

Wie die Tabelle zeigt, fielen die erhaltenen Werthe — besonders beim Natriumpersulfat — etwas höher aus, als nach der jodometrischen- oder der Ferrosulfat-Methode.

Auf Grund dieser Zahlen berechnet sich der Procentgehalt an reinem Persulfat für das Natriumsalz im Durchschnitt zu etwa 82—83 pCt., für das Ammoniumsals zu etwa 96 pCt.

Ausführung der Analysen.

Zu 0.2—0.3 g Alkalipersulfat wurde ein Ueberschuss einer $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelösung (20—30 ccm) gefügt und dann eine Lösung von 0.2 g Silber-sulfat in 20 ccm 10-procentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Nachdem die Mischung ca. 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt worden war, wurde der Ueberschuss von Oxalsäure mit einer ca. $\frac{1}{10}$ -n.-Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt, nachdem diese Letztere gegen die Oxalsäurelösung eingestellt war.

Bezüglich der Ferrosulfatmethode sei auf die analytischen Lehrbücher verwiesen¹⁾. Zu der jodometrischen Methode ist zu bemerken, dass die Ausscheidung des Jods aus der schwefelsauren Jodkaliumlösung ca. 24—48 Stunden in Anspruch nimmt, aber um so rascher verläuft, je grösser der Ueberschuss an Jodkalium bemessen wird. Wegen der Empfindlichkeit der Jodwasserstoffsäure gegen den Luftsauerstoff muss man die Reaction in einer gut verschlossenen Flasche vor sich gehen lassen.

Zu Oxydationszwecken benutzt wurde bisher die Persulfat-Silbersalz-Mischung ausser von Marshall²⁾, von Procter Smith, der durch die Ueberführung von Mangansalzen bis zu Permanganat eine Methode zur Manganbestimmung in Stahl- und Eisen-Sorten³⁾ angab, und von Dittrich und Bollenbach⁴⁾, die gelegentlich der Oxydation halogenhaltiger organischer Substanzen mittels Persulfat in saurer Lösung den Uebergang von Halogensilber in halogensaures Silber beobachteten, sobald überschüssiges Silbersalz zugegen war.

689. R. Kempf: Oxydationen mit Silberperoxyd.

II. Die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat.

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Setzt man zu einer Lösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure Silbersulfat hinzu, so verschwindet die zuerst auftretende schwarzbraune Färbung des Silberperoxyds stets nach einigen

¹⁾ loc. cit.

²⁾ vgl. die folgende Abhandlung.

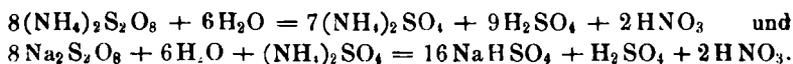
³⁾ Chem. News 90, 237. Vergl. Chem. Centralblatt 1905 I, 119.

⁴⁾ Diese Berichte 38, 747 [1905].

Tagen wieder vollständig, ohne dass sich Sauerstoff in nennenswerthen Mengen entwickelt, und ohne dass Ueberschwefelsäure in der Flüssigkeit noch vorhanden ist. Diese zuerst befremdende Erscheinung fand ihre Erklärung, als es gelang, in dem Flüssigkeitsgemisch die Anwesenheit erheblicher Mengen Salpetersäure festzustellen. Diese konnte nur aus dem Stickstoffgehalt des Ammonium-Sulfats bzw. -Persulfats stammen. Mithin oxydirt Silbersuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumsalze in saurer Lösung zu Salpetersäure.

Mit dieser Beobachtung findet sich eine Angabe Marshall's¹⁾ bestätigt, nach welcher Ammoniumpersulfat beim Erhitzen mit einer Silbersulfatlösung in Sauerstoff und Ammoniumsulfat zerfällt, wobei aber der Stickstoffgehalt des Letzteren z. Th. zu Salpetersäure oxydirt wird.

