



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Perschwefelsäure

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

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:

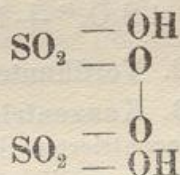
a) durch längeres Kochen mit Ferrohydroxyd in neutraler Lösung¹⁾, oder bequemer

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.

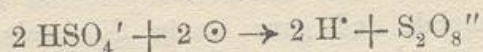
Reaktionen auf trockenem Wege.

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.

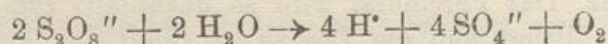
Ganz analog wird das Ammoniumpersulfat, das Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate, gewonnen.

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.

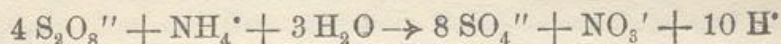
Reaktionen.

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:

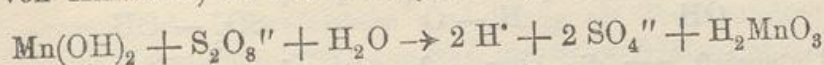


Versetzt man aber das Ammoniumpersulfat in konzentrierter Lösung mit Ammoniak und ganz wenig Silbersalz, so findet eine rasche Stickstoffentwicklung statt. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden. Es wird zuerst Silberperoxyd gebildet, welches das Ammoniak unter Freiwerden des Stickstoffs zu Wasser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

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

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

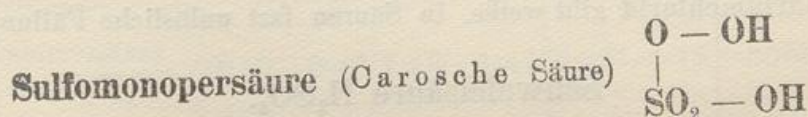
5. Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze werden auf Zusatz von Alkalien¹⁾ zu den Peroxyden oxydiert:



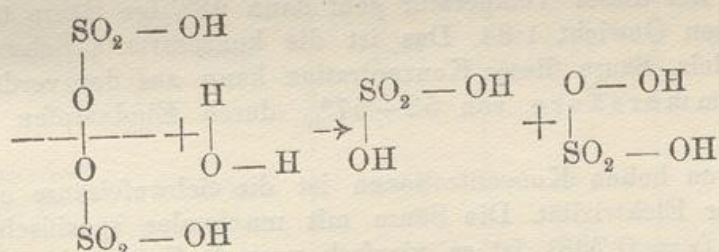
Durch diese letzte Reaktion verhält sich die Perschwefelsäure genau wie Wasserstoffperoxyd. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von dieser Verbindung dadurch, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, daß sie mit Titansulfat keine Gelbfärbung und mit Chromsäure kein Chromperoxyd gibt (vgl. S. 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).