Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten.

Von

F. A. GOOCH und D. ALBERT KREIDER.¹

Obwohl Überchlorsäure im freien Zustande ein äußerst labiler Körper ist, sind bekanntlich ihre Alkalisalze durch die Unempfindlichkeit gegen gewöhnliche Reagentien so charakterisiert, daß man zu ihrem Nachweis gewöhnlich die Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Alkohol oder Reaktionen des durch Glühen gebildeten entsprechenden Chlorides benutzt.

Bei Versuchen über den Einfluß hoher Temperaturen auf Gemenge von überchlorsaurem Kali und Halogensalzen sahen wir, daß man mehr oder weniger Halogen durch den Sauerstoff des Perchlorates in Freiheit setzen kann; aber die dabei entwickelte Halogenmenge war niemals vollständig genug oder irgendwie konstant, um die Anwendung der Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Perchlorates zu gestatten. So entwickelten z. B. in zwei Parallelversuchen Gemenge des Aluminium-Natrium-Doppelchlorides mit 0.05 g überchlorsaurem Kali beim Schmelzen in einem tubulierten Kolben, welcher mit einem bis zum Boden reichenden Einleitungsrohr für konstanten Kohlensäurestrom versehen und mit WILL und VARRENTRAPPSchen, mit Jodkalium gefüllten Absorptionskugeln verbunden war, Chlormengen entsprechend 0.0482, bzw. 0.0460 g Perchlorat. Ein ähnlicher Versuch in einer gemischten Atmosphäre von Chlorwasserstoff und Kohlensäure lieferte eine Chlormenge im Betrage von 0.0477 g Perchlorat.

Schmelzen des Perchlorates mit Jodkadmium lieferte viel Sauerstoff neben Jod, und ein Gemenge von Chlorzink mit Jodkalium (Schmelzpunkt etwa 200° C.) ergab eine bedeutende Sauerstoffentwicklung, welche durch Zusatz von Manganchlorür zum Gemenge etwas vermindert, aber nicht völlig vermieden wurde. 14 Versuche, bei welchen Gemenge des Perchlorates und Jodkalium mit Metaphosphorsäure (dargestellt aus der sirupartigen Orthophosphorsäure bei 360° C.) in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt wurden, er-

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

gaben Fehlbeträge an entwickeltem Jod von 1.7 % im Mittel, bei Grenzwerten von 3.6 % plus und 7.7 % minus; diese Versuche weisen zweifellos auf eine grössere Sauerstoffabgabe des Perchlorates hin, als thatsächlich gefunden wurde, infolge der unvermeidlichen teilweisen Zersetzung des Jodwasserstoffes bei der zum Zerfall des Perchlorates nötigen Temperatur.

Indes ist uns die Aufstellung einer einfachen und genauen Methode zum Nachweis von Perchloraten gelungen, welche auch ohne große Einbuße an Genauigkeit für Gemenge des Perchlorates mit Chloriden, Chloraten und Nitraten verwendbar ist. Natürlich sind für eine schnelle qualitative Probe Bedingungen erforderlich, unter welchen atmosphärische Luft die Genauigkeit der Reaktion nicht beeinflusst. Von den vielen von uns untersuchten Salzen geben wir geschmolzenem Chlorzink den Vorzug, hauptsächlich weil es bei genügender Reaktionsenergie gegen das Perchlorat nicht, wie Manganchlorür oder das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium, bei der hohen Reaktionstemperatur unter dem Einfluss gewöhnlicher Luft Chlor abgibt.

Bei den in Tabelle I verzeichneten Versuchen wurden wechselnde Mengen einer Lösung von überchlorsaurem Kali in einem Reagenzrohr zur Trockne verdampft und mit wasserfreiem Zinkchlorid geschmolzen. Eine durch Abschneiden eines gewöhnlichen zweikugeligen, geraden Trockenrohres hergestellte Kappe wurde nach Befeuchten der Innenfläche der Kugeln mit Jodkaliumlösung in das Reagenzrohr mit der größeren Kugel nach unten hineingetaucht. Das während des Erhitzens entwickelte Chlor wurde durch das aus dem Jodid freigemachte und später mit etwas Wasser von der Kappe abgespülte Jod bestimmt und mit Stärkelösung nachgewiesen.

