

⚗ 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 <sub>2</sub>	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

der günstigsten Bedingungen für die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls unternommen wurden, um auf Grund derselben eine Klarstellung der bei der sogenannten Braunsteinregeneration stattfindenden und noch nicht erklärten Vorgänge zu versuchen. Es hatte sich dabei hauptsächlich ergeben, dass ein Pressen der Luft an die Manganhydroxydaltheilchen, wie Weldon es anwendet, zur Erlangung einer befriedigenden Ausbeute nicht erforderlich ist.

Um darüber Aufschluss zu erlangen, ob der als Ueberschuss zugesetzte Kalk nur zur Absorption des atmosphärischen Kohlendioxyds diene, wurden zwei gleich grosse Glasylinder mit der gleichen Menge reiner Manganchlorürlauge und darauf mit der gleichen Menge reiner Kalkmilch (im mässigen Ueberschuss) beschickt. Durch den Inhalt des einen Cylinders wurde nun ein Strom reinen Sauerstoffs geleitet, der andere Cylinder wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, während welcher die Farbe der mit Sauerstoff behandelten Mischung dunkler und dunkler geworden war (die andere färbte sich viel weniger), zeigte das Filtrat einer Probe keine alkalische Reaction mehr, während die Mischung im anderen Cylinder selbst am anderen Tage noch stark alkalisch reagirte. Das atmosphärische Kohlendioxyd konnte somit das Verschwinden der alkalischen Reaction nicht bewirkt haben.

Da nun aber zweifellos beim Behandeln von Manganhydroxydaltheilchen, welche in einer nicht zuviel Alkali (oder Kalk) enthaltenden Flüssigkeit schwimmen, mit Luft die alkalische Reaction verschwindet und bei Zusatz neuer kleiner Mengen von Alkali immer wieder verschwindet, so lange der Oxydationsprocess fortdauert, so lag der Gedanke nahe, dass beim Fällen des Manganhydroxyduls durch Aetzkalk bzw. Calciumhydroxyd zunächst ein Manganoxychlorür entstehe, dessen Oxydation leichter von statten gehe, wenn eine zur Fortnahme der bei dem Oxydationsprocesse entstehenden Menge Salzsäure erforderliche Menge Alkali oder Kalk zugegen sei. In der That ist es mir gelungen nachzuweisen, dass beim Fällen von Manganchlorür durch Alkali oder Kalk der Niederschlag, wenn man einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet, erhebliche Mengen von Chlor — unter ungünstigen Bedingungen 5 pCt. (auf das Mangan bezogen) — enthält. Luft und Waschwasser wirken zersetzend auf das Oxychlorür ein; man muss aus diesem Grunde beim Abfiltriren und Auswaschen des Nieder-

---

Ergebniss keine weitere Giltigkeit als eben für die bei meinen damaligen Versuchen waltenden Bedingungen beigemessen werden dürfe. Da ich hierin geirrt habe, möchte ich diese Bechränkung ausdrücklich aussprechen. Der Grund, dass ich so erheblich viel höhere Resultate beim Titriren mit Chamäleon erhielt, liegt einfach darin, dass ich gezwungen war, bei Gegenwart von relativ sehr grossen Mengen Salzsäure, in starker Concentration und bei hoher Temperatur (das Mangandioxyd löste sich sonst nicht) zu arbeiten — alles Umstände, von denen jederzeit bekanntlich die Genauigkeit der fraglichen Methode beeinträchtigt wird.

schlages stets zu niedrige Zahlen erhalten. Ich habe daher zur Ermittlung der vorhandenen Menge Chlor eine reine Manganchlorürlösung von bekanntem Gehalt durch Normalalkalilauge genau im Molekularverhältniss (bis zur vollständigen Fällung des Mangans ohne Alkaliüberschuss) umzusetzen gesucht und aus dem Minderverbrauch an Alkali die vorhandene Menge Chlor berechnet. Die Versuche ergaben bislang 8 pCt. Chlor (auf das Mangan bezogen); sie sind noch nicht abgeschlossen.

Dass es nicht Alkali- oder Calciumchlorid sei, welches vom Manganhydroxydul festgehalten werde, beweist ein Versuch, bei dem die Manganchlorürlösung genau mit Kalkmilch bis zum Neutralisationspunkt zersetzt wurde. Der bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser heiss gewaschene Niederschlag enthielt 4 pCt. vom vorhandenen Mangan, Chlor und keine Spur von Calcium. — Dass sich das Festhalten von Chlor nicht auf eine, schlecht auswaschbaren Niederschlägen überhaupt zuzuschreibende Eigenthümlichkeit zurückführen lasse, glaube ich dadurch nachgewiesen zu haben, dass ich Aluminiumhydroxydul aus einer Natriumaluminatlösung in der Kälte (also unvollständig) mit Ammonchlorid fällte und den Niederschlag dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat auswusch; der Niederschlag enthielt dann keine Spur von Chlor.

