



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

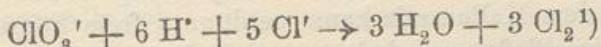
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Perchlorsäure

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

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 Chlor-säure 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.

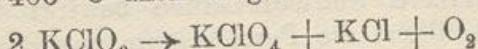
Eine zweite Probe der Lösung prüft man wie oben mit der Devardaschen Legierung auf Salpetersäure.

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 wässerigen 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 rauhende 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_3ClO_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 Alkalosalze 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:

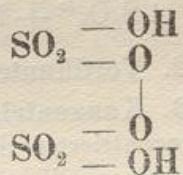
a) durch längeres Kochen mit Ferrohydroxyd in neutraler Lösung¹⁾, oder bequemer

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 Cadmiumflitter 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.

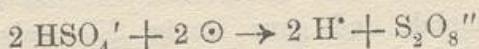
Reaktionen auf trockenem Wege.

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 hygrokopische 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. Sjollema, 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.