Ausser mit Ammoniumpersulfat wurden analoge Versuche mit Natriumpersulfat unter Hinzufügung von Zinkammoniumsulfat angestellt, dessen Stickstoffgehalt ebenfalls in Salpetersäure überging. In allen Fällen ergab sich — auf den Gehalt des Persulfats an wirksamem Sauerstoff bezogen, unter Abrechnung des in elementarer Form entwickelten Sauerstoffs — eine nahezu quantitative Ausbeute an Salpetersäure, sodass also weder salpetrige Säure, noch freier Stickstoff in nennenswerthen Mengen entstanden sein kann. Mithin vollzieht sich die Reaction nach folgenden Gleichungen:



Zu bemerken ist hierbei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Processes, dessen Anfangs- und End-Stadium sich durch folgendes Schema ausdrücken lässt:

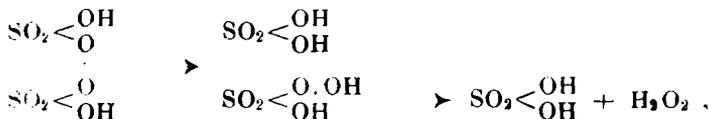


eine sehr geringe ist. So dauerte z. B. der Uebergang von 0.63 g Ammoniak (in Form von Ammoniumsalm) in 2.3 g Salpetersäure länger als 48 Stunden.

Bei Abwesenheit eines Silbersalzes ist dagegen eine Persulfatlösung nicht im Stande, gebundenes Ammoniak in schwefelsaurer Lösung zu Salpetersäure zu oxydiren. Es kommt diese energische Oxydationswirkung, die der von den Salpeterbakterien²⁾ ausgeübten ganz analog ist, also nur dem Silberperoxyd zu, nicht der Ueberschwefelsäure oder den aus ihr leicht entstehenden, anderen oxydirenden Agentien: dem Ozon, der Caro'schen Säure oder dem Wasserstoffsuperoxyd.

¹⁾ Proceedings Royal Soc., Edinburgh 23, 163; vergl. Chem. Centralbl. 1901, I, 559. ²⁾ Schlösing und Müntz, Jahresbericht 1879, 216.

Ersteres entweicht beim Erhitzen einer Lösung von Persulfat in verdünnter Schwefelsäure in grossen Mengen. Die hydrolytische Zersetzung der Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure und Caro'sche Säure und weiterhin der Letzteren in Schwefelsäure und Wasserstoff-superoxyd:



wird nach Baeyer und Villiger — wenigstens bis zur Caro'schen Säure — durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Persulfate in der Kälte bewirkt¹⁾. Wie ich feststellen konnte, vollzieht sich bei höherer Temperatur diese Hydrolyse aber schon vollständig mit verdünnter Schwefelsäure, wenn man z. B. 10 g Ammoniumpersulfat mit 20 ccm 10-proc. Schwefelsäure während 6-7 Stunden auf etwa 70° erwärmt. Ein Theil der Ueberschwefelsäure zerfällt allerdings hierbei in Schwefelsäure und Sauerstoff bezw. Ozon. Der Fortgang und der Endpunkt der Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Caro'sche Säure lassen sich mit Hülfe von Anilinwasser oder mit einer Silbernitratlösung leicht qualitativ verfolgen. Mit ersterem Reagens giebt Ueberschwefelsäure Anilinschwarz und event. Chinon, mit letzterem eine von Silbersuperoxyd herrührende Bräunung, während Caro'sche Säure mit Anilinwasser Nitroso- bezw. Nitro-Benzol²⁾ giebt und mit Silberlösung nicht reagirt.

Bei den oben beschriebenen Versuchen der Salpetersäurebildung befand sich stets Ammoniumsalz in grossem Ueberschuss. Wurde dagegen Persulfat im Ueberschuss (etwa im Doppelten) angewandt, indem eine verdünnte schwefelsaure Lösung von käuflichem, durch Ammoniumsalze verunreinigtem Natriumpersulfat mit Silbersulfatlösung versetzt wurde, so gingen im günstigsten Fall nur etwa 69 pCt. des vorhandenen Ammoniaks in Salpetersäure über; der übrige Theil des Ammoniumsalzes entzog sich stets, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen, der Oxydation. In der Annahme, dass die Ueberschwefelsäure rascher in Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt, als sich die, wie oben erwähnt, nur langsam verlaufende Oxydation von Ammoniumsalz vollzieht, wurde die Mischung in Schiessröhren eingeschlossen, um durch den Druck, der in Folge des entweichenden Sauerstoffs entsteht, die Zerfallsgeschwindigkeit der Ueberschwefelsäure herabzusetzen. Aber auch unter diesen Umständen gelang es nicht, das Ammoniak quantitativ zu Salpetersäure zu oxydiren.

