

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 9.

Über die Rolle des Chlorcalciums, die Bildung und die Beschaffenheit der „steifen Chargen“ bei der Weldon'schen Braunstein-Regenerierung.

Von

J. Wiernik.

Welch' wichtige Rolle bei der Weldon'schen Braunsteinregenerierung dem Chlorcalcium zuzuschreiben ist, ist allgemein bekannt und war schon von Anfang der Einführung dieses wichtigen Verfahrens in die chemisch-technische Praxis festgestellt, da schon Weldon selbst s. Z. Beobachtungen darüber anstellte und anstellen liess. Eine nähere Angabe in Bezug auf diesen Gegenstand finden wir indess erst in Lunge's „Handbuch der Sodaindustrie“, 1879, II, 820 in Form einer Mittheilung Schaffner's in Aussig, aus welcher hervorgeht, dass der Oxydationsprocess nur dann günstig verläuft, wenn in den Manganlaugen auf jedes Molecul $MnCl_2$ mindestens 2, besser aber 2,5 Mol. Chlorcalcium vorhanden sind, wobei gleichzeitig bemerkt wird, dass namentlich die so grosse Störungen im Betriebe verursachenden „steifen“ oder „dicken“ Chargen leicht bei Mangel an Chlorcalcium entstehen. Der Gegenstand ist seither in Publicationen gar nicht behandelt worden, und erst in den letzten Jahren veröffentlichten Lunge und Zahorsky (d. Z. 1892, 631) eine umfassende und werthvolle Abhandlung über Laboratoriumsversuche in grösserem Maassstabe, die zum Zweck der Feststellung, inwiefern die Anwesenheit verschiedener Mengen von Chlorcalcium den Verlauf des Oxydationsprocesses beeinflusst, ausgeführt worden sind.

Ich hatte nun gerade vor einiger Zeit die Gelegenheit gehabt, analoge und nach mancher Richtung erweiterte Beobachtungen und Versuche im Grossen, an einem in regelmässigem Betriebe sich befindenden grösseren Weldonapparate anzustellen und dürften daher die von mir gewonnenen Resultate in Ergänzung der Mittheilungen von Lunge und Zahorsky ebenfalls von Interesse sein. — Ich liess mich bei Behandlung des fraglichen Gegenstandes von zwei Gesichtspunkten leiten, indem ich mir zur Aufgabe machte, genau festzustellen:

1. welche Rolle dem Chlorcalcium, bez. dessen Menge, hinsichtlich des Endresultates der Oxydation zuzuschreiben ist, und
2. welchen Einfluss das Chlorcalcium, bez. dessen in den Manganlaugen vorhandene Menge, auf die Beschaffenheit des Inhaltes des Oxydationsthurmes und auf den allgemeinen Verlauf des Oxydationsprocesses ausübt.

Folgende Factoren wurden dabei in's Auge gefasst:

1. der Chlorcalciumgehalt der zur Oxydation verwendeten, neutralisirten und geklärten Laugen;
2. deren Concentration, bez. deren Mangan-gehalt im Liter;
3. die Quantität des zur Fällung (als Kalkmilch) verwendeten Kalkes;
4. die Quantität des im Überschuss zugesetzten Kalkes;
5. die Concentration der Kalkmilch;
6. die Geschwindigkeit des Zusetzens der Kalkmilch;
7. die Geschwindigkeit des Lufteinblasens und deren absolute Menge;
8. die Temperatur des Oxydationsthurminhaltes und schliesslich
9. die Menge der (vor Zusatz der Beendigungslauge) gebildeten MnO_2 , in Procenten ausgedrückt.

Die Ergebnisse der Prüfung der ersten Frage, d. h. des Einflusses des Chlorcalciums auf das Endresultat der Oxydation, sind in folgender, 40 Versuche umfassender Tabelle I zusammengestellt.

Die Tabelle ist nach steigendem $CaCl_2$ -Gehalt angeordnet. Jede Nummer bedeutet eine im Grossen bei 60° regelrecht ausgeführte Oxydation. Jede Reihe (A, B, C u. s. w.) umfasst Oxydationen von Laugen, deren Chlorcalciumgehalt weniger als um 0,1 Mol. (auf den in MnO_2 ausgedrückten Mangangehalt bezogen) verschieden war. So gehören beispielsweise zur Reihe A diejenigen Oxydationen, bei welchen der Chlorcalciumgehalt der verwendeten Laugen (selbstredend vor Zusatz der Kalkmilch) 1,9 bis 2,0 Mol. betrug, die Reihe B enthielt 2,0 bis 2,1 Mol. $CaCl_2$, die Reihe C 2,1 bis 2,2 Mol. $CaCl_2$ u. s. w. bis Reihe O, wo wir bis auf 3,3 Mol. kamen. Das Angeführte ist übrigens aus der Tabelle zu ersehen.

Tabelle I.

