

## Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1886.)

Vor Kurzem hat Gläser (Monatshefte VI, 329) die Behauptung aufgestellt, dass neutrale Lösungen von unterschwefligsaurem Natron durch Kaliumpermanganat in der Kochhitze vollständig oxydirt werden, d. h. sämtlicher Schwefel des genannten Salzes in Schwefelsäure überführt wird. Früher schon hatten wir den Nachweis geführt (Monatsheft IV, 738), dass bei gewöhnlicher Temperatur nur in alkalischer Lösung vollständige Oxydation stattfindet und wir haben nunmehr, durch Gläser's Arbeit veranlasst, unsere früheren Versuche wieder aufgenommen, erweitert durchgeführt und dabei gefunden, dass auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber — wie Gläser angibt — in neutraler Lösung vollständige Oxydation bewerkstelligt wird.

Wir suchen diesen Nachweis auf indirectem Wege zu erbringen, da uns dieser vollkommen einwurfsfrei erscheint, während die directe Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure bekanntermassen an Fehlerquellen gebunden ist, wodurch geringe Differenzen gegenüber den theoretisch ermittelten Werthen sehr leicht als Versuchsfehler angesehen und vernachlässigt werden können.

Unsere Beweisführung stützt sich auf die Erwägung, dass bei vollständiger Oxydation in dem Filtrate, welches nach der Fällung der entstandenen Schwefelsäure erhalten wird, keinerlei Schwefelverbindung mehr beobachtet, demnach durch Behandlung dieses Filtrats mit Chlor oder Brom eine neuerliche Schwefelsäurebildung nicht hervorgerufen werden kann.

Wir haben demzufolge wiederholt Mengen von 1 bis 2 Grm. unterschwefligsauren Natrons in neutraler wässriger Lösung bei

Kochhitze so lange mit Chamäleon versetzt, bis dauernde Rothfärbung eintrat, den Überschuss des letzteren mit Alkohol weggenommen, vom gebildeten Niederschlage filtrirt, im Filtrate die Schwefelsäure in gewohnter Weise gefällt und das neuerlich gewonnene Filtrat in der Wärme mit Bromwasser digerirt. Jedemal entstand, fast unmittelbar nach dem Zufügen des Bromwassers in der Lösung ein deutlicher Niederschlag von Baryumsulfat und damit ist der Beweis erbracht, dass durch das Kaliumpermanganat unter den angeführten Bedingungen nicht aller Schwefel des Natriumthiosulfats in Schwefelsäure überführt wurde. Wahrscheinlich wird ein geringer Theil bloß zu Dithionsäure oxydirt, denn dieser kommt von allen Thionsäuren allein die Eigenschaft zu, in der Kochhitze nicht durch Kaliumpermanganat, wohl aber durch Halogene höher oxydirt zu werden.

Stellt man den gleichen Versuch in alkalischer Lösung sowohl bei gewöhnlicher, wie bei höherer Temperatur an, so bleibt die von der gebildeten Schwefelsäure befreite Lösung nach dem Zusatz von Bromwasser vollkommen klar.

Dass Gläser bei seinen directen Bestimmungen der Schwefelsäure Werthe erhielt, die mit den von der Theorie verlangten ziemlich gut übereinstimmen, erklärt sich sehr leicht aus der bekannten Thatsache, dass das aus Lösungen von schwefelsauren Alkalien niederfallende Baryumsulfat stets erhebliche Mengen von Alkali mit sich reisst, und trotz guten Waschens hartnäckig zurückhält.

Damit ist wohl auch der Satz, den Morawski und Stingl (Journ. f. pr. Ch. 18. 86) aufgestellt haben und welcher besagt, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren vollständige Oxydation stattfindet, unhaltbar geworden, denn er besitzt nicht nur für das unterschwefligsaure Natron, wie wir nachgewiesen haben, sondern auch beispielsweise für das Glycerin und den Äthylalkohol, welche von den genannten Forschern in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen wurden, keine Anwendbarkeit. Für das Glycerin haben in jüngster Zeit R. Benedikt und R. Zsigmondy (Chem. Zeitg. 9, 975) nachgewiesen, dass nur in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Oxydation zu Oxalsäure bewirkt wird

und bezüglich des Alkohols hat der Eine von uns, gelegentlich einer anderen Versuchsreihe, wiederholt Gelegenheit gefunden, sich zu überzeugen, dass in neutraler Lösung neben Essigsäure, Aldehyd in deutlich nachweisbarer Menge entsteht.

Ebensowenig können wir der weiteren Behauptung von Morawski und Stingl, dass der bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehende Niederschlag stets der Formel  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  entspricht, beistimmen. Am einfachsten wird diese Annahme durch das Verhalten der Sulfite gegenüber übermangansaurem Kali widerlegt. Wir haben früher schon gezeigt und neuerlich bestätigt gefunden, dass dieselben thatsächlich in neutraler Lösung vollständig oxydirt werden, jedoch gelangen, je nach der Concentration der Lösungen, verschiedene Mengen an Kaliumpermanganat zum Verbrauch. Dieselbe Menge von Sauerstoff wird also unter verschiedenen Bedingungen von verschieden grossen Meugen übermangansauren Kali's geliefert und es folgt logischerweise daraus, dass die hiebei entstehenden Manganite eine wechselnde Zusammensetzung haben müssen.

Leider lässt sich der Beweis nicht noch überdies durch die Analyse der gebildeten Niederschläge erbringen, weil nach den übereinstimmenden Resultaten, welche verschiedene Forscher gefunden haben, dieselben durch das Waschen mit Wasser in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung eine nicht unbedeutende Veränderung erleiden.

