

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 21.

## Über die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunstein-Regenerirung.

Von

G. Lunge und B. Zahorsky.

Schon Weldon selbst hatte beobachtet, dass die Gegenwart einer erheblichen Menge von Chlorcalcium bei seinem allbekannten Verfahren zur Regenerirung von Mangandi-oxyd aus Chlorlaugen ein wesentliches Moment für das Gelingen des Verfahrens sei. Er hat auch in einigen Fabriken eine grosse Menge von Bestimmungen darüber ausführen lassen, die leider in den Analysenbüchern jener Fabriken vergraben geblieben sind, und die auch niemals gesichtet und zur Aufstellung eines brauchbaren, genauen Gesetzes benutzt worden zu sein scheinen. Von anderer Seite her (Max Schaffner in Aussig) wurde dem Einen von uns eine werthvolle Mittheilung gemacht, die er in seinem Handbuche der Soda-industrie (II, 820) wiedergeben durfte; dass nämlich für einen günstigen Verlauf des Oxydationsprocesses mindestens 2, besser aber  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CaCl}_2$  für jedes Mol.  $\text{MnCl}_2$  vorhanden sein sollten. Weitere Beobachtungen über diesen Punkt scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein; doch existirt ein Patent des Salzbergwerkes Neu-Stassfurt (D.R.P. No. 53 756), wonach man das Chlorwasserstoffgas aus den Sulfatöfen nicht durch Wasser, sondern durch 15 proc. Chlorcalciumlösung absorbiren lassen solle, um bei der Verwendung der Säure zur Chlorbereitung aus regenerirtem Braunstein demselben die nötige Chlorcalciummenge in grösserer Concentration als sonst möglich darzubieten.

Es ist sehr möglich, dass die eine oder andere Fabrik den Gegenstand unserer heutigen Aufgabe schon durchgearbeitet hat; uns ist darüber aber nichts bekannt, und können derartige Privatarbeiten, die absichtlich geheim gehalten werden, selbstverständlich Niemanden von der Bearbeitung eines Themas oder deren Veröffentlichung zurückhalten, noch auch zu einer späteren Prioritätsreclamation benutzt werden.

Da unbestritten ermaassen bei dem Weldon-Verfahren der überschüssige Kalk eine

Hauptrolle spielt, indem dieser mit Mangan-oxydul und Sauerstoff zu Calciummanganit, dem Endproducte des Processes, zusammentritt, so liegt es ungemein nahe, dem Chlorcalcium die Rolle zuzuschreiben, dass es mehr Kalk in Lösung bringe, als durch Wasser allein geschehen würde, und dadurch den Oxydationsprocess befördere. Diese Annahme ist schon von Weldon selbst und wohl von fast Allen, die sich überhaupt damit abgegeben haben, gemacht worden (vgl. hierüber auch das „Handbuch der Soda-industrie“ II, 820). Dass Kalk sich in warmer Chlorcalciumlösung nicht unerheblich mehr als in Wasser auflöst (jedenfalls durch Bildung eines Oxychlorids), war längst bekannt; auf diesem Wege hat man schon seit vielen Jahren das krystallisierte Calciumoxychlorid gewonnen, das von Einem von uns in neuester Zeit näher untersucht worden ist, worüber an anderem Orte berichtet werden soll. Doch fehlte es bisher an Bestimmungen der Löslichkeit des Kalkes in Chlorcalciumlaugen, ausser den ganz rohen Angaben von Post (Ber. d. deutsch. ch. G. 1879, 1541), der die Löslichkeit von Kalk bei  $20^\circ$  und  $60^\circ$  in 4 Chlorcalciumlösungen angibt, von denen er nur die spec. Gewichte anführt, und die theilweise negative Zahlen ergaben. Zur Ausfüllung dieser Lücke mögen folgende Zahlen dienen, die der oben erwähnten Untersuchung des Einen von uns entnommen und durch Titration mit Phenolphthalein gewonnen worden sind:

(Siehe umstehende Tabelle.)

