäure zugegen war.

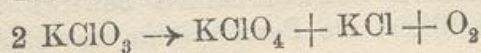
Eine zweite Probe der Lösung prüft man wie oben mit der Devardaschen Legierung auf Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Chlorate entwickeln beim Glühen Sauerstoff und hinterlassen Chlorid. Durch Erhitzen auf der Kohle tritt Verpuffung ein.

Perchlorsäure (Überchlorsäure) HClO_4 .

Alkaliperchlorate entstehen aus den entsprechenden Chloraten beim Erhitzen auf ca. 400°C unter Abgabe von Sauerstoff:



¹⁾ Dem Chlor ist stets Chlordioxyd beigemengt.

Die anfänglich leichtflüssige Schmelze wird dabei dickflüssig. Perchlorate lassen sich durch anodische Oxydation aus den Chloraten gewinnen. Aus dem Kaliumsalz kann verdünnte freie Säure durch Umsetzung mit Kieselflußsäure erhalten werden. Beim Behandeln von festem Natriumperchlorat mit konz. Salzsäure erhält man die freie Perchlorsäure neben Natriumchlorid, das in der konzentrierten Salzsäure praktisch unlöslich ist. Wird nun das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, so entweicht die Salzsäure, bevor größere Mengen von Perchlorsäure verdampfen.

Beim Eindampfen der verdünnten wässrigen Lösung entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis bei 203°C ein konstant siedendes Gemisch von 72%iger Säure erreicht ist.

Zur weiteren Konzentrierung muß nun die Destillation in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (im Vakuum) erfolgen. Die wasserfreie Perchlorsäure, die so durch Destillation mit konz. Schwefelsäure gewonnen werden kann, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.76, die erst bei -112°C erstarrt. Eine Reihe höher schmelzende Hydrate sind bekannt, von denen das bei 50° schmelzende Monohydrat $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder H_5ClO_5 den höchsten Schmelzpunkt aufweist.

Während die wasserfreie Säure eine äußerst gefährliche Substanz darstellt, die schon von selbst unter Zerfall des Anions explodieren kann (in Berührung mit brennbaren Substanzen erfolgt die Explosion regelmäßig), zeigt die wässrige Lösung eine überraschende Beständigkeit. Nur mit den stärksten Reduktionsmitteln und dann nur in langsamer Reaktion gelingt es, das Perchloration zu reduzieren. Durch seinen symmetrischen Bau und seine starke Hydratation ist die Perchloration auf das wirksamste gegen den reduzierenden Abbau geschützt. Im Zusammenhang mit diesen Eigenschaften und der Einwertigkeit des Perchlorations erscheint uns verständlich:

- a) die beträchtliche Löslichkeit der Perchlorate in Wasser,
- b) die außerordentliche Stärke der Perchlorsäure (sie ist wohl die stärkste Säure, die wir kennen),
- c) das Fehlen von komplexen Perchloraten.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perchlorate sind in Wasser löslich. Die Alkalisalze vom Kalium bis zum Cäsium und das Thallosalz sind nur sehr spärlich in Wasser, in Alkohol praktisch unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Zersetzung. Beim Erhitzen destilliert die Perchlorsäure unverändert ab.
2. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

3. Kalium (Rubidium und Cäsium)-chlorid fallen weißes, kristallinisches Perchlorat, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in 90–97%igem Alkohol.

4. Reduktionsmittel. Der Nachweis des Perchlorations und seine Unterscheidung von den Ionen der anderen Halogensauerstoffsäuren gründet sich auf dessen schwere Reduzierbarkeit.

Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure), schweflige Säure und Ferrosalze reduzieren Chlorate glatt zu Chlorid, während Perchlorate davon nicht angegriffen werden.

Perchlorate lassen sich zum Chlorid reduzieren:

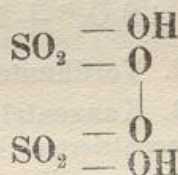
a) durch längeres Kochen mit Ferrohydroxyd in neutraler Lösung¹⁾, oder bequemer

b) durch Kochen der sauren Lösung mit TiCl_3 ²⁾. Zu dem Zwecke versetzt man die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, bis sie vierfach normal ist, setzt etwas gefällte Titansäure zu und ca. 1 g elektrolytisch gefällte Cadmiumfitter und kocht am Rückflußkühler ca. eine Stunde. Das Perchlorat wird so quantitativ zum Chlorid reduziert. Man filtriert nun die Lösung, oxydiert das Titanosalz vorsichtig mit Permanganat und prüft nun mit Silbernitrat auf Chlorion.