Bemmelen, welcher sich sehr eingehend mit dem Studium der Manganite beschäftigt hat (Journ. f. pr. Ch. 23, 341), sagt unter Anderem über diesen Gegenstand (S. 348): „Es lässt sich nun sehr gut erklären, warum viele Chemiker keine constanten Zahlen bei der Bereitung von Manganiten erhalten haben und vergeblich versuchten, Verbindungen nach einfachen Formeln zu erhalten. Sie hatten Dissociationsproducte unter den Händen und zerlegten diese noch weiter durch das Auswaschen mit kaltem oder heissem Wasser“. Und dann weiter an anderer Stelle (S. 380): „Selbst die Verbindung von Morawski und Stingl durch die Reduction von Kaliumpermanganat mittelst Glycerin, Alkohol, Oxalsäure u. s. w. erhalten — als  $8(\text{MnO}_2)\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — hat wohl keine constante Zusammensetzung. Alder Wright und

Menke erhielten nach dieser Methode Präparate mit 12,  $17\frac{1}{2}$ ,  $6\frac{1}{3}$  Molekulen  $MnO_2$  auf 1 Molekul  $K_2O$ , statt immer mit 8 Molekulen  $MnO_2$ . Alle diese Präparate stellen nur eine, bis zu einem gewissen Grade durch Wasser dissociirte Verbindung von Mangandioxyd, Kali und Wasser dar. Wenn die Verbindung auch bei ihrer Bereitung erst viel Kali, Kalk u. s. w. enthält, so vermag Wasser eine gewisse Menge zu ersetzen u. s. w.“

Post, welcher fand (Berl. Ber. 13, 50), dass alle Mangandioxydverbindungen so schwer auszuwaschen sind und bei fortgesetzter Anwendung von grösseren Mengen Wasser immer noch Alkali, Kalk u. s. w. verlieren, so dass es unsicher bleibt, ob ein Präparat schon für die Analyse genügend rein ist, nimmt infolge dessen an, dass die Art und Weise, wie der Kalk u. s. w. mit dem Mangandioxyd gebunden ist, nicht chemischer Natur sein kann.

Esenso weist Lunge (Dingler 242, 374) darauf hin, dass die sämtlichen mühevollen Analysen von Post, welche sich auf gewaschenen Weldonschlamm beziehen, für die Beurtheilung dieser Frage werthlos sind, weil sich der Schlamm dabei zersetzen kann.

Mit Rücksicht auf diese uns bekannten Thatsachen haben wir seiner Zeit, um ein annäherndes Bild über die bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehenden Manganniederschläge zu gewinnen, diese nur solange gewaschen, bis die alkalische Reaction der Waschwässer nicht mehr deutlich wahrnehmbar war und dann für die Zusammensetzung derselben Werthe gefunden, die am angenähertsten der Formel  $KH_3Mn_3O_8$  entsprechen.

Wie sehr die Zusammensetzung der Niederschläge durch fortgesetztes Waschen mit Wasser verändert wird, davon haben wir uns jetzt, zur weiteren Bestätigung des früher Angeführten, wiederholt überzeugt. Ein in alkalischer Lösung von Natriumthiosulfat mit Chamäleon bei gewöhnlicher Temperatur erhaltener Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis die Waschwässer bei der Prüfung mit Phenolphthalein keine Spur einer alkalischen Reaction mehr zeigten und sich ebenso vollkommen frei von Schwefelsäure erwiesen, hierauf bei  $100^\circ$  im Vacuum getrocknet und analysirt.

1. 0.9069 Grm. Substanz gaben 0.7773 Crm. Mangansulfid, das entspricht 54,18 Perc. Mangan.
2. 1.2030 Grm. Substanz lieferten 1.0345 Grm. Mangansulfid, das ist 54,36 Perc. Mangan.

Zwei in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Niederschläge und wie oben gewaschen, ergaben folgende Resultate:

1. a) 0.4817 Grm. Substanz gaben 0.4220 Grm. Schwefelmangan = 55,38 Perc. Mangan.
- b) 1.6315 Grm. Substanz gaben 1.4253 Grm. Schwefelmangan = 55,23 Perc. Mangan.
2. a) Aus 1.4290 Grm. Substanz wurden 1.2337 Grm. MnS erhalten, welche 54,57 Perc. Mangan entsprechen.
- b) Aus 1.9464 Grm. Substanz resultirten 1.6643 MnS = 54,05 Perc. Mangan.

Die meisten der hier gefundenen Werthe für Mangan entsprechen sehr gut denjenigen, welche die Formel  $\text{KH}_3\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  verlangt, nichtsdestoweniger wäre es, Obigem nach, sehr übereilt, wenn wir behaupten wollten, die in den Lösungen ursprünglich entstandenen Niederschläge haben die Zusammensetzung  $\text{KH}_3\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ . (Diese Formel verlangt nämlich an Mangan 54,01 Perc., während wir in 4 Fällen 54,05, 54,18, 54,36, 54,57 Perc. gefunden haben.)

Bemerken wollen wir schliesslich noch, dass sich die Niederschläge trotz des tagelangen Waschens noch immer nicht völlig frei von Verunreinigungen erwiesen; alle enthielten noch deutlich nachweisbare Mengen an Schwefelsäure.

Die zahlreichen Untersuchungen, welche von verschiedenen Experimentatoren über die Manganite ausgeführt wurden und die von uns beigebrachten Thatsachen stellen unwiderleglich das Eine fest, dass die bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren erhaltenen Manganniederschläge keine constante, sondern vielmehr eine wechselnde Zusammensetzung besitzen und dass die Analyse derselben kein Hilfsmittel darbietet, um über ihre Constitution einen näheren verlässlichen Aufschluss zu gewinnen.

---