Versuchsreihe	Laufende Nummer	Neutralisier- Mangan- laugen	Derer Gehalt an MnO ₂	Ge- sammt- MnO ₂	Ca Cl ₂ - Gehalt der Laugen	Ca Cl ₂ in Mol. (auf das MnO ₂ bezogen)	Zur Fällung ver- wendete Kalk- menge	Dieselbe Kalk- menge in Mol. (auf das MnO ₂ bezogen)	Im Über- schus- s zu- ge- setzter Kalk	Dieselbe Kalk- menge in Mol. (auf das MnO ₂ bezogen)	Ge- sammt- Kalk in Mol.	CaO g im l der Kalk- milch	Dauer des Kalkmilch- zusatzes in Minuten	Gesamt- Tourenzahl der Maschine (bis vor Zu- satz der Be- endigungs- lauge)	Ein- geblasene Luft ebm	Dauer Luft- blasens in Minuten	Mittlere Tourenzahl der Gebiessmaschine l. d. Minute	Mittlere Luft- menge l. d. Minute	Gebildetes MnO ₂ in Proc. (vor Zusatz der Beendigungslauge)	Bemerkungen
A.	1	25 766	58,4	1505	144,11	1,92	1135	1,17	198	0,20	1,37	200	—	—	—	—	—	—	85,32	
B.	2	25 766	60,3	1554	151,2	1,96	1142	1,14	195	0,19	1,33	230	—	—	—	—	—	—	80,92	
C.	3	26 655	58,6	1562	153,4	2,05	1040	1,03	264	0,26	1,29	200	17	12 573	4199,3	200	200	20,990	90,68	
D.	4	25 766	58,9	1517	162,5	2,10	1390	1,43	243	0,25	1,68	245	15	—	—	—	—	—	86,00	
E.	5	25 766	54,4	1402	158,8	2,28	1190	1,32	156	0,17	1,49	250	15	12 840	4288,5	195	195	21,992	90,88	
F.	6	26 299	55,2	1452	162,5	2,30	1115	1,20	232	0,25	1,45	205	15	11 302	3774,8	195	195	19,354	80,00	
G.	7	25 766	58,2	1500	172,9	2,34	1092	1,13	218	0,22	1,35	210	12	12 715	4246,8	195	65	21,773	94,94	
H.	8	25 766	56,6	1433	170,1	2,40	1040	1,13	217	0,23	1,36	200	12	11 847	3956,9	198	60	20,000	91,54	
I.	9	24 878	56,4	1408	178,0	2,47	1092	1,22	129	0,14	1,36	210	19	12 800	4275,2	210	61	20,360	93,76	
J.	10	26 655	54,5	1453	175,8	2,52	1092	1,17	198	0,12	1,29	210	12	10 980	3667,3	195	56	18,806	80,67	
K.	11	26 655	53,0	1413	171,0	2,52	1135	1,25	236	0,26	1,51	200	15	11 775	3932,8	195	60	20,170	86,06	
L.	12	25 766	51,7	1332	166,9	2,52	1305	1,52	84	0,10	1,62	240	18	12 130	4051,4	210	58	19,300	90,93	
M.	13	25 766	51,6	1330	167,1	2,53	1135	1,32	227	0,26	1,58	240	30	12 742	4255,8	210	60	20,266	70,93	
N.	14	25 766	55,2	1422	178,6	2,53	1040	1,12	215	0,22	1,34	230	18	11 335	3785,9	192	59	19,719	85,71	
O.	15	26 655	52,4	1397	172,7	2,58	943	1,07	248	0,28	1,35	210	20	10 972	3664,6	195	56	18,789	83,97	
P.	16	25 766	50,4	1299	165,8	2,58	1040	1,25	156	0,18	1,43	230	18	12 720	4248,5	210	60	20,231	94,96	
Q.	17	26 655	50,4	1343	169,6	2,63	1066	1,23	228	0,26	1,49	205	15	11 323	3781,9	190	59,5	19,900	89,28	
R.	18	25 766	49,4	1273	166,0	2,63	1135	1,38	194	0,24	1,62	240	12	11 972	3998,6	210	57	19,040	93,00	
S.	19	25 766	52,9	1363	177,7	2,63	1078	1,23	215	0,24	1,47	240	14	12 715	4246,8	195	65	21,773	94,32	
T.	20	25 766	52,3	1348	176,7	2,65	1042	1,20	208	0,24	1,44	210	14	11 641	3888,1	196	59	19,840	85,71	
U.	21	25 766	52,0	1340	176,0	2,70	1042	1,20	208	0,24	1,44	210	16	11 943	3989,0	200	60	19,904	89,59	
V.	22	25 766	49,4	1273	171,8	2,72	974	1,18	233	0,34	1,52	200	20	10 833	3618,2	210	52	17,230	85,50	
W.	23	25 766	45,0	1159	156,4	2,72	993	1,33	178	0,23	1,56	210	16	12 288	4104,2	210	58,5	19,543	90,99	
X.	24	26 655	49,0	1262	175,0	2,80	993	1,22	218	0,25	1,47	210	15	11 528	3850,4	210	55	18,335	86,00	
Y.	25	26 655	50,1	1335	178,5	2,80	1092	1,27	236	0,33	1,60	210	15	10 895	3638,9	195	56	18,660	90,50	
Z.	26	25 766	48,4	1247	173,1	2,80	1132	1,41	163	0,20	1,61	230	16	12 735	4253,5	210	60	20,255	96,26	
AA.	27	25 766	49,9	1296	178,8	2,81	1040	1,26	208	0,25	1,51	220	15	11 803	3942,2	190	62	20,750	86,97	
AB.	28	26 655	44,7	1191	175,8	2,88	1142	1,49	195	0,25	1,74	230	15	11 301	3774,5	195	58	19,353	91,30	
AC.	29	26 655	47,4	1263	175,4	2,89	1005	1,23	260	0,32	1,55	250	10	11 278	3766,9	195	58	19,317	87,85	
AD.	30	25 766	41,9	1080	163,3	3,00	832	1,20	156	0,22	1,42	210	12	11 062	3694,7	195	56,5	18,998	79,16	
AE.	31	26 766	47,8	1231	183,4	3,00	1033	1,30	208	0,26	1,56	230	15	10 958	3660,0	195	56	18,800	80,54	
AF.	32	26 655	46,8	1247	182,7	3,00	1135	1,41	258	0,32	1,73	240	10	11 319	3780,5	195	58	18,840	80,65	
AG.	33	25 766	47,1	1213	181,5	3,00	936	1,20	124	0,16	1,36	220	13	11 000	3674,0	195	56	18,472	92,55	
AH.	34	26 655	46,2	1231	181,5	3,08	1132	1,37	236	0,30	1,79	200	15	11 369	3797,2	195	58	19,413	88,70	
AI.	35	25 766	41,6	1072	168,4	3,10	946	1,37	72	0,10	1,47	200	16	10 531	3517,4	195	54	18,035	80,00	
AJ.	36	26 655	44,5	1186	180,9	3,19	1135	1,48	204	0,26	1,74	220	13	11 272	3764,8	195	58	19,303	88,75	
AK.	37	25 766	49,0	1262	198,9	3,20	1040	1,28	176	0,21	1,49	230	15	11 770	3930,0	195	60	20,002	84,81	
AL.	38	26 655	44,0	1173	181,5	3,24	1092	1,44	187	0,14	1,58	220	12	11 434	3819,0	193	59	19,787	84,42	
AM.	39	24 878	48,1	1197	200,0	3,26	1040	1,35	111	0,18	1,53	250	—	—	—	—	—	—	85,91	
AN.	40	26 655	44,4	1183	187,6	3,30	1064	1,41	201	0,26	1,67	250	—	—	—	—	—	—	80,50	

