

hierüber anzugeben, sind wir zur Zeit noch nicht im Stande, da das vergaste Wolframhexafluorid das Glas sofort angreift, und der Paraffinüberzug eine genaue Beobachtung verhindert, ausserdem aber auch schon beim Abkühlen auf -70° leicht rissig wird und daher für länger dauernde Beobachtungen nur unvollkommenen Schutz gewährt. Dabei bilden sich neben Siliciumtetrafluorid wahrscheinlich Oxyfluoride des Wolframs, die auf den Dampfdruck des Wolframhexafluorids natürlich von grösstem Einfluss sind, ähnlich wie dies Berzelius auch am Wolframhexachlorid beobachtet hatte, schon wenn es mit den geringsten Spuren von Wolframoxychloriden verunreinigt war. Das Gas raucht stark an der Luft unter Bildung bläulich-weisser Nebel. Von Alkalien wird es leicht und vollständig absorbiert und bildet mit Alkalifluoriden Doppelverbindungen. Mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung des gelben Wolframsäurehydrats.

Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Blei, Antimon, Quecksilber und Kupfer, greifen das Gas, besonders wenn es noch geringe Mengen Flusssäure enthält, rasch an und bedecken sich mit einem blauen bis grauen Ueberzug von Wolframverbindungen.

Die weitere Untersuchung des Wolframhexafluorids gedenken wir in Platingefässen fortzusetzen und zu vervollständigen, da das Arbeiten in Kupfer- und Glas-Gefässen zu viele Verluste an Gas mit sich bringt und eine exacte Untersuchung fast unmöglich macht.

Das »Molybdänpentachlorid« verhält sich wasserfreier Flusssäure gegenüber ähnlich wie das Wolframhexachlorid. Es bildet sich ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Fluorid, welches zugleich mit Salzsäure entweicht. Die Eigenschaften dieses Fluorids erinnern an diejenigen des Wolframhexafluorids: doch begegnet man bei dessen Reindarstellung in Kupfer- und Glas-Gefässen noch erheblich grösseren Schwierigkeiten, als dies beim Wolframhexachlorid schon der Fall war.

115. M. Dittrich und H. Bollenbach: Ueber die Einwirkung von Persulfaten auf Halogenide.

(Eingegangen am 25. Januar 1905.)

Bei der Einwirkung von Persulfat in saurer Lösung auf organische Halogenverbindungen, z. B. auf Chloralhydrat, waren, wie bereits früher¹⁾ erwähnt, anfänglich für die Halogene zu niedrige Zahlen erhalten worden; der Grund lag darin, dass das entstehende Halogensilber zum Theil höher oxydirt wird und in leicht lösliche Halogen-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3385—3387 [1903].

sauerstoffverbindungen übergeht, welche dann erst wieder zu sauerstofffreien Halogensilbervverbindungen reducirt werden müssen.

Es erschien daher wichtig, festzustellen, wie weit sich die oxydirende Wirkung des Persulfates in saurer Lösung auf halogenwasserstoffsäure Salze erstreckt, und ob die Oxydation nur bis zur Bildung von Chloraten u. s. w. oder sogar zu der von Perchloraten u. s. w. oder auch von beiden gleichzeitig führt.

Die Bildung von Chloraten, Bromaten oder Jodaten kann leicht durch schweflige Säure festgestellt werden; durch dieselbe werden nämlich alle drei Halogenate mit grosser Leichtigkeit quantitativ zu sauerstofffreien Halogenverbindungen reducirt.

Auf Perchlorate dagegen wirkt schweflige Säure garnicht ein. Wie schon Blattner und Brasseur¹⁾ zeigten, vermag schweflige Säure unter keinen Umständen Perchlorate zu reduciren; in Folge dessen ist dieselbe ein sehr bequemes Mittel, um zu entscheiden, ob sich bei der in Frage kommenden Reaction neben Chloraten auch Perchlorate gebildet hatten; war das Letztere der Fall, dann musste bei der Analyse auch nach Reduction mit schwefliger Säure ein Minus an Chlor erhalten werden. Auf Perjodate dagegen lässt sich diese Schwefligsäureprobe nicht anwenden, da sie ebenso wie die Jodate dadurch reducirt werden; eine Entscheidung musste deshalb in anderer Weise getroffen werden.

Erwärmt man nun Chlor-, Brom- oder Jod-Kalium mit einer mit etwas Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von Ammoniumpersulfat, so macht das Letztere bezw. der sich daraus entwickelnde Sauerstoff das betreffende Halogen frei, Chlor und Brom entweichen dabei als solche auch bei ganz gelindem Erwärmen, meist ohne dass in der Flüssigkeit Halogen oder höhere Oxydationsproducte nachzuweisen sind, Jod lässt sich jedoch in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit, wenn das Erhitzen am Rückflusskühler stattfand, in diesem condensiren und allmählich durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels in Jodsäure überführen.