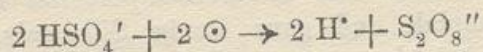
Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen auf der Kohle verpuffen die Perchlorate; beim Schmelzen entwickeln sie Sauerstoff und hinterlassen Chlorid.

Perschwefelsäure (Überschwefelsäure)



Die Perschwefelsäure bildet in reinem Zustand kleine, weiße, sehr hygroskopische Kristalle, die bei 45° unter Zersetzung schmelzen. Eine Lösung der Säure in Schwefelsäure wurde zuerst von H. Marshall³⁾ durch Elektrolyse von mäßig verdünnter Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, dargestellt. Bei diesem Vorgange wird die Schwefelsäure an der Anode gemäß der Gleichung:



in Wasserstoff- und HSO_4 -Ionen zerlegt, wovon je zwei der letzteren an der Anode zusammentreten, unter Bildung der Perschwefelsäure.

¹⁾ B. Sjollem, Z. anorgan. Ch. 42, 214 (1904).

²⁾ V. Rothmund, Z. anorgan. Ch. 62, 108 (1909); W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta. 5, 806 (1922).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 59, S. 771.

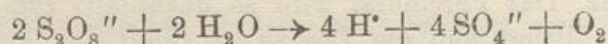
Ganz analog wird das Ammoniumpersulfat, das Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate, gewonnen.

Die wichtigsten Salze sind: das Ammonium-, Kalium- und Bariumsalz. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, leicht löslich in Wasser und monoklin kristallisierend; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem Wasser, wird durch rasches Abkühlen der Lösung in säulenförmigen Kristallen erhalten; $\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Verreiben von Ammoniumpersulfat mit Bariumhydroxyd; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

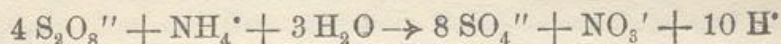
Reaktionen.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumpersulfat.

1. Wasser. Alle Persulfate zerfallen in wässriger Lösung, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, in Sulfat, freie Schwefelsäure und Sauerstoff:



Ein großer Teil des Sauerstoffs entweicht als Ozon, leicht am Geruch und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen. Eine verdünnte Lösung von Ammonpersulfat zersetzt sich bei ca. 20°C langsam, ohne Sauerstoffentwicklung, indem dieser zur Oxydation eines Teiles des Stickstoffs zu Salpetersäure verwendet wird:



2. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Wasser.

3. Konzentrierte Schwefelsäure. Löst man ein festes Persulfat in konzentrierter Schwefelsäure bei 0° , so resultiert eine Flüssigkeit von stark oxydierenden Eigenschaften. Man nennt das so erhaltene Gemisch die Carosche¹⁾ Säure. Für Näheres über diese Säure vgl. S. 415.

4. Silbernitrat gibt schwarzes Silberperoxyd:

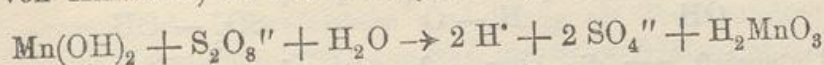


Versetzt man aber das Ammoniumpersulfat in konzentrierter Lösung mit Ammoniak und ganz wenig Silbersalz, so findet eine rasche Stickstoffentwicklung statt. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden. Es wird zuerst Silberperoxyd gebildet, welches das Ammoniak unter Freiwerden des Stickstoffs zu Wasser oxydiert (Katalyse²⁾).

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 845.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. XXXVII (1901), S. 255.

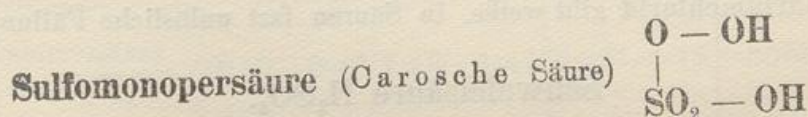
5. Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze werden auf Zusatz von Alkalien¹⁾ zu den Peroxyden oxydiert:



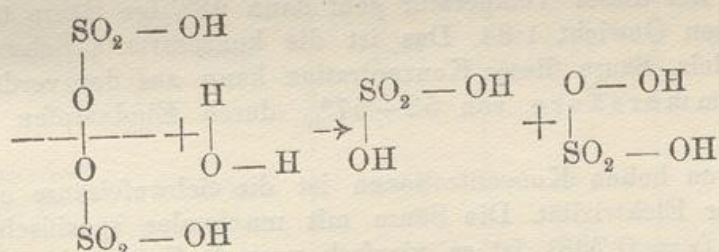
Durch diese letzte Reaktion verhält sich die Perschwefelsäure genau wie Wasserstoffperoxyd. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von dieser Verbindung dadurch, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, daß sie mit Titansulfat keine Gelbfärbung und mit Chromsäure kein Chromperoxyd gibt (vgl. S. 66 u. 130). Ferrosalze werden leicht zu Ferrisalzen, ebenso Cerosalze zu gelb gefärbten Cerisalzen oxydiert und letztere werden durch einen Überschuß des Persulfats, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, nicht wieder entfärbt (Unterschied von Wasserstoffperoxyd).