Sog. „Grane“ Charge, verur-
sacht durch eine ung. 15 Minuten
andauernde Unterbrechung des
Kalkmilchpumpens.

Ich bemühte mich nicht, Manganlaugen mit weniger als 1,92 Mol. CaCl_2 , ebenso nicht mit mehr als 3,3 Mol. CaCl_2 darzustellen, weil derartige Laugen im gewöhnlichen Betriebe des Weldonprocesses, so viel mir bekannt, nie vorkommen.

Die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse meiner Versuche stellen zunächst fest, dass die Concentration der Manganlaugen, sowie die Concentration und die Geschwindigkeit des Zusetzens der Kalkmilch keinen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation ausüben, und führen alsdann zu der von der bisherigen Annahme abweichenden Schlussfolgerung, dass die erzielte Oxydationsstufe von dem Chlorcalciumgehalte der verwendeten Manganlaugen direct ebenfalls nicht abhängig ist. Die Behauptung, das Endresultat einer Oxydation falle um so günstiger aus, je mehr Chlorcalcium in den Laugen enthalten ist, scheint somit ohne Weiteres keinesfalls zutreffend zu sein.

In der That beweisen obige Zahlen mit aller Deutlichkeit, dass man bei Laugen mit weniger als 2 Mol. CaCl_2 oder mit unerheblich mehr als 2 Mol. CaCl_2 ebenso gut eine Oxydationsstufe von 85 Proc., ja sogar 90 Proc. MnO_2 erzielen kann, wie bei Laugen mit höherem, $2\frac{1}{2}$ und 3 Mol. übersteigendem CaCl_2 -Gehalt. Man vergleiche z. B. nur Versuch No. 1 (A), Versuch No. 3 (B), Versuch No. 5 (D) und Versuch No. 7 (E), zu welch' letzterem Manganlaugen mit einem Gehalte von nur 2,34 Mol. Chlorcalcium verwendet wurden und dennoch eine Oxydation von 94,94 Proc. MnO_2 erzielt wurde.

Andererseits ist wiederum aus der Tabelle klar ersichtlich, dass ein hoher CaCl_2 -Gehalt der Laugen nicht unbedingt für einen hohen Oxydationsgrad Garantie bietend ist, denn ich erreichte bei Versuch No. 30 (L) nur 79,16 Proc., trotz der Gegenwart von 3 Mol. Chlorcalcium, beim Versuch No. 35 (M) mit 3,1 Mol. CaCl_2 nicht mehr als 80 Proc. und bei Versuch No. 40 (O) mit 3,3 Mol. CaCl_2 nur 80,5 Proc. MnO_2 . Damit ist wohl der Beweis erbracht, dass die Oxydirbarkeit des Manganhydroxyduls im Grossen bei der Mannigfaltigkeit der anderen mitwirkenden Factoren nicht von der Menge des vorhandenen Chlorcalciums, als solchen, abhängig ist.

Betrachtet man nun näher die Tabelle, so erkennt man mit Leichtigkeit, dass von diesen anderen Factoren die zur Oxydation verwendete Kalkmenge und die eingeblasene Luft von wichtiger Bedeutung für den zu erzielenden Oxydationsgrad sind, was schon übrigens Lunge in seinem „Handbuch der

Sodaindustrie“ (II, 820 u. 821) ausdrücklich hervorhebt.

