

370. G. Lunge: Ueber die Analyse von übermangansaurem Kali und Braunstein durch Wasserstoffsperoxyd.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der »Chemischen Industrie«, Juni 1885, S. 161, habe ich eine Methode beschrieben, um den Titer einer Chamäleonlösung, ohne Waage, Gewichte oder Substanz von bekannter quantitativer Zusammensetzung genau zu bestimmen, nämlich durch Behandlung des mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleons mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd und Messen des entbundenen Sauerstoffgases, von welchem genau die Hälfte auf das Chamäleon kommt, im »Nitrometer«. Ich glaubte diese Methode nicht nur als eine äusserst bequeme, in wenigen Minuten auszuführende, sondern auch als eine sehr genaue empfehlen zu dürfen, auf Grund von a. a. O. ausgeführten Beleganalysen.

Seitdem bin ich durch einen Auszug in diesen Berichten (Referate S. 367) auf eine Arbeit von Martinon aufmerksam gemacht worden (Bull. Soc. Chim., 20. April 1885, t 43, p. 355), welche mit Obigem im Widerspruche steht. Martinon giebt an, dass, wenn man zu einer angesäuerten Lösung von Wasserstoffsperoxyd eine solche von Kaliumpermanganat setze, der sämmtliche Sauerstoff des ersteren frei werde, was für analytische Zwecke auf dasselbe hinauskommt, als was man sonst annimmt, nämlich dass der active Sauerstoff des Wasserstoffsperoxyds zusammen mit einer genau gleichen Menge von activem Sauerstoff des Chamäleons frei wird. Bekanntlich hat man diese Reaction schon längst zur Titrirung des Wasserstoffsperoxyds mittelst Chamäleons angewendet, was Martinon noch einmal in Vorschlag bringt, ohne zu erwähnen, dass es schon bekannt sei. Ich meinerseits hatte vorgeschlagen, statt einer Titrirung mit der Bürette vielmehr den entwickelten Sauerstoff im Nitrometer zu messen und die Hälfte davon dem Wasserstoffsperoxyd zuzuschreiben, wobei man den Titer des Chamäleons gar nicht zu kennen braucht, ja, statt desselben ganz ebenso gut eine Chlorkalklösung anwenden kann, wenn nur Chamäleon oder Chlorkalk im Ueberschusse sind.

Was also die Analyse von Wasserstoffsperoxyd durch Chamäleon betrifft, so existirt kein Widerspruch zwischen Martinon und mir. Nun hatte ich aber angegeben, dass umgekehrt auch Chamäleon (wie auch Chlorkalk und Ferricyankalium) sich durch Behandlung mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd und Messen des entwickelten Sauerstoffs im Nitrometer analysiren lasse, und dass in diesem Falle der active Sauerstoff des Chamäleons genau die Hälfte des entwickelten Gases ausmache. Martinon aber sagt, dass, wenn man saures Wasserstoffsperoxyd zu neutralem Permanganat, oder reines Wasser-

stoffsuperoxyd zu saurem Permanganat setze, sich ein Niederschlag von Mangandioxyd bilde, indem das zuerst gebildete Manganoxydsalz auf das Permanganat einwirke. Es würden also aus $6 \text{KMnO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}_2$ nur 18 O entwickelt, während nach meiner Angabe aus $6 \text{KMnO}_4 : 30 \text{O}$ entstehen, wovon 15 auf die 6KMnO_4 kommen, indem natürlich $15 \text{H}_2\text{O}_2$ in Reaction treten.

