

schmelzen dieser fabrikmässigen Sulfosäure mit Kali haben wir allerdings bisher Erythroxyanthrachinon nicht erhalten; es ist aber möglich, dass dieses sich durch leichtes Verschmelzen zu Alizarin hierbei der Beobachtung entzieht. Wir werden in dieser Richtung die uns vorliegende Anthrachinonsulfosäure weiter untersuchen.

Berlin. Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

### 13. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Verbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemäss der in meiner, diesen Gegenstand behandelnden, ersten Mittheilung (d. Berichte XII, 1454)<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ankündigung theile ich im Folgenden die Ergebnisse von mit nicht oder nur wenig gewaschenem und nicht erhitztem Schlamm angestellten Analysen mit. Wenn diese nun auch meine früher geäusserte Ansicht bestätigen, dass die im Schlamm vorhandene Kalkmenge zu gering sei, um eine Verbindung mit  $MnO_2$  für wahrscheinlich zu halten, so glaube ich dennoch, dass eine Entscheidung darüber, ob es überhaupt salzartige Verbindungen der fraglichen Art gebe, nicht durch aus technischen Betrieben entnommenen Proben, sondern nur durch synthetische Versuche möglich ist (s. d. folgende Abhandlung).

Die Gegenwart kleiner Mengen von Kalk, Kali u. s. w., welche dem Mangandioxyd in den in Rede stehenden Verbindungen anzuhafte pflegen, lässt sich zum Theil durch die Thatsache erklären, dass, wie ich nachgewiesen habe, Manganmono- und -dioxyd bezw. -hydroxyd selbst bei Gegenwart von noch unzersetztem Manganchlorür Alkali, Kalk u. s. w. auf sich niederschlagen. Die Gegenwart von Calcium im Weldonschlamm erklärt sich aber vielleicht auch noch durch die Gegenwart von Calciumoxychlorid. Beim Erwärmen der Chlorcalciumfabriklaugung mit derjenigen Menge Kalkmilch, die dem sog. zweiten Kalkzusatz entspricht, auf die Temperatur, bei der der Process stattfindet, darauf folgendem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages, bis im Filtrat die Chlorreaction verschwand, enthielt der

<sup>1)</sup> In jene Abhandlung (sowie leider auch theilweise in die inzwischen erschienene ausführliche in den Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss) haben sich einige Ungenauigkeiten eingeschlichen. In der Tabelle S. 1458 muss es heissen in Spalte 3 nicht 2.31 sondern 2.34, in Spalte 5 nicht 18.91 sondern 20.62; in Spalte 7 nicht 1.09 sondern 1.64 und nicht 1.20 sondern 1.41; in Spalte 8 nicht 1.53 sondern 1.58 und nicht 1.36 sondern 1.44; in Spalte 8 nicht 18.72 sondern 24.73, nicht 18.40 sondern 24.32, nicht 16.97 sondern 22.44. — In der Tabelle auf S. 1459 lies Spalte 6 nicht 4.96 sondern 4.26; in Spalte 7 nicht 11.61 sondern 14.12 und nicht 11.55 sondern 13.81.

Niederschlag noch beachtenswerthe Mengen Chlor. Wurde das oben erwähnte Gemisch von Kalk und Chlorcalciumlauge einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so ging der Haupttheil der Masse in einen Brei von prachtvollen, langen, durchsichtigen Nadeln, welche nicht etwa aus Chlorcalcium bestanden, über.

Wichtig für die hier besprochenen Verhältnisse ist die auffallende Thatsache, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, dass Mangan-oxidoxydul bei 250—300° Sauerstoff aufnimmt. Die Zunahme betrug nach  $1\frac{1}{2}$ tägigem Erhitzen fast 20 pCt.

Die verschiedenen Proben, welche zu den weiter unten mitgetheilten Analysen verwandt wurden, entstammten nicht demselben Rundgange der Fabrikation und stimmen daher nicht genau überein. Die bei 1) gefundenen Zahlen stehen jedoch untereinander in fast demselben Verhältniss wie die in der ersten Mittheilung (diese Berichte XII, 1454) aufgeführten, sie sind des höheren Wassergehaltes dieser, etwas Calciumchlorid enthaltenden, Proben wegen etwa halb so gross wie jene.

1) Nicht erhitzter und nur wenig gewaschener Weldon-schlamm. Die Analysen wurden in derselben Weise wie früher (diese Berichte XII, 1454) angeführt, vorgenommen.

