

## I.

*M a r g u e r i t e.**Chamaeleon minerale.*

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure.

Zweites Capitel.

## Allgemeines Verhalten.

Das übermangansaure Kali ist zuerst von Marguerite\*) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt im reinen Zustande schwarze, glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper  $\frac{5}{7}$  seines Sauerstoffgehalts abgibt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxysalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel  $KO + Mn_2O_7$  und das Atomgewicht 158,25. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammenkommen kann, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, indem es 10,8 Proc. Sauerstoff abgibt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zer-

\*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 18, 244.

fällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässrige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interessirt uns aber am meisten das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von concentrirter Kalilösung verwandelt die Farbe in grün, Verdünnung und Zusatz von etwas Säure bewirkt wieder die rothe Farbe.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz zerstört. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das gewöhnliche Salz einen Ueberschuss an freiem Alkali hat, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganoxyd nieder, dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, dass das Erkennen des Endes der Operation unmöglich ist. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Concentration und durch zu wenige Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säuren wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt. Die Trübung bei eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kann durch Zusatz von Säuren leicht weggenommen werden.

Die Salzsäure wird bei starker Concentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nothwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, oder wenn sie Schwefelsäure enthält, welche aus dem im gewöhnlichen Chamaëleon (nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali) enthaltenen Chlorkalium Salzsäure in Freiheit setzt, muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Blutes eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Klee-säure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem Falle ist die Analyse als unrichtig anzusehen, indem nun auch von dem Salze ein Theil durch die Salzsäure zerstört worden ist, welche nicht gemessen werden soll. Wenn man also genöthigt ist, Salzsäure zuzufügen, um

die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte. Aus diesem Grunde nehme ich auch dem frisch bereiteten Chamäleon nicht durch Salpetersäure, wie Einige rathen, sondern durch verdünnte Schwefelsäure seine zu grosse Alkalität.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt, entfärbt dasselbe nicht, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1) Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Tinte die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2) Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxysalze sind wirkungslos. Da wir aber im sauren chromsauren Kali ein besseres Bestimmungsmittel des Zinns haben, weil Zinnchlorür die Jodstärke entfärbt, Eisenoxydulsalze aber nicht, so wird das Chamäleon bei Zinnsalzen nicht angewendet.

3) Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben eben so wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt.

4) Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon. Da sich bei der Desoxydation der Eisenoxdsalze immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten zu beachten.

5) Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxydulsalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxydationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht leicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs vom Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6) Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch davon keinen Gebrauch, da man in der Jodlösung ein weit besseres Bestimmungsmittel dieser Körper hat.

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9) Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe fern zu halten, was keine Schwierigkeit hat.

10) Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, der Sublimat, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber im zweitfolgenden Capitel.