Es liegt ja auf der Hand, dass unter sonst gleichen oder annähernd gleichen Umständen immer diejenige Oxydation höher ausfallen wird, während welcher intensiver oder mehr Luft eingeblasen worden ist, während welcher mehr Sauerstoff mit dem Manganhydroxydul in Berührung gebracht worden ist. Indess kann auch in denjenigen Fällen, wo der die Oxydirbarkeit des Mn(OH)_2 so sehr begünstigende Factor, — der Kalk (auf welchen wir weiter unten zu sprechen kommen) — zurücktritt, durch stärkeres oder länger andauerndes Blasen bedeutend abgeholfen werden. So erreichte ich z. B. bei Versuch No. 31 (L) nur 80,54 Proc. MnO_2 trotz der Gegenwart von 1,56 Mol. Kalk und von 3,0 Mol. Chlorcalcium, währenddem bei Versuch No. 9 (F) mit 1,36 Mol. Kalk und mit 2,47 Mol. CaCl_2 93,76 Proc. MnO_2 erzielt wurden. Im ersteren Falle betrug aber die Menge der eingeblasenen Luft nur 3660 cbm, im letzteren indess 4275,2 cbm.

Indess sucht wohl Niemand in der Praxis des Weldonprocesses ein möglichst günstiges Resultat der Oxydation mit Hilfe der Gebläsemaschine herbeizuführen, ohne auf einen richtigen Kalkzusatz zu achten. Dem Kalkzusatz habe ich daher auch bei den Versuchen besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Bei dieser Gelegenheit habe ich dessen Einfluss auf den allgemeinen Verlauf der Oxydation studirt und glaube als unumwundene Thatsache hinstellen zu können, dass gerade mit Rücksicht auf die erforderliche Quantität von überschüssigem Kalk die Gegenwart einer gewissen Menge Chlorcalcium in den Laugen für den günstigen Verlauf des Oxydationsprocesses absolut nothwendig ist.

Dass ein Zusatz von mehr als 1,5 Mol. Kalk auf jedes Mol. MnO_2 den zu erzielenden Oxydationsgrad besonders fördert, ist auch deutlich aus der Versuchstabelle zu ersehen. Bei allen Oxydationen, zu welchen ich so viel Kalk verwendet hatte, erreichte ich um so leichter ein hohes Endresultat. Die meisten davon waren aber gleichzeitig diejenigen, bei denen mir in den zur Oxydation verbrauchten Laugen viel Chlorcalcium zu Gebote stand und zwar die Oxydationen mit Laugen, deren CaCl_2 -Gehalt mehr als 2,6 Mol. betrug. Ich versuchte natürlich, bei Laugen mit geringerem Chlorcalciumgehalte mit ebenso viel Kalk zu arbeiten, doch es stellte sich heraus, was weiter unten näher erläutert wird, dass in solchen Fällen die Gefahr der Bildung einer „steifen Charge“ nahe lag. Es folgt

daraus, dass man für die Gegenwart von 2,5 bis 3 Mol. CaCl_2 in den Manganlaugen Sorge tragen muss, sobald man sich die die Oxydation so sehr fördernde Wirkung eines Zusatzes von mehr als 1,5 Mol. Kalk zu Nutzen machen will, ohne der Gefahr einer so lästigen Betriebsstörung, wie dies die „steifen Chargen“ sind, ausgesetzt zu sein.

In diesem Sinne muss die günstige Wirkung des Chlorcalciums für den Grossbetrieb des Weldonprocesses aufgefasst werden. Es wirkt nicht fördernd für sich allein, sondern es ermöglicht die Anwendung von mehr

zurückgeführt werden kann), denn die Umwandlung des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in Calciummanganit geht in solchen Fällen um so leichter und rascher von Statten.

Zur Besprechung des zweiten Theiles meiner Aufgabe übergehend, muss ich nochmals hervorheben, dass die Gegenwart einer gewissen Menge Chlorcalcium für den richtigen Verlauf der Oxydation, also mit Rücksicht auf die Vermeidung von „steifen Chargen“ durchaus nothwendig ist. Folgende in Tabelle II zusammengestellten 14 Versuche beweisen dies mit aller Deutlichkeit.

Tabelle II.