Bindet man dagegen von vornherein das Halogen an Silber, durch Hinzufügen von Silbernitrat, so ist das Persulfat nicht mehr im Stande, Halogen daraus frei zu machen, kann aber jetzt seine oxydirende Wirkung ungestört auf das an das Silber gebundene Halogen ausüben.

Auffallender Weise erfolgt nur dann eine Einwirkung, wenn Silbersalz im Ueberschuss vorhanden ist. Erwärmt man nämlich gefälltes und gut ausgewaschenes Halogensilber längere Zeit mit einer schwach salpetersauren Lösung von Ammoniumpersulfat, so bleibt

¹⁾ Chem.-Ztg. 24, 793 [1900].

eine abfiltrirte Probe der Lösung auf Zusatz von reichlicher schwefliger Säure vollkommen klar. Fügt man aber der anfänglichen Mischung etwas Silbernitrat hinzu und erwärmt einige Zeit weiter, ev. unter Zugabe von Persulfat, so giebt jetzt schweflige Säure in dem klaren Filtrat eine Fällung von Halogensilber. Offenbar verstärkt hier das Silbersalz in ähnlicher Weise die Oxydationsfähigkeit der sauren Persulfatlösung, wie dies früher in einzelnen Fällen von H. Marshall¹⁾ beobachtet worden ist.

Zur Ermittlung, wie weit die Oxydation zu erreichen ist, wurde die Reaction an den drei Halogenen quantitativ verfolgt.

Zu einer abgewogenen Menge Chlorkalium wurden mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silbernitratlösung im Ueberschuss und etwa 10–20 ccm einer 10-proc., filtrirten Ammoniumpersulfatlösung gegeben und das Ganze am Rückflusskühler erwärmt; es scheidet sich sofort das Chlorsilber mit rein weisser Farbe ab, und dies bleibt auch bei weiterem Erwärmen rein weiss, ohne dabei, wie es sonst gewöhnlich der Fall ist, blaugrau zu werden. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit war auch nicht wie sonst milchig getrübt, sondern vollkommen klar. Filtrirt man ab und bestimmt das erhaltene Chlorsilber in der üblichen Weise, so erhält man weniger Chlor als für die angewandte Menge Chlorkalium erforderlich gewesen wäre, ein Zeichen, dass ein Theil des Chlors entwichen oder in höhere Sauerstoffverbindungen übergegangen ist. Fügt man deshalb, wie oben schon angegeben, zur Untersuchung des letzten Punktes zum Filtrat reichlich wässrige schweflige Säure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ev. unter Zusatz von etwas mehr Salpetersäure zur Lösung des theilweise ausgeschiedenen Silbersulfites, so erhält man noch einen weiteren Niederschlag von Chlorsilber. Bestimmt man auch dieses und addirt dasselbe zu dem vorher erhaltenen hinzu, so erhält man jetzt den für die angewandte Menge Chlorkalium berechneten Werth.

0.2408 g Chlorkalium gaben, bei Gegenwart von Persulfat gefällt 0.3424 g AgCl, das Filtrat davon, mit schwefliger Säure reducirt, gab noch 0.1206 g AgCl, zusammen also 0.4630 g AgCl, entsprechend 0.1145 g Cl = 47.54 pCt. Cl (ber. 47.52 pCt.).

Durch dieses Resultat ist der Beweis geliefert, dass bei Einwirkung von Persulfat in saurer Lösung auf Chlorsilber nur Silberchlorat gebildet worden war, da bei gleichzeitig gebildetem Perchlorat nach Zusatz der schwefligen Säure dieses nicht reducirt worden wäre; in Folge dessen hätte dann ein zu niedriges Resultat erhalten werden müssen. Da hier aber sofort der richtige Werth gefunden wurde,

¹⁾ Proceedings Royal Soc. Edinburgh 23, 163–168.

konnte sich daher nur Silberchlorat, kein Perchlorat, gebildet haben. Die Mengen des gebildeten Chlorates wechseln, wie verschiedene Versuche zeigten, nicht unbedeutend und hängen sehr von der Einwirkungsdauer ab.

Ebenso wenig führte auch, wie Hr. Krauss feststellte, folgende Abänderung der Versuchsanordnung zur Bildung von Perchloraten. Es wurde zunächst eine Lösung von Persulfat mit wenig Salpetersäure und reichlich Silbernitrat so lange erwärmt, bis sich die Flüssigkeit in Folge Bildung höherer Silberoxydationsstufen dunkel färbte, und hierzu wurde tropfenweise eine abgewogene Menge Chlorkalium in wässriger Lösung gegeben. Es bildete sich ebenfalls der rein weisse Niederschlag von Chlorsilber, während die überstehende Flüssigkeit klar blieb. Nach längerem Erwärmen wurde schweflige Säure hinzugegeben und das Chlorsilber bestimmt.