¹⁾ Diese Berichte 34, 853 [1901].

²⁾ Nach Caro Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 845.

I. Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat.

0.6 g Silbersulfat wurden zunächst in 80 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure in der Hitze gelöst und dann zur wieder abgekühlten Lösung 40 g Ammoniumpersulfat gefügt. Diese in Folge der Bildung von Silbersuperoxyd schwarzbraune Mischung wurde in einer Pulverflasche, durch deren Gummistopfen ein Thermometer und ein Gasentbindungsrohr führten, während mehrerer Tage sich selbst überlassen und dabei der durch theilweisen Zerfall der Ueberschwefelsäure entstehende Sauerstoff gemessen.

In Folge der Reactionswärme stieg die Temperatur der Mischung bald über die der umgebenden Luft, und da hierdurch die Sauerstoffentwicklung bedeutend zunahm, wurde durch Einstellen der Flasche in kaltes Wasser gekühlt. Die Temperatur des Reactionsgemisches betrug so im Durchschnitt ungefähr 10–15°.

Nach 48 Stdn. war die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt und die Gasentwicklung im wesentlichen beendet, die im ganzen 194 ccm betrug. Diesem Gasquantum entspricht der Zerfall von 3.5 g Ammoniumpersulfat.

Als die Mischung nach weiteren 48 Stdn. völlig farblos geworden war, wurde die entstandene Salpetersäure abdestillirt, bis Schwefelsäuredämpfe auftraten. Das Destillat wurde dann mit aufgeschlämmtem und ausgewaschenem Baryumcarbonat neutralisirt, die erhaltene Baryumnitratlösung filtrirt und zur Trockne gedampft. Es ergaben sich 4.84 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2.3$ g Salpetersäure = 0.63 g oxydirtes Ammoniak. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass sich das angewendete Ammoniumpersulfat als etwa 96-procentig herausstellte¹⁾, und unter Abrechnung des durch die Sauerstoffentwicklung der Reaction entzogenen Persulfats, stellt die erhaltene Menge Baryumnitrat 98 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute dar.

Baryumbestimmung des Salzes:

0.5491 g Sbst.: 0.4863 g BaSO_4 .

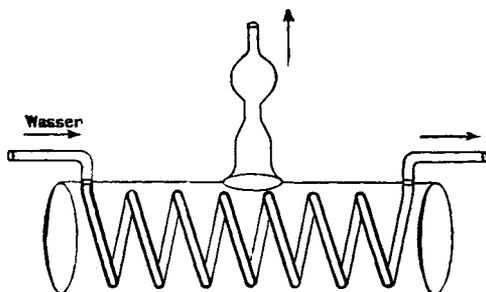
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Ber. Ba 52.55 Gef. Ba 52.19.

II. Natriumpersulfat und Zinkammoniumsulfat in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat.

Zu einer Lösung von 8 g Zinkammoniumsulfat (+ 6H₂O) und 0.6 g Silbersulfat in 100 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure wurden zunächst 50 g Natriumpersulfat hinzugefügt. Um die Auflösung des Letzteren

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung.

zu beschleunigen, wurde die Mischung in beistehend abgebildetem Apparate¹⁾, durch eine Schüttelmaschine ununterbrochen in Bewegung gehalten, zugleich mit fließendem Wasser gekühlt und der entwei-



chende Sauerstoff in einem Messzylinder aufgefangen. Nach 19 Stdn. wurden weitere 50 g Natriumpersulfat und nach 112 Stdn. eine Lösung von 25 g desselben Salzes in 50 ccm Wasser hinzugefügt.