Laufende No.	Neutra- lisirte Mangan- laugen	Deren Gehalt an Mn O_2	Ge- sammt- Mn O_2	Ca Cl_2 - Gehalt der Laugen	Ca Cl_2 in Mol. (auf das Mn O_2 bezogen)	Zur Fällung ver- wendete Kalk- milch k Ca O	Dieselbe Kalk- menge in Mol. (auf das Mn O_2 bezogen)	Im Über- schuss zu- gesetzte Kalk- milch k Ca O	Dieselbe Kalk- menge in Mol. (auf das Mn O_2 bezogen)	Ge- sammt- Kalk in Mol.	Gebildetes Mn O_2 in Proc. (vor Zu- satz der Beendi- gungslauge)	Bemerkungen
l	g i. l	k	g i. l									
A. 1	25766	58,4	1505	144,1	1,92	1135	1,17	198	0,20	1,37	85,32	normaler Verlauf
A. 2	25766	60,3	1554	151,2	1,96	1142	1,14	195	0,19	1,33	80,92	normaler Verlauf
B. 3	25766	58,9	1517	162,5	2,10	1390	1,43	243	0,25	1,68	86,00	„Steife Charge“
C. 4	25766	52,7	1358	158,1	2,28	885	1,01	170	0,19	1,20	85,14	normaler Verlauf
C. 5	25766	54,4	1402	158,7	2,28	1190	1,32	156	0,17	1,49	90,88	„Steife Charge“
D. 6	25766	56,9	1466	167,0	2,30	1122	1,19	178	0,19	1,38	85,85	normaler Verlauf
D. 7	25766	47,9	1234	148,0	2,32	1135	1,43	136	0,15	1,58	89,15	„Steife Charge“
E. 8	24878	53,5	1331	169,4	2,48	1370	1,60	90	0,10	1,70	86,51	„Steife Charge“
F. 9	25766	48,5	1249	157,7	2,54	1042	1,30	208	0,26	1,56	82,67	normaler Verlauf
G. 10	26655	51,0	1359	172,6	2,65	1421	1,63	—	—	1,63	86,00	fast normal, nur eine der entnommenen Proben wurde beim Stehen breiartig
H. 11	25766	46,2	1190	164,4	2,80	1117	1,45	137	0,18	1,63	83,84	ganz norm. Verl.
H. 12	25766	49,0	1262	175,2	2,80	1170	1,44	191	0,23	1,67	87,83	normaler Verlauf
I. 13	26655	46,8	1247	182,7	3,00	1135	1,41	258	0,32	1,73	88,70	normaler Verlauf
I. 14	26655	46,2	1231	181,5	3,08	1182	1,49	236	0,30	1,79	92,55	normaler Verlauf

Kalk, wodurch eine bedeutend höhere Oxydationsstufe ohne übermässiges (mehr Dampf, also Kohlen kostendes) Blasen, sowie die Vortheile eines gut absetzenden Schlammes erzielt werden können.

Worauf diese Wirkung zurückzuführen ist, kann mit Bestimmtheit nicht gesagt werden. Die Eigenschaft, beträchtlich Kalk in Lösung zu bringen, welche durch die genauen Bestimmungen von Lunge und Zahorsky (a. a. O.) deutlich klargelegt worden ist, spielt hier jedenfalls eine wichtige Rolle. Aus den Versuchen von Lunge und Zahorsky geht indess auch gleichzeitig hervor, dass das Chlorcalcium nicht ausschliesslich durch seine lösende Kraft auf Kalk wirken kann, sondern dass noch dessen Lösungsvermögen für Mn O_2 begünstigend mitspielen muss, was allerdings eine plausible Erklärung ist. Es scheint aber besonders die Gegenwart von viel Kalk eine recht „beschleunigende“ Oxydationswirkung des gleichzeitig gelösten Manganbioxyd zur Folge zu haben (was vielleicht auf grössere Löslichkeit des Mn O_2 in Calciumoxychlorid

Auch diese Tabelle ist nach steigendem Ca Cl_2 -Gehalte geordnet. Wie ersichtlich, konnten alle diese Oxydationen zu Ende geführt werden. Ich bin dennoch in der Lage, bei No. 3, 5, 7 und 8 zu vermerken, dass ich mit „steifen Chargen“ zu thun hatte, nicht etwa weil der ganze Inhalt des Oxydationsturmes in diesen Fällen zu einem dicken Brei wurde (es wurde dafür gesorgt, dass dies nicht eintritt), sondern weil ich durch Entnahme von Proben von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Stunde mich mit aller Sicherheit davon überzeugen konnte, dass in den betreffenden Fällen der Inhalt des Thurmes für eine „steife Charge“ beschaffen war. Die (flüssigen) Proben erstarrten nämlich, der Ruhe überlassen, alsbald zu dickem, festem Brei (so lange die Oxydationen nicht genügend weit vorgeschritten waren), und hätte ich mich nicht ganz besonders auf der Hut gehalten und dafür nicht Sorge getragen, dass sich die Masse durch energisches Lufteinblasen in sehr lebhafter Bewegung befindet und rascher oxydirt wird, ich wäre gewiss jedes Mal Angesichts der lästigen Betriebs-

störung, die eingetreten wäre, zur Strafe für den übermässigen Wissens- und Forschungsdrang angewiesen worden, den Thurm eigenhändig mit Hacke und Schaufel zu entleeren.

Bei Reihe A, also dem niedrigsten Chlorcalciumgehalte, mit dem ich zu thun hatte (1,92 und 1,96 Mol.) verliefen die Oxydationen in normaler Weise, weil ich darauf achtete, dass nicht erheblich über 1 Mol. Kalk (1,17 und 1,14 Mol.) zur Fällung verwendet werde. Bei Reihe B (CaCl_2 -Gehalt = 2,10 Mol.) setzte ich nun zur Fällung einen Überschuss von Kalkmilch zu (= 1,43 Mol.) und erhielt so einen für „steife Charge“ beschaffenen Inhalt des Oxydationsthurmes. Davon überzeugten mich die vor Ablauf der ersten fünf bis sechs Viertelstunden entnommenen, zwar flüssigen Proben, welche aber bald, nachdem man sie der Ruhe überliess, fest geworden sind. In genau gleicher Weise verlief die Oxydation No. 5 (C), weil auch in diesem Falle zur Fällung des Manganhydroxyduls mehr Kalkmilch gebraucht worden ist (= 1,30 Mol.), als dies, wenn ich mich so ausdrücken darf, das vorhandene Chlorcalcium der Laugen vertragen konnte. Im Gegentheil verlief die Oxydation No. 4 (derselben Reihe), zu welcher Laugen mit dem genau gleichen Gehalte an CaCl_2 (= 2,28 Mol.) verwendet worden sind, in ganz normaler Weise (alle entnommenen Proben blieben flüssig und setzten rasch und gut ab), weil zur Fällung, diesem CaCl_2 -Gehalte entsprechend, eben nur 1,01 Mol. und in Allem nur 1,20 Mol. Kalk zugesetzt wurden.