6. Bariumchlorid gibt in frisch bereiteten, kalten Lösungen nicht sofort eine Fällung, wohl aber nach einigem Stehen; beim Kochen scheidet sich sofort unlösliches Bariumsulfat aus.

7. Kaliumjodid wird nur sehr langsam in saurer Lösung durch die Perschwefelsäure zersetzt (Unterschied von der Sulfomonopersäure).



Diese Säure, welche zuerst von A. Beyer und V. Villiger²⁾ im Jahre 1901 und zuletzt von R. Willstätter und E. Hauenstein³⁾ untersucht wurde, entsteht durch Hydrolyse der Perschwefelsäure

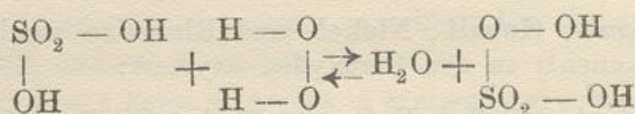


und durch Einwirkung von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure:

¹⁾ Mangan- und Bleisalze werden auch aus neutralen und schwach sauren Lösungen durch Alkalipersulfate quantitativ, Kobaltsalze aus neutraler Lösung unvollständig, aus saurer Lösung gar nicht, und Nickellösungen nur bei Gegenwart von Alkali gefällt. Wasserstoffperoxyd erzeugt in allen diesen Lösungen nur bei Gegenwart von Alkalihydroxyden eine Fällung von Peroxyd. Nickellösungen geben nicht einmal bei Gegenwart von Alkalihydroxyd mit Wasserstoffperoxyd schwarzes Peroxyd.

²⁾ B. 34, 853 (1901).

³⁾ B. 41, 1839 (1909).



Unterwirft man die Lösung der Caroschen Säure, bei Anwesenheit von wenig Wasser der Destillation unter Minderdruck, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Im Destillat läßt sich leicht H_2O_2 nachweisen.

Die Sulfomonopersäure kristallisiert in durchsichtigen Prismen, die bei 45°C unzersetzt schmelzen. Sie unterscheidet sich von Wasserstoffperoxyd dadurch, daß sie Permangansäure nicht reduziert, mit Titansäure keine Gelbfärbung und mit Chromsäure keine Blaufärbung gibt. Von der Perschwefelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie aus Jodkaliumlösungen sofort schwarzes Jod ausfällt und Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert.

Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Bariumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

Schwefelsäure H_2SO_4 .

Die reine konzentrierte Schwefelsäure, auch Monohydrat genannt, ($\text{SO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$), ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.84. Beim Erhitzen gibt diese Säure schwere weiße Dämpfe von SO_3 ab, wobei der Siedepunkt sehr rasch von 331.7° auf 338° ansteigt. Bei dieser Temperatur geht dann 98%ige Säure über vom spezifischen Gewicht 1.84. Das ist die konzentrierte Schwefelsäure des Handels. Säure dieser Konzentration kann aus der verdünnteren Bleikammersäure von 53—57% durch Eindampfen erhalten werden.

Bis zu hohen Konzentrationen ist die Schwefelsäure ein guter Leiter der Elektrizität. Die Säure mit maximaler spezifischer Leitfähigkeit ($\alpha = 0.738$) ist ca. vierfach normal. Erst in der Nähe von 100% geht die Leitfähigkeit sprunghaft auf kleine Werte herab.

In konzentrierter Lösung zeigt die Schwefelsäure stufenweise Dissoziation und bildet dementsprechend auch saure und neutrale Salze.

In verdünnter Lösung dagegen verhält sich die Schwefelsäure wie ein starker Elektrolyt mit totaler Dissoziation. (Vgl. S. 15.)

Das Sulfation bildet komplexe Anionen, besonders mit den drei- und vierwertigen Kationen der seltenen Erden. Die Bildung solcher Komplexe zeigt sich durch die stark verzögerte oder ausbleibende