No.	In Säuren unlösliches	MnO <sub>2</sub>	MnO	Ca	Mg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>
1)	0.42	36.96	6.80	2.79	0.52	0.68	1.49	0.57	0.16
2)	0.29	36.51	6.72	3.02	0.58	0.60	1.41	0.59	0.14
3)		36.44							

In der ersten Analyse erfordern die 0.16 pCt. SO<sub>4</sub> — 0.07 pCt. Ca, die 0.57 Cl — 0.32 pCt. Ca, die 1.49 CO<sub>2</sub> — 1.35 pCt. Ca, in Summa 1.74 pCt. Ca. Gefunden sind 2.79 pCt. Ca, mithin bleiben 1.05 pCt. Ca. Diese verlangen zur Bildung einer Verbindung (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CaO — 4.57 pCt. MnO<sub>2</sub>, die gefundenen 6.80 pCt. MnO beanspruchen, um (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> MnO zu bilden, 16.67 pCt. MnO<sub>2</sub>, die 0.52 pCt. Mg, um (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> MgO darzustellen, 3.78 pCt. MnO<sub>2</sub>. Es würden somit in Summa 25.02 pCt. MnO<sub>2</sub> verlangt werden; es sind aber 11.94 pCt. MnO<sub>2</sub> mehr gefunden worden. Da, wie schon im Eingange hervorgehoben, der hier analysirte und besprochene Schlamm schwach alkalisch reagirte, also unverbundenen Aetzkalk oder Calciumoxychlorid enthalten musste, so darf das Vorhandensein von 1.05 pCt. Ca bezw. 1.47 pCt. Ca O nicht überraschen.

In der zweiten Analyse erfordern die 0.14 pCt. SO<sub>4</sub> — 0.06 pCt. Ca, die 0.59 pCt. Cl — 0.33 pCt. Ca, die 1.41 pCt. CO<sub>2</sub> — 1.28 pCt. Ca, in Summa also 1.67 pCt. Ca. Da 3.02 pCt. Ca gefunden wurden, so bleiben noch 1.35 pCt. Ca. Diese verlangen zur Bildung von (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CaO — 5.87 pCt. MnO<sub>2</sub>, die 6.72 MnO erfordern, um (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> MnO zu bilden, 16.47 MnO<sub>2</sub>, die 0.58 pCt. Mg, um (MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Mg O zu bilden, 4.17 pCt.  $MnO_2$ . Es würden somit in Summa 26.51 pCt.  $MnO_2$  verlangt, es sind daher 10 pCt. mehr gefunden.

Der geringe Gehalt von Calciumcarbonat in dem Schlamm erklärt sich nur dadurch, dass die von der Fabrik (Rheinau) angewandte (ingesandte) Manganchlorür lange Calciumcarbonat zersetzt.

II) Nicht erhitzter und gar nicht gewaschener Schlamm. Die erste der beiden in der folgenden Uebersicht mitgetheilten Analysen wurde mit einer Probe vorgenommen, welche weniger Feuchtigkeit hatte anziehen können, als die später angeführte.

No.	Unlösliches	$MnO_2$	$MnO$	Ca	Mg	$Fe_2O_3$	$CO_2$	Cl	$SO_4$
1)	0.65	33.48	15.23	12.19	0.12	0.70	1.96	17.67	0.45
2)	0.16	30.44	13.95	10.81	0.31	1.28	1.60	16.78	0.46
3)	—	—	—	10.40	0.37	—	—	—	—
4)	—	—	—	10.70	0.24	—	—	—	—