Das Nämliche gilt für die Versuche No. 7 und No. 6 (D). Die Oxydation No. 8 hatte wiederum die „steife“ Beschaffenheit, No. 9 hingegen, trotzdem 1,3 Mol. Kalk für die Fällung und mit dem Überschuss 1,56 Mol.

verwendet worden sind, lediglich einen ganz normalen, gewöhnlichen Verlauf. Der Gehalt an CaCl_2 in den Laugen war aber in diesem Falle = 2,54 Mol und nicht, wie bei Versuch No. 5, 2,28 Mol.

Wurden ferner Laugen gebraucht, welche mehr als 2,5 Mol. CaCl_2 enthielten, so konnte ich getrost 1,41 bis 1,49 und sogar 1,63 Mol. (Versuch No. 10) Kalk zur Fällung verwenden, als Gesamtkalk sogar 1,73 und 1,79 Mol., — die entsprechenden Oxydationen verliefen glatt und normal.

Es geht nun aus Obigem deutlich hervor, dass, abgesehen von einer zu hohen Temperatur der Laugen (ich arbeitete übrigens immer, wie im regelmässigen Betriebe, bei 60°) eine Gefahr für die Bildung einer „steifen Charge“ dann vorhanden ist, wenn die Menge des in den Laugen enthaltenen Chlorcalciums weniger als 2,4 bis 2,5 Mol. (auf das in denselben Laugen vorhandene MnCl_2 bez. MnO_2 bezogen) beträgt und wenn dann zur Fällung des Manganhydroxyduls mehr als etwa 1,2 Mol. Kalk (als CaO berechnet) verwendet werden.

Dass diese Gefahr aber (auch in den betreffenden Fällen) nur zu Anfang des Oxydationsprocesses vorhanden ist und zwar vor Ablauf einer bis 1½ Stunden nach vollendeter Fällung des Manganhydroxyduls, d. h. so lange nicht eine, eine gewisse Grenze überschreitende Menge MnO_2 gebildet ist, davon überzeugen uns die in Tabelle III aufgeführten Beobachtungen.

Auf Grund obiger Resultate kann wohl behauptet werden, dass die Bildung der „steifen Chargen“ (bei Überschuss von Kalk und Mangel an Chlorcalcium) erst dann beginnt, sobald das Gemenge im Oxydationsthurm einen gewissen Gehalt an MnO_2 erreicht hat und zwar die Oxydationsstufe von ungefähr 30 bis 35 Proc.

Tabelle III.

Oxydation No. (vergl. Tabelle II)	Deren Beschaffenheit	Beschaffenheit der in nachstehend verzeichneten Zeitpunkten nach Zusatz der für die Fällung bestimmten Kalkmilch entnommenen Proben:							
		1/4 Stunde 1.	1/2 Stunde 2.	3/4 Stunden 3.	1 Stunde 4.	1 1/4 Stunde 5.	1 1/2 Stunde 6.	1 3/4 Stund. 7.	2 Stunden 8.
1	normal	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
3	„steife Charge“	do.	do.	breiartig	fest	breiartig	dickflüssig	do.	do.
5	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.
7	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.
8	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.
9	normal	do.	do.	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	do.	do.
10	fast normal	do.	do.	dickflüssig, nicht absetzend	breiartig	dickflüssig, nicht absetzend	do.	do.	do.
12	normal	do.	do.	flüssig	flüssig	flüssig	do.	do.	do.

NB. Alle mit „flüssig“ bezeichneten Proben setzten sehr gut und rasch ab.

Die Zusammensetzung dieser Proben in Bezug auf das „vorhandene“ und „totale“ MnO_2 war die folgende:

Tabelle IV.