Man sieht hieraus, dass die Löslichkeit des Kalkes in einer bis 10 Proc. enthaltenden Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur sich nur wenig von der in reinem Wasser unterscheidet, jedenfalls, weil unter diesen Umständen noch kein Oxychlorid entsteht. Bei höheren Temperaturen dagegen ist der Kalk leichter löslich in Chlorcalciumlösungen als in Wasser; seine Löslichkeit nimmt mit der Concentration der Chlorcalciumlösung zu, soweit nicht die Verhältnisse durch Ausscheidung von festem Oxychlorid compliziert werden. Wo diese ausbleibt, ist von  $40^\circ$  ab der Einfluss der Concentration der Chlorcalciumlösung viel ausgesprochener als derjenige einer Temperaturerhöhung.

*Löslichkeit von Kalk in Chlorcalciumlösungen von verschiedenem Gehalte bei Temperaturen von 20 bis 60° (angegeben in Gramm Ca O auf 100 cc Chlorcalciumlösung).*

Temperatur:	20°	40°	60°	80°	100°
Wasser	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
5 proc. Ca Cl <sub>2</sub> -Lösung	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
10 -	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
15 -	0,1993	0,1781	0,1706	0,1736	0,1842
20 -	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
25 -	0,1661*	0,3020*	0,2989	0,3261	0,3714
30 -	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

In den mit \* bezeichneten Fällen war ein Niederschlag von Calciumoxychlorid entstanden, der der Lösung etwas Chlorcalcium entzog.

Ausser dem Lösungsvermögen der Chlorcalciumlösung für Kalk kann auch dasjenige für Manganoxydul und für Mangandioxyd in Betracht kommen, worüber wir uns später weiter äussern werden; ebenso über die Löslichkeit von Kalk in den Lösungen der Alkalichloride.

Um nun die Rolle des Chlorcalciums im Weldon-Verfahren experimentell zu studiren, suchten wir uns einen Apparat zu construiren, der es uns ermöglichte, die Versuchsbedingungen denjenigen der Praxis genügend anzunähern. Dank den gerade zu solchen Zwecken geschaffenen Hilfsmitteln unseres technisch-chemischen Laboratoriums ist dies auch, wie es gerade der Erfolg gezeigt hat, vollkommen gelungen, während Weldon selbst, mangels solcher Hilfsmittel, bei seinen im grösstmöglichen Laboratoriumsmaassstabe angestellten Versuchen nie brauchbare Ergebnisse erzielte, wie er selbst dem Einen von uns mitgetheilt hat (vgl. „Soda-industrie“ II, 818). Dass Versuche mit Hilfsmitteln der Art, wie sie Post anwendete (a. a. O.): Peitschen mit Schaumbesen, Zusatz von Seifenwurzel, Arbeiten mit Ätzalkalien statt Kalk, auch nicht den mindesten Aufschluss über die zu untersuchenden Vorgänge geben können (ganz abgesehen von den ihm damals nachgewiesenen Fehlern in den Analysenmethoden), ist heut kaum noch nöthig zu erwähnen.

Wir hatten zu unserer Verfügung einen mit Dampfkraft betriebenen Luftcompressor, von dem eine Röhrenleitung mit den nöthigen Abzweigungen und Hähnen comprimirte Luft in das Laboratorium führte. Mit einem der Hähne verbanden wir zunächst einen als Regulator dienenden Blechzylinder, aus dem drei Glaskörpern gleichzeitig die comprimirte Luft in drei 40 cm hohe Glaszyllinder führten, die in einem gemeinschaftlichen grossen Wasserbade aufgestellt waren. Die in die Glaszyllinder eintauchenden Enden der Röhren waren mit vielfach durchlöcherten Vor-

sprüngen versehen, um ähnlich wie im Grossen durch die Luftstrahlen gleichzeitig eine Oxydation und ein gründliches Umrühren der Masse zu bewirken. Das Wasserbad wurde durch Gasheizung auf der (bekanntlich für den Process günstigsten) Temperatur von 55 bis 60° gehalten.