Es war interessant, auch die Zusammensetzung des Schlammes vor Zusatz der Endlauge kennen zu lernen, da dieses Produkt, falls die von Weldon aufgestellte Theorie der Manganite richtig sein sollte, in seiner Zusammensetzung die jener Auffassung entsprechenden Formeln nahezu zum Ausdruck bringen musste; das Calciummanganit wäre hier zu erwarten, es konnte noch nicht (durch die Endlauge) zersetzt sein. Eine grosse Schwierigkeit stellt sich der Analyse nur durch die Gegenwart von freiem Calciumhydroxyd in diesem Schlamm entgegen; das Waschwasser reagirt deutlich alkalisch. Eine Entfernung des „unverbundenen“ Kalks durch Zuckerlösung — eine solche nahm Kalk aus diesem Produkte auf — schien unzulässig, da ja nicht ausgemacht ist, dass Zucker ein weniger metallfesthaltender Körper als die vermuthete manganige Säure ist. Die Analysen, welche mit einer soweit gewaschenen Probe vorgenommen wurden, dass das Waschwasser nur noch schwache Chlorreaction zeigte (s. d. folgende Tabelle), ergab übrigens, dass auch abgesehen von dem vorhandenen unverbundenen Kalk, oder vielmehr denselben als Bestandtheil einer etwaigen Verbindung gerechnet, dieser Schlamm die zur Deckung der Weldonformel erforderliche Menge Kalk nicht enthielt. Nach Abzug der durch die Kohlensäure, die Schwefel- und Salzsäure in Anspruch genommenen, bleiben noch durchschnittlich 5.53 pCt. Ca. Die durchschnittlich gefundenen 33.25 pCt.  $MnO_2$  erfordern 7.64 pCt. Ca. — In diesem Produkte ist übrigens (s. o.) ganz zweifellos ein Theil des Calciums als sogenanntes Oxychlorid vorhanden.

No.	$MnO_2$	$MnO$	$Fe_2O_3$	Ca	Mg	$CO_2$	Cl	$SO_4$
1)	33.18 pCt.	7.24	0.69	7.14	0.89	1.30	0.17	0.82 <sup>1)</sup>
2)	33.31 -	7.35	0.66	7.05	0.83	1.41	—	—

<sup>1)</sup> Den etwas hohen  $SO_4$ -gehalt werde ich, sobald ich wieder im Besitz von Material bin, controliren.

⚗ Ausser der in der früheren Mittheilung (d. B. XII, 1454) erwähnten Verbindung von Gorgeu haben u. A. Schönbein (Journ. für prakt. Chemie LXXIV, 325), Fremy (Compt. rend. 475 u. 1231), Laspeyres (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. XIII, 176) und Guyard (Bull. soc. chim. VI, 89) dem  $MnO_2$  saure, zum Theil auch basische Eigenschaften beigelegt. Davon wird in einer späteren Abhandlung ausführlicher die Rede sein. Hier möge nur noch einer von Rammelsberg (d. B. VIII, 232) beschriebenen Verbindung, die man durch Glühen von Calciumhypermanganat und Auswaschen des Rückstandes erhält und der Rammelsberg die Formel:  $(MnO_2)_5 K_2 O$  gab, gedacht werden. Morawski und Stingl (Journ. für Chemie 126, 94) fanden statt der von der Formel verlangten 14.74 pCt. Kalium nur 10.70, 11.13, 10.07, 10.12 und legten dem Körper die Formel  $Mn_4 KH_3 O_{10}$  bei. Sie heben hervor, wie schwer die Verbindung auszuwaschen, wie hartnäckig sie Alkali festhalte. Ich arbeitete mit dreimal umkrystallisirtem Kaliumhypermanganat, kochte den durch Glühen in einer Platinschale erhaltenen Körper sehr lange aus und erhielt dann noch geringere Mengen Alkali als Morawski und Stingl (s. die folgende Tabelle). Dabei wurde gleichzeitig das Vorhandensein kleiner Mengen von Kalk beobachtet. Analyse 3) wurde mit nicht erhitzter Substanz ausgeführt, um die Aufnahme von Sauerstoff beim Erwärmen auszuschliessen. Die Probe war auch absichtlich weniger lange ausgewaschen als die früheren.

No.	$MnO_2$	Ca	K	Rammelsberg's Formel verlangt pCt. K
1)	82.56	0.60	8.07	14.84
2)	82.11	—	7.82	14.76
3)	68.10	—	9.28	12.24

Wenn die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen auch vielfach im Widerspruch mit den Untersuchungen stehen, welche die Existenz einer „manganigen Säure“ beweisen sollen, so halte ich diese Frage dennoch für eine noch offene.

#### 14. Jul. Post: Beiträge zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganhydroxyduls, im Hinblick auf die (Braunstein-) Mangandioxydregenerationsverfahren.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)  
II. Mittheilung.

In einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> (diese Berichte XII, 1537) habe ich einige vorläufige Beobachtungen mitgetheilt, welche zur Feststellung

<sup>1)</sup> In jener Abhandlung ist S. 1539 angegeben, dass ein Vergleich der Bunsen'schen Jod- mit der Eisenoxydulsulfatmethode einen Unterschied von nahezu 8 pCt. zu Ungunsten der letzteren ergeben hätte. Ich setzte voraus, dass diesem