Das Vorhandensein von Manganoxychlorüren ist auch zu beobachten, wenn man Manganchlorür so stark glüht, dass ein Theil des Salzes zersetzt wird; zieht man dann das Glühprodukt mit wenig Wasser aus, so erhält man eine mehr oder weniger dunkelrothe, nach dem Filtriren vollständig klare Lösung. Wird diese stark mit Wasser verdünnt, so scheidet sich mehr und mehr von einer rothbraunen Substanz ab, welche ein Oxychlorür des Mangans darstellen muss, denn beim Auswaschen derselben (nach dem Abfiltriren) ist die Manganreaction im Waschwasser längst verschwunden, wenn sich eine Chlorreaction noch deutlich erkennen lässt.

Die Bildung von Manganoxychlorür gestattet eine einfache Erklärung der sogenannten rothen Charge, welche beim Weldonprocess eintritt, wenn Sauerstoff mit dem Manganhydroxydul in Berührung gelangt, ohne dass Kalk oder wenigstens ausreichende Mengen desselben vorhanden sind. Das Manganhydroxydul erlangt dann statt einer schwarzen nur eine rothe bis rothbraune Farbe, die sich auch bei nachträglichem Kalkzusatz und fortgesetztem „Blasen“ nicht ändert und das Merkmal für einen sehr niedrigen Gehalt an sogenanntem disponiblen Sauerstoff ist. Ich fand die rothe Charge (nach hinreichendem Auswaschen) fast chlorfrei. Der Sauerstoff musste das Chlor als Salzsäure aus dem Molekül, in welches er selbst, wahrscheinlich ein anhydridartiges Oxyd erzeugend, sich einschob, herausgedrängt haben. Ein nachträglicher Kalkzusatz konnte somit nichts

nützen. War meine Deutung richtig, so musste während der Bildung einer „rothen Charge“ Salzsäure, oder, da Manganoxydul, bzw. Manganhydroxydul zugegen, Manganchlorür entstehen. Der Versuch bestätigte dies.

Die sogenannte dicke oder steife Charge entsteht, wenn zu viel Kalk zugesetzt und nicht stark genug geblasen wird. Es ist mir nicht möglich gewesen, aus dem Betrieb eine solche Charge, wie sie in den bezüglichen Berichten beschrieben wird, zu beziehen. Ich habe jedoch bei der Nachahmung des Verfahrens im kleinen sehr ähnliche Erscheinungen beobachtet und glaube auch die im Betrieb sich zeitweilig einstellenden mit der Bildung von Calciumoxychlorid zuschreiben zu dürfen. Wenn ich zu der (der Fabrik Rheinau entstammenden) Chlorcalciumlauge die doppelte Menge gelöschten Kalks setzte, als dem üblichen Kalküberschuss entspricht, und dann auf die Betriebstemperatur (ungefähr 60°) erwärmte, so bildete sich eine im Vergleich zu einer gleich concentrirten Kalkmilch breiige Masse, die, abfiltrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser mit heissem Wasser gewaschen, etwa 1.37 pCt. von dem vorhandenen Calcium Chlor enthielt. Der grösste Theil des Oxychlorids dürfte durch das heisse Wasser zersetzt sein, denn auch bei Zusatz von kleineren Kalkmengen zu dem gleichen Maass der Chlorcalciumfabrikalauge schieden sich bei starkem Abkühlen prachtvolle Krystalle von Calciumoxychlorid ab. Die Gegenwart solcher, „dem Chlorblei ähnlichen Krystalle“ wurde mir als charakteristisch für die dicke Charge in Fabrikantenkreisen bezeichnet. Es ist nicht überraschend, dass bei mangelndem Blasen, d. h. bei mangelnder Bewegung die Krystalle wachsen und — gleichsam verfilzt mit dem schleimigen Manganhydroxydultheilchen — die steife Beschaffenheit der Masse vergrössern werden. Auch ist die Thatsache leicht erklärlich, dass im Anfange des Betriebs die Gefahr steifer Chargen grösser ist als später. Im Anfange enthält der „Oxydier“ weniger Calciumchlorid als später, da der Schlamm, wengleich gewaschen, doch immer beträgliche Mengen dieser Verbindung in die Chlortröge mitführt und dadurch später bei der Regeneration die Lösung von Calciumhydroxyd unterstützt.

Ich betrachte diese Untersuchung als keineswegs abgeschlossen und werde die näheren Ausführungen, sowie die analytischen Belege bei der ausführlichen Veröffentlichung mittheilen.