Oxydation No.		Proben (vergl. Tabelle III)							
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	7,2	12,3	15,2	18,0	22,5	28,1	36,8	39,4
	Totales MnO_2 } g i. l . {	47,4	47,7	48,0	48,0	48,0	48,2	48,8	48,9
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	15,2	25,8	31,7	37,5	46,9	58,3	75,4	80,6
3.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	6,5	12,5	14,5	17,3	24,0	28,2	36,4	39,0
	Totales MnO_2 } g i. l . {	45,9	45,2	46,2	47,0	47,2	47,2	47,8	48,2
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	14,2	27,7	31,4	36,8	50,9	59,7	76,2	80,9
5.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	7,6	13,8	15,4	17,6	25,5	29,5	37,0	41,2
	Totales MnO_2 } g i. l . {	45,2	46,2	46,0	47,0	46,4	46,2	46,0	46,8
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	16,8	29,9	33,5	37,4	54,9	63,9	80,5	88,0
7.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	8,8	11,5	14,8	18,5	23,8	28,3	33,6	37,4
	Totales MnO_2 } g i. l . {	43,9	43,4	43,0	43,6	43,9	43,9	43,8	43,9
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	20,0	26,5	34,4	42,4	54,2	64,5	76,7	85,2
8.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	7,5	12,2	15,0	17,0	23,6	30,8	31,9	35,5
	Totales MnO_2 } g i. l . {	42,3	42,3	43,2	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	15,0	24,7	34,7	39,1	54,3	70,8	73,3	81,6
9.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	8,1	13,0	15,3	17,2	21,3	26,5	32,0	35,2
	Totales MnO_2 } g i. l . {	44,0	44,0	44,5	44,2	45,0	44,2	44,5	44,5
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	18,4	29,5	34,4	38,9	47,3	59,9	71,9	79,1
10.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	6,9	12,0	16,0	18,1	24,0	27,5	32,0	36,7
	Totales MnO_2 } g i. l . {	43,2	44,0	44,6	43,8	44,5	45,0	45,2	45,0
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	15,9	27,3	35,9	41,3	53,9	61,1	70,8	81,6
12.	Vorhandenes MnO_2 } g i. l . {	7,0	11,0	14,0	16,9	21,4	26,0	33,8	37,0
	Totales MnO_2 } g i. l . {	43,0	44,5	44,0	44,2	44,2	44,0	44,5	44,9
	Erreichte Oxydationsstufe (Proc.)	16,3	24,7	31,8	38,2	48,4	59,1	75,9	82,4

Meine Beobachtungen gestatten ferner die Schlussfolgerung, dass die Verdickung „par excellence“ erst bei einem Gehalte des Gemisches an MnO_2 von ungefähr 17 bis 19 g im Liter eintritt, entsprechend der Oxydationsstufe von 36 bis 39 Proc. Schliesslich beweisen die vorhin ermittelten Zahlen, dass, sobald einmal der Inhalt des Thurmes einen Gehalt von 25 bis 30 g MnO_2 im Liter erlangt hat, was je nach der Concentration der ursprünglichen Manganlaugen einer Oxydationsstufe von 55 bis 65 Proc. (sagen wir im Mittel 60 Proc.) entspricht, die Bedingungen für die „steife Charge“ nicht mehr vorhanden sind, das Gemenge wird und bleibt bis zu Ende des Processes dünnflüssig, der suspendirte Niederschlag dicht und kommt rasch, der Ruhe überlassen, zum Absetzen, wie sonst in normalen Fällen.

Dadurch erklärt sich die übrigens schon längst in der Praxis des Weldonprocesses gemachte Beobachtung, dass man gegebenen Falles der Bildung einer „steifen Charge“ durch recht kräftiges Blasen vorbeugen kann. Zweifellos fördert man ja so die Oxydation, man hilft sich also rascher über das kritische, für das Entstehen der verdickten Masse speciell beschaffene Stadium hinweg, indem man schneller die oben angeführte Oxydationsstufe erreicht, von welcher ab jede Gefahr ausgeschlossen ist.

Der interessanten Frage nach der Zusammensetzung der verdickten Masse habe ich versucht, näher zu treten. Die soeben

angeführten Beobachtungen lassen nun schon einige sichere Schlussfolgerungen zu, obwohl dennoch nicht behauptet werden kann, dass die Beschaffenheit des dicken Breies in allen Fällen eine constante sein wird. Mit Gewissheit scheint mir festgestellt zu sein, dass in der verdickten Masse sowohl das noch unveränderte Manganhydroxydul, als das schon gebildete Bioxyd als Bestandtheile der „verkittenden“ Substanz anzusehen sind, das Gemenge hätte sonst nicht gerade in einem gewissen Zeitpunkte der Oxydation die Tendenz, fest zu werden. Dieser Zeitpunkt ist derjenige, in welchem, wie schon erwähnt, die Oxydation bis zu 35 bis 40 Proc. vorgeschritten ist. Daher dürften in der verdickten Masse das MnO zu dem MnO_2 in dem Verhältniss von etwa 2 Mol. : 1 Mol. oder 5 Mol. : 3 Mol. stehen. Dass Kalk ebenso, schon a priori, zu den Bestandtheilen gerechnet werden muss, folgt deutlich aus dem Gesagten. Hingegen ist Chlorcalcium und zwar in Form einer Ausscheidung von Calciumoxychlorid, welche Ansicht s. Z. von Post vertreten war, nach den Ausführungen von Lunge und Zahorsky (a. a. O.), in der verdickten Masse nicht vorhanden. Ich habe in dieser Richtung einige Beobachtungen angestellt und fand ebenfalls, dass die Ansicht von Post mit der Wirklichkeit in der That nicht im Einklange steht. Ich bestimmte das Chlorcalcium in dem Filtrat aller Proben der in Tabelle III (s. o.) angeführten Oxydationen,

und stellte es sich heraus, dass dessen Gehalt in allen derselben Oxydation angehörenden Filtraten unverändert war und stimmte mit dem unter Berücksichtigung der eingetretenen Volumveränderung während der Oxydation berechneten CaCl_2 -Gehalt gut überein, ebenso in den normalen, wie in den anormalen Fällen. Somit kann in der verdickten, breiigen oder festen Masse der von mir untersuchten „steifen Chargen“ eine Bindung von CaCl_2 , sei es in Form von Calciumoxychlorid, sei es in anderer Form, nicht stattgefunden haben und wird wohl im Allgemeinen in keinem Falle stattfinden.