Da in den drei Cylindern der Process mit verschiedenen Chlorcalciummengen, aber unter sonst vollkommen gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt werden sollte, so war es erforderlich, die Überzeugung zu gewinnen, dass alle drei Cylinder genau dieselbe Luftmenge empfingen. Dies konnte am besten durch einen Versuch der Art geschehen, dass man alle drei Cylinder mit genau gleichen Mengen von Manganlauge und Kalkmilch beschickte und die Oxydation durch Einblasen von Luft hervorrief; die Höhe der Cylinder war die gleiche, die Temperatur (55°) musste ja selbstverständlich ebenfalls die gleiche sein, und die einzige Schwankung konnte in der Luftmenge liegen. Nach 3 stündigem Durchblasen von Luft wurden aus jedem Cylinder zwei Proben entnommen und nach den bekannten, von Einem von uns schon längst beschriebenen Methoden auf MnO<sub>2</sub> und Gesamtmangan untersucht. Folgendes zeigt den wirklichen Gehalt an MnO<sub>2</sub> in Procenten des dem Gesamtmangan theoretisch entsprechenden:

1. Cylinder 66,14 Proc.
2. - 65,90 -
3. - 65,98 -

Die Übereinstimmung war eine so genaue, wie man sie bei recht guten Analysen einer und derselben Substanz kaum besser verlangen kann, und zeigte mithin, dass unser Apparat zuverlässig functionirte, und wirklich unter genau gleichen Versuchsbedingungen zu arbeiten gestattete.

Es sei übrigens gleich hier bemerkt, dass ausser den zur Bestimmung von Mn und MnO<sub>2</sub> entnommenen Proben hier und später während der Arbeit auch öfters aus

jedem Cylinder kleine Proben zur Bestimmung des  $\text{Ca Cl}_2$  genommen wurden. Dies geschah, weil durch den Luftstrom aus der warmen Masse viel Wasserdampf fortgeführt wurde, aber auch kleine Chlorcalciummengen mit fortgerissen werden konnten; wenn also, wie das nötig war, immer wieder bis zu der ursprünglichen Marke Wasser zugesetzt wurde, so musste darauf geachtet werden, dass dabei nicht etwa in Folge von Chlorcalciumverlust eine nicht beabsichtigte Verdünnung eintrat.

Es war ferner unsere Aufgabe, ein reines und vollkommen gleichförmiges Ausgangsmaterial zu beschaffen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge von gewöhnlicher Chlorlauge von der Chemischen Fabrik Uetikon mit Überschuss von Kreide versetzt, filtrirt und auf ihren Mangangehalt untersucht, den wir entsprechend dem zweckmässigen (von Weldon eingeführten) Brauche in Gramm  $\text{Mn O}_2$  pro Liter bezeichnen, gleichgültig, in welcher Form (hier war es natürlich  $\text{Mn Cl}_2$ ) das Mangan gerade vorhanden ist. Er betrug 114,84 g  $\text{Mn O}_2$ . Von dieser Lauge wurden für jeden Versuch 800 cc entnommen und später auf 2000 cc verdünnt, so dass ein Gehalt von 45,93 g  $\text{Mn O}_2$  im Liter herauskam, also ganz nahe dem in der Praxis durchschnittlich üblichen von 50 g. Die 800 cc wurden in den Versuchscylindern mit der genau zur Niederschlagung alles Mangans als  $\text{Mn(OH)}_2$  nötigen Menge von Kalkmilch (berechnet aus der Analyse) versetzt und zunächst absitzen gelassen. Wenn die Analyse des klaren Theiles zeigte, dass zu viel Chlorcalcium für den betreffenden Versuch vorhanden war, so wurde der Überschuss durch Abheben einer entsprechenden Menge der klaren Lösung beseitigt, im entgegengesetzten Falle wurde Chlorcalcium

