

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.

Von M. Gläser.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Die von Hönig und Zatzek gemachte Mittheilung (Monatshefte VII, 48), dass in neutraler Lösung und Kochhitze das unterschwefligsaure Natron durch Kaliumpermanganat nicht vollständig zu schwefelsaurem Natron oxydirt werde, hat mich veranlasst, die der Oxydation sich entziehenden Mengen des unterschwefligsauren Natrons quantitativ zu bestimmen.

1·2—1·5 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron wurden mit einem Überschusse von Permanganat (1 CC. der Permanganatlösung enthielt 0·007487 Grm. $K_2Mn_2O_8$) bei Kochhitze versetzt und durch 15 bis 20 Minuten im Kochen erhalten; im Filtrate vom braunen Niederschlage wurde der Überschuss des Chamäleons mit Alkohol zerstört, worauf wieder filtrirt und hierauf auf gewöhnliche Weise die Schwefelsäure gefällt wurde. Zu dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt wurde Bromwasser zugesetzt und sodann auf circa 100 CC. eingeeengt. Der nun erhaltene schwefelsaure Baryt wurde gewogen und hierbei gefunden, dass 1·98—2·69% des unterschwefligsauren Natrons nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden.

Zu circa 1·5 Grm. krystallisirtem unterschwefligsauren Natron wurde nun ein Überschuss von Chamäleon — und zwar von derselben Concentration wie bei den vorhergehenden Versuchen — zugesetzt und am Rückflusskühler durch acht bis neun Stunden im Kochen erhalten, worauf die Bestimmung des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats so wie früher durch-

geführt wurde. Zwei in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass sich 0·21% und 0·30% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ der Oxydation entzogen hatten.

Weiters führte ich die Oxydation mit concentrirter Permanganatlösung (1 CC der Lösung enthielt 0·05996 Grm. $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$) aus. Ich liess in 90 CC. dieser Chamäleonlösung, welche vorher kochend heiss gemacht wurde, 10 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 CC. = 0·30214 Grm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) einfliessen und erhielt hierauf noch durch etwa 15 Minuten im Kochen. In diesem Falle war die Oxydation eine vollständige, zu welchem Resultate schon seiner Zeit G. Brügelmann¹ gelangte.

Hierauf oxydirte ich schliesslich noch unterschwefligsaures Natron in mit kohlsaurem Kali alkalisch gemachter Lösung durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur und untersuchte in der oben angegebenen Weise, ob nicht auch hier nach Zusatz von Bromwasser schwefelsaurer Baryt nachzuweisen wäre. Drei derartige Versuche ergaben, dass geringe Mengen vom unterschwefligsauren Natron nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden, wesshalb man auch hier die Oxydation keine vollständige nennen könnte.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, dass das Natriumthiosulfat durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden kann, was ja von vornherein plausibel war. Dass die Oxydation in alkalischer Lösung rascher und leichter von sich geht, wurde von mir nie bezweifelt oder in Abrede gestellt.

Es soll überhaupt hervorgehoben werden, dass ich nicht — wie Hönig und Zatzek zu meinen scheinen — das Hauptgewicht auf die vollständige Oxydation, als vielmehr auf die Entstehung der Verbindung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ im Niederschlage lege. Auf v. Bemmelen sich berufend erklären Hönig und Zatzek, dass die durch die Einwirkung oxydirbarer Körper auf Kaliumpermanganat entstehenden Manganite sich durch Auswaschen mit Wasser zersetzen und citiren auch eine Stelle aus der Abhandlung Bem-

¹ Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. XXIII, 24.

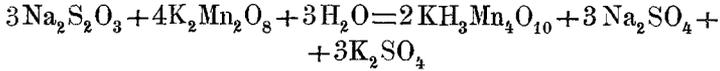
melens (Journ. f. pr. Ch. 23, 380), wonach die von Morawski und Stingl aufgestellte Verbindung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ nicht constant zusammengesetzt sein soll, da Alder Wright und Menke Niederschläge von anderer Zusammensetzung fanden. Ein nur oberflächliches Durchsehen der Originalabhandlung von A. Wright und Menke¹ ergibt, dass diese Arbeit mit der von Morawski und Stingl in gar keinem Zusammenhange steht; denn auf oxydirbare Körper Chamäleon bei 30—35° C einwirken lassen, heisst wohl nicht bei Kochhitze oxydiren; auch verwandten Wright und Menke bei der Oxydation nicht die genügende Menge von Chamäleon, sondern hatten immer einen Überschuss des reducirenden Körpers. Hingegen übergehen Hönig und Zatzek die Stelle der Bemmelen'schen Abhandlung (pag. 381), welche besagt, dass die nach der Methode von Morawski und Stingl erhaltene Kaliverbindung schon ziemlich widerstandsfähig sei. Diesen Satz möchte ich dahin erweitern, dass ich die besagte Verbindung als vollkommen widerstandsfähig, durch Waschen mit kaltem oder heissen Wasser nicht zersetzbar anspreche.

Hönig und Zatzek theilen auch in ihrem Aufsatze vier Analysen von in alkalischer und in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Manganiten mit, welche ganz andere Resultate ergaben, als die von den beiden Autoren in ihrer ersten Abhandlung (Monatshefte IV, 744) publicirten.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass ich Manganite, welche in alkalischer oder neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt wurden, nie der Analyse unterzog und dass sich meine Angaben daher immer auf in neutraler Lösung bei Kochhitze erhaltene Manganite bezogen. Bei diesen aber überzeugte ich mich schon früher (Monatshefte VI, 329), sowie jetzt neuerdings durch zahlreiche Analysen, dass der Mangangehalt constant circa 52% beträgt, und überhaupt, die Zusammensetzung derselben am besten der Formel $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ entspricht.

¹ Journ. of the Chem. Soc. 1880, IV, 22.

Ich finde daher keine Veranlassung von der von mir seiner Zeit aufgestellten Gleichung



abzustehen, sondern ich halte im Gegentheil dieselbe sowohl für den bei der Oxydation des unterschwefligsauren Natrons mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung bei Kochhitze und in neutraler Lösung verlaufenden Process, als auch für die Hauptreaction, welche bei der Einwirkung von verdünnteren Chamäleonlösungen auf Natriumthiosulfat unter den vorher genannten Umständen verläuft, aufrecht.