Martinon giebt keine einzige Beleganalyse an und scheint seine Gleichungen nur nach einer qualitativen Reaction aufgestellt zu haben, welche auch ich öfters bemerkt, aber einfach als fehlerhaften Versuch interpretirt habe und noch interpretire. Wenn man nämlich das Chamäleon nur schwach ansäuert oder das Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam zusetzt, so entsteht allerdings ein Niederschlag von (mehr oder weniger reinem) Mangandioxyd, welcher im ersteren Falle bleibend ist (beruht ja doch die u. A. von Volhard angegebene Manganbestimmung auf dieser Reaction!), aber auch bei stark saurem Chamäleon, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd anfangs nur in ungenügender Menge und erst später mehr davon zusetzt, nur langsam verschwindet. Wenn man aber, wie ich es vorgeschrieben habe, das Chamäleon mit einer genügenden Menge von Schwefelsäure versetzt und einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd durch Neigen des Glases auf einmal zugiebt, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, entfärbt sich vollständig und nach einigen Secunden Schütteln ist sämmtlicher activer Sauerstoff des Chamäleons mit einer genau gleichen Menge von dem des Wasserstoffsuperoxyds entbunden, ganz wie ich es hingestellt habe. Dies wird nicht nur durch meine schon damals mitgetheilten Beleganalysen, sondern auch durch eine neue Reihe von Versuchen erwiesen, welche Hr. Alfred Biedermann für mich anzustellen die Güte hatte und wobei der Titer einer Chamäleonlösung sehr nahe übereinstimmend gefunden wurde, sei es, dass man ihn mit weichem Eisendraht im Ventilkolben oder mit Wasserstoffsuperoxyd im Nitrometer bestimmte. Im ersteren Falle fand man 1 ccm des Chamäleons = 0.00386 activen Sauerstoff, unter der Annahme, dass der Eisendraht 99.7 pCt. metallisches Eisen enthalte; im zweiten Falle in zwei völlig übereinstimmenden Versuchen 1 ccm Chamäleon = 0.00377 Sauerstoff. Da man hier nicht von Annahmen über den Gehalt des Eisendrahtes abhängig ist (Mohr'sches Salz oder Oxalsäure als Grundsubstanzen involviren bekanntlich noch grössere Fehlerquellen), so wird man die Nitrometerbestimmung für genauer halten dürfen. Bei meinen eigenen früheren Versuchen war die Uebereinstimmung zwischen beiden Methoden eine so gut wie vollkommene gewesen.

Ein noch bestimmterer Beweis dafür, dass bei Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd (und das war doch die von mir von vornherein aufgestellte Bedingung) die von mir und nicht die von Martinon angegebene Reaction eintritt, liegt darin, dass das Mangan-

dioxyd selbst in saurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd seinen activen Sauerstoff zugleich mit dem des Wasserstoffsperoxyds abgiebt: $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$. Sonderbarer Weise führt Martinon dies selbst vorher an, ohne zu beachten, dass dadurch sein später angeführter Schluss in Bezug auf das Permanganat hinfällig wird. Schon ehe Martinon's Abhandlung mir bekannt wurde, hatte ich die Idee gefasst, auch die Braunsteinanalyse vermittelt Wasserstoffsperoxyds, also auch wieder ohne Waage, Gewichte oder Normalsubstanz, auszuführen. Die von Hrn. Biedermann ausgeführten Versuche haben nun gezeigt, dass dies in der That eine völlig genaue Analysenmethode ist. Feinst gepulverter, spanischer Braunstein zeigte bei der Bestimmung nach der Eisenvitriolmethode, wie sie in meinem Handbuche der Sodaindustrie II, 734, und in dem Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation S. 126 beschrieben ist: 62.1 und 62.3 pCt. MnO_2 ; im Nitrometer mit Wasserstoffsperoxyd bestimmt: 62.2 und 62.4 pCt. MnO_2 . Es dürfte also auch keine bequemere und genauere, dabei von Titerstoffen ganz unabhängige, Methode existiren, als die hier vorgeschlagene. Dabei ist natürlich so zu verfahren, dass man den feinst gepulverten Braunstein im äusseren Raume des Zersetzungsfläschchens mit ganz verdünnter Schwefelsäure schüttelt, um etwa vorhandene kohlen-saure Salze zu zersetzen, dann erst eine jedenfalls überschüssige Menge von Wasserstoffsperoxyd in das innere Röhrchen giesst, das Fläschchen an das Nitrometer ansteckt, durch Neigen die Substanzen vermischt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, dass die Zersetzung beendet ist. Ganz ebenso kann man natürlich den regenerirten Braunstein des Weldon-Verfahrens analysiren.

Anhangsweise möchte ich den in der »Chem. Ind.« a. a. O. angeführten Substanzen, welche man mit Hilfe des Nitrometers analysiren kann, noch Zinkstaub und Ferrum reductum anreihen, bei denen der durch Säuren entwickelte Wasserstoff gemessen wird.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.