0.1840 g Sbst.: 0.3540 g AgCl = 47.57 pCt. Cl (ber. 47.52 pCt.).

Eine Bildung von Perchlorat hatte also nicht stattgefunden.

Bei Bromiden verlief der Versuch in gleicher Weise. Es wurde auch hier das zuerst abgeschiedene Bromsilber abfiltrirt und das Filtrat mit schwefliger Säure erwärmt; dadurch fiel noch eine reichliche Menge (etwa $\frac{1}{3}$ des anfänglich abgeschiedenen) Bromsilbers aus; beide Mengen wurden zur Bestimmung vereinigt.

0.1463 g Sbst.: 0.2310 g AgBr = 67.19 pCt. Br (ber. 67.13 pCt.).

Wesentlich energischer als auf Chloride und Bromide ist die Einwirkung von Persulfat auf Jodide. Fügt man zu dem mehrfach erwähnten Gemisch von Silbernitrat und schwach mit Salpetersäure angesäuerter Ammoniumpersulfatlösung in der Kälte eine abgewogene Menge Jodkalium, so bildet sich anfangs nur der gelbe Niederschlag von Jodsilber. Erwärmt man aber die Flüssigkeit gelinde, so entstehen sehr bald weisse Flocken, in die sich bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und weiterer Zugabe von Persulfat der ganze Jodsilberniederschlag überführen lässt. Durch Kochen mit mehr Wasser lösen sich diese Flocken allmählich vollständig auf und scheiden sich beim Erkalten unverändert wieder ab; dieselben sind, wie eine Analyse zeigte, reines Silberjodat, AgJO_3 .

0.2450 g der abfiltrirten, ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Substanz gaben, mit schwefliger Säure reducirt, 0.2044 g AgJ, entsprechend 0.1104 g J = 45.06 pCt. J (ber. für AgJO_3 44.86 pCt. J).

Dass auch Silberperjodate gleichzeitig gebildet worden waren, ist nicht anzunehmen, da diese in Wasser unlöslich und dunkelbraun bis schwarz gefärbt sind und leicht in saurer Lösung in Jodate übergehen.

Es konnte also festgestellt werden, dass durch die Einwirkung von Persulfaten in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat aus Chloriden und Bromiden auch bei längerer Einwirkung nur

zum geringen Theil Chlorate und Bromate sich bilden, während Jodide sich ohne Schwierigkeit vollständig in Jodate überführen lassen; eine Bildung von Perchloraten bezw. Perjodaten war aber in keinem Falle nachzuweisen.

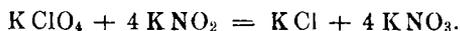
Diese Beobachtung steht in auffallendem Gegensatz zu den Wirkungen, welche die Natur hervorzubringen im Stande ist. In den Salpeterlagern Chile's finden sich neben Chloraten nicht unbeträchtliche Mengen von Perchloraten, deren Bildung auf die Thätigkeit von Organismen zurückzuführen ist; diese sind also im Stande, die Chloride in ihre höchste Oxydationsstufe überzuführen, während es uns durch starke chemische Mittel, durch das besonders in saurer Lösung durch Ozonentwicklung so heftig oxydirend wirkende Persulfat nur gelang, selbst bei Gegenwart überschüssiger Silbersalze, Chlorate, Bromate bezw. Jodate zu erzeugen, ohne auch nur eine Spur von Perchloraten oder Perjodaten zu erhalten.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. M. Dittrich.

116. M. Dittrich und H. Bollenbach: Ueber eine neue Methode der Analyse von Perchloraten.

(Eingegangen am 25. Januar 1905.)

Für die Analyse von Perchloraten bezw. ihre Bestimmung in dem für landwirthschaftliche und manche technische Zwecke wichtigen Salpeter sind eine ganze Reihe zum Theil etwas umständlicher Methoden vorgeschlagen worden, welche alle darauf hinausgehen, das Perchlorat zu Chlorid zu reduciren. Erst kürzlich ist von H. Lemaître¹⁾ zur Bestimmung des Natriumperchlorates im Handelssalpeter empfohlen worden, den Salpeter mit trockenem Natriumsulfit zu schmelzen. Versucht man diese Reaction auf reines Perchlorat anzuwenden, so treten leicht Explosionen ein, welche die ganze Masse aus dem Tiegel herausschleudern. Weit ruhiger und doch intensiv genug verläuft die Reaction, wenn man Kalium- oder Natrium-Nitrit als Reduktionsmittel anwendet. Die daselbst stattfindende Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Zu diesem Zweck giebt man in einen grösseren Platin- oder auch Nickel-Tiegel erst eine Schicht gepulverten, reinen, chlorfreien Natriumnitrits und auf dessen Mitte die abgewogene, zu untersuchende Substanz,

¹⁾ Mon. scient. [4] 18, I, 253 - 254. Chem. Centralblatt 1904, I, 1427.