Nach ca. 1 Woche begann die bis dahin schwarzbraune Mischung, heller zu werden. Es wurde nun das Kühlwasser abgestellt, und nach im ganzen 184 Stdn. die entstandene Salpetersäure abdestillirt und in Baryumnitrat verwandelt. So ergaben sich 8.39 g dieses Salzes.

Da sich dasselbe als verunreinigt durch Chlorid erwies, wurde eine gasometrische Salpetersäurebestimmung nach Schulze-Tiemann gemacht:

0.2318 g Sbst.: 41.4 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1867 g Sbst.: 33.7 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Ber. N_2O_5 41.33. Gef. N_2O_5 39.73, 39.87.

Daraus folgt, dass obige 8.39 g Baryumsalz 8.09 g reines $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ darstellen = 1.0562 g oxydirtes Ammoniak.

An Sauerstoff wurden 2265 ccm erhalten, die den Zerfall von ungefähr 43.7 g Natriumpersulfat anzeigen.

Nachdem die Salpetersäure abdestillirt war, wurde der Destillationsrückstand alkalisch gemacht, das unverändert gebliebene Ammoniak abdestillirt und titrimetrisch bestimmt. Es ergaben sich 0.1258 g Ammoniak, also nur etwa 10 pCt. der ursprünglich vorhandenen Gesamtmenge.

¹⁾ Der ganz aus Glas gefertigte, ca. 400 ccm fassende Apparat gestattet sowohl ein Arbeiten bei 0°, wenn man das zufließende Wasser vorher eine in Eis stehende Kupferschlange passieren lässt, als auch bei 100°, wenn man Dampf durch die Glasschlange leitet. Er ist von Gebr. Muenke, Berlin, Schumannstrasse 2. zu beziehen.

Für die Berechnung der Ausbeute sind von den angewendeten 125 g Natriumpersulfat 22.5 g abzurechnen, weil sich dasselbe als nur etwa 82-procentig¹⁾ herausstellte, und weitere 43.7 g auf Grund der Sauerstoffentwicklung. Aus den verbleibenden 58.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sind 8.41 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zu erwarten.

Mithin beträgt die Ausbeute 96.24 pCt. der Theorie.

III. Natriumpersulfat in schwefelsaurer Lösung ohne Gegenwart von Silbersulfat.

25 g Natriumpersulfat wurden in 40 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure gelöst und die Lösung destillirt, aus dem Destillat durch Behandeln mit Baryumcarbonat aber nur 0.04 g Baryumnitrat erhalten, das sich noch dazu als chloridhaltig erwies.

Möglicher Weise ist eine geringe Menge Salpetersäure in dem käuflichen Natriumpersulfat als Verunreinigung enthalten. Bei einem zweiten Versuch ergaben sich in 12.5 g Natriumpersulfat, die in 20 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure gelöst waren, selbst nach 8-tägigem Stehen nur Spuren Salpetersäure.

IV. Natriumpersulfat in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat.

1. 25 g Natriumpersulfat²⁾ wurden in 40 ccm $2\frac{1}{2}$ n. Schwefelsäure gelöst, welche 0.3 g Silbersulfat enthielt; diese Mischung blieb 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde noch etwas concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, die gebildete Salpetersäure abdestillirt und in Baryumnitrat verwandelt. An diesem ergaben sich 1.02 g = 68.6 pCt. der Theorie. Der Destillationsrückstand enthielt noch unverändert gebliebenes Ammoniumsalz.

2. 12.5 g Natriumpersulfat wurden mit einer Lösung von 0.2 g Silbersulfat in 25 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure im Schiessrohr während 3 Tagen auf etwa 50° erhitzt. Das Reactionsgemisch enthielt keine Ueberschwefelsäure mehr, wohl aber noch immer Ammoniumsalz und ergab 0.43 g Baryumnitrat = 58 pCt. der Theorie.

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Von Kahlbaum bezogen, enthaltend 0.1938 g Ammoniak, also 0.78 pCt., vergl. die folgende Mittheilung.