Die Zusammensetzung des festen Breies durch directe Analyse konnte in Folge der grossen Schwierigkeiten, auf welche man nothwendigerweise durch das Wesen dieser sich so rasch verändernden Masse stösst, nicht mit erwünschter Genauigkeit ermittelt werden, trotzdem mir viel Material zu Gebote stand. Behufs Befreiung der verdickten Substanz von der anhaftenden Flüssigkeit saugte ich dieselbe zwar mittels Vacuum in einem Wasserstoffstrome so stark als möglich ab und sorgte dafür, dass das Entleeren des Breies aus den dicht verschlossenen Aufbewahrungsflaschen in den Filtrirapparat, sowie später das Herausnehmen äusserst rasch geschehen, um jede Oxydation an der Luft zu vermeiden; dennoch konnte ich während des Arbeitens durch das Dunklerwerden der Substanz wahrnehmen, dass ich einer Oxydation nicht ganz vorgebeugt habe. Ausserdem musste ich ja von einem Waschen des abgesaugten Breies absehen, um nicht dabei womöglich einen Theil des gebundenen Kalkes in Lösung zu bringen. An dem ungewaschenen Brei blieb aber wiederum viel Chlorcalcium haften, wodurch die genaue Feststellung des richtigen Kalkgehaltes der verdickten Substanz, auf den es ja ankam, nothwendigerweise beeinträchtigt wurde, trotzdem ich von einer Correctur, dem ermittelten Chlorgehalte entsprechend, nicht Abstand genommen haben.

In Folge dessen kann aus den erhaltenen Werthen vieler Analysen eine einheitliche Formel für die „verkittende“ Substanz der „steifen Chargen“ dennoch nicht abgeleitet werden und muss ich mich begnügen, so lange es mir nicht gelingen wird, die betreffende Verbindung direct auf synthetischem Wege rein darzustellen, folgende Zusammensetzung für den wasserfreien Zustand als wahrscheinlich anzuführen:

41,64 Proc. MnO , 25,51 Proc. MnO_2 , 32,85 Proc. CaO , was einer Molecularzusammensetzung von 2 MnO , 1 MnO_2 , 2 CaO [Mn_3O_4 , 2 CaO] entsprechen würde.

Zusammensetzung und Brennwerth chinesischer Steinkohlenproben.

Von

C. Haeussermann und Wilh. Naschold.

Wiewohl bereits von mehreren Seiten Mittheilungen über die Zusammensetzung chinesischer Steinkohlen gemacht worden sind¹⁾, so erscheint es doch im Hinblick auf die Unvollständigkeit der vorliegenden Angaben nicht überflüssig, auch die neuerdings von uns ausgeführten Analysen einer Anzahl aus China stammender Steinkohlenproben zu veröffentlichen, zumal da wir in einzelnen Fällen die chemische Untersuchung durch die directe Brennwerthbestimmung ergänzt haben.

Die betreffenden Kohlenproben verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Regierungsbaumeisters G. Baur aus Stuttgart, welcher während der Jahre 1890 bis 1893 im Auftrag der Firma Fr. Krupp in Essen einen Theil von China bereiste und die Muster mit wenigen Ausnahmen an den Grubenorten selbst gesammelt hat.

Die meisten derselben entstammen der kohlen- und eisenerzreichen Provinz Shansi; daneben sind auch solche aus den Provinzen Honan, Hunan und Tshili oder Chili vertreten.

Die Proben, 22 an der Zahl, sind mit den Nummern 1 bis 17 und 24 bis 28 bezeichnet, und ist in der nachstehenden Zusammenstellung der Grubenort sowie die Lage des letzteren näher angegeben. Ausserdem ist auch die dortige Verwendungsweise angedeutet, soweit sie uns bekannt wurde.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Li-feng bei Tsching-hua, Prov. Honan. | } Ausgesuchte Stücke. |
| 2. Ebendaher. | |
| 3. Shen-hou, Prov. Honan. | |
| 4. Tai-chic bei Chi-chou-fu, Prov. Shansi. | |
| 5. Tsing-yuân-hsien, Prov. Shansi. | |
| 6. Li-chuân bei Pa-kung-chên, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi. | |
| 7. Chi-hua-hsien, Pao-ching-fu, Prov. Hunan, dient als Schmiedekohle. | |
| 8. Lao-lung-K'on bei Pao-ching-fu, Prov. Hunan, dient zum Silberschmelzen. | |
| 9. Heng-chou-fu, Prov. Hunan. Wird in Hankow als Hansbrand benutzt. | |
| 10. Yung-ch'ou-fu, Prov. Hunan. | |
| 11. Hsin-lung-K'on, Pao-ching-fu, Prov. Hunan. Wird zum Schmelzen von Silber und Bronze benutzt. | |
| 12. Ch'i-ling bei Chi-chon-fu, Prov. Shansi. | |
| 13. Yao-tze-h'ou bei Yin-ch'eng, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi. | |

¹⁾ Pumpelly, Geological Researches in China, Mongolia and Japan. 1886 p. 123.

Freiherr von Richthofen: China, II. Band, C. 1882 S. 783.