Tabelle I.

Angewandtes KClO ₄	Grad der Stärkereaktion	Angewandtes KClO ₄	Grad der Stärkereaktion
0.00100 g	bedeutend	0.00005 g	deutlich
0.00050 „	„	0.00003 „	Spur
0.00020 „	„	0.00003 „	keine
0.00010 „	„	0.00001 „	„
0.00010 „	„	0.00000 „	„
0.00005 „	deutlich		

Für 0.00005 g Kaliumperchlorat ist die Probe scharf und deutlich; und, wie ersichtlich, kann natürlich die Gegenwart eines Chlorides in der ursprünglichen Substanz in keiner Weise die Genauigkeit der Reaktion beeinflussen. Jedoch müssen alle Substanzen, welche durch Zersetzung oder durch Lufteinfluß Chlor abgeben, vor Anwendung der Reaktion entfernt oder zerstört werden. Der Versuch ergibt, daß 0.1 g Kaliumchlorat durch Behandlung mit 5 ccm der stärksten Salzsäure und Eindampfen zur Trockne vollständig zersetzt wird. Salpetersäure verhält sich nicht so einfach bei der Zersetzung durch Salzsäure und läßt sich noch nach viermaliger gleicher Behandlungsweise im Rückstand nachweisen. Deshalb benutzten wir zur Zerstörung von Nitraten den allgemein gültigen, früher in diesem Laboratorium ausgearbeiteten¹ und zur quantitativen Bestimmungsmethode für Nitrate benutzten Zersetzungsgang und behandelten die trockene Substanz mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Manganchlorür in stärkster Salzsäure. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals in ähnlicher Weise mit 1 oder 2 ccm starker Salzsäure behandelt. Diese Zersetzungsmethode von Nitraten ist besonders vorteilhaft, da das Zersetzungsmittel selbst einen ausgezeichneten Indikator für die Vollständigkeit der Entfernung bildet. Zwei- oder dreimalige Behandlung reichen zur völligen Entfernung des Nitrats aus; jedoch ist vor weiterer Durchführung der Reaktion nötig, das zugesetzte Mangan zu entfernen, da Manganchlorid selbst beim Erhitzen an der Luft als Ersatz gegen Sauerstoff Chlor entwickeln würde. Eine Lösung von Natriumkarbonat ist zur Entfernung des Mangans (zugleich mit anderen verunreinigenden Substanzen) geeignet, und das Filtrat vom gefällten Mangankarbonat liefert beim Verdampfen einen Rückstand, welcher bei Behandlung mit wasserfreiem Zinkchlorid die Reaktionen des Perchlorats liefert, wenn letzteres in nachweisbarer Menge vorhanden ist. Die Resultate einer Reihe von Proben auf überchlorsaures Kali bei Gegenwart von Chlorat und Nitrat des gleichen Elementes sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

¹ GOOCH und GRUENER, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* **44**, 117.

Tabelle II.

Angewandtes KClO_4 g	Angewandtes KClO_3 g	Angewandtes KNO_3 g	Behandlung zur Ent- fernung des Chlorats und Nitrats	Reaktion auf Perchlorat
0.0005	—	—	durch HCl	stark
0.0003	—	—	” ”	”
0.0002	—	—	” ”	deutlich
0.0001	—	—	” ”	”
0.0001	—	—	” ”	Spur
0.0005	0.1	0.1	durch $\text{HCl} + \text{MnCl}_2$	stark
0.0003	0.1	0.1	” ”	deutlich
0.0003	0.1	0.1	” ”	”
0.0002	0.1	0.1	” ”	Spur
0.0001	0.1	0.1	” ”	”
0.0000	0.1	0.1	” ”	keine

Somit ergibt sich, daß sich 0.0001 g überchlorsaures Kali bei Gegenwart von 0.1 g Nitrat oder Chlorat oder bei Gegenwart beider mit Sicherheit nachweisen lassen.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1894.