zugesetzt und bis nahe an 2 l verdünnt. Dann wurden die Cylinder in ihrem Wasserbade auf 55 bis 60° erwärmt, so viel neue Kalkmilch zugesetzt, dass auf 2 Mol.  $\text{Mn(OH)}_2$  gerade 1  $\text{Ca O}$  kam (also 14,78 g pro Liter) und genau auf 2 l aufgefüllt. Da die Cylinder recht gleichmässig gewählt waren, so kam die Flüssigkeit in allen gleich hoch zu stehen und wurde, wie oben erwähnt, während der Versuche durch Nachfüllen des verdunstenden Wassers immer fast genau auf derselben Höhe gehalten. Nun wurde Luft eingeblasen, und zwar für jeden Versuch 10 Stunden lang. Dies ist freilich 3 bis 5 mal so lange wie im Grossen, entsprach aber dem geringeren Luftdrucke (1 Atm. Überdruck in unserem Compressor) und der viel geringeren Schichthöhe gegenüber der Fabrikoperation. Diese Nachtheile mussten wir eben durch Verlängerung der Dauer der Arbeit compensiren, und dass uns dies gelungen ist, mithin die Fabrikarbeit wirklich vollkommen genügend nachgebildet worden war, zeigt der von uns erreichte Erfolg, der sich mit den besten Ergebnissen der Praxis messen kann. Die zwei letzten Versuche wurden übrigens bis 12 Stunden fortgesetzt.

Einige Versuche wurden auch mit nicht ganz klaren Laugen ausgeführt, was man im Grossen, wo immer möglich, zu vermeiden sucht, weil die von Gyps, Calciumcarbonat, Eisenhydroxyd u. s. w. getrübten Laugen sehr stark schäumen und das Gefäss leicht überfließt. Auch wir haben dies bemerkt, gleichzeitig aber (siehe auch Post, a. a. O.) gefunden, dass durch die Schaumbildung die Oxydation begünstigt wird, indem dadurch die Berührung des Manganhydroxyduls mit der Luft eine innigere wird.

Folgende Tabelle gibt die Daten der Versuche, bei denen in allen Fällen die

Absolute Mengen $\text{Ca Cl}_2$ g	Mol. $\text{Ca Cl}_2$	1 Stunde			2 Stunden			3 Stunden			4 Stunden			5 Stunden		
		I. Vers.	II. Vers.	Mittel	I	II	Mittel									
58,41	1	55,83	57,99	56,91	64,92	67,36	66,14	66,41	69,01	67,71	68,49	71,19	69,84	69,32	71,88	70,60
87,65	1 1/2	53,69	56,21	54,95	59,54	61,82	60,68	64,71	66,93	65,82	67,97	70,47	69,22	70,12	72,70	71,41
117,23	2	49,45	51,67	50,56	57,02	59,44	58,23	63,12	65,50	64,31	68,66	71,20	69,93	72,57	75,21	73,89
175,75	3	42,66	41,80	42,23	53,91	52,35	53,13	62,51	61,05	61,78	70,73	69,89	70,06	76,76	75,58	76,17
234,48	4	39,13	37,93	38,53	49,43	47,97	48,70	58,75	56,97	57,86	69,72	66,98	68,35	76,73	75,31	76,02
293,20	5	30,13	28,73	29,43	38,67	36,33	37,50	45,19	43,55	44,37	50,51	49,03	49,77	53,13	51,51	52,32
352,47	6	20,25	19,23	19,74	26,97	25,87	26,47	42,02	40,72	41,37	52,39	49,97	51,18	66,30	65,12	65,71

Mol. $\text{Ca Cl}_2$	6 Stunden			7 Stunden			8 Stunden			9 Stunden			10 Stunden			12 Stund.
	I	II	Mittel	I	II	Mittel										
1	71,20	73,78	72,49	72,46	75,12	73,78	73,92	76,54	75,23	74,74	77,48	76,11	75,91	78,59	77,25	
1 1/2	72,59	75,03	73,81	73,69	76,31	75,00	75,94	78,46	77,20	76,97	79,63	78,30	77,92	80,56	79,24	
2	75,20	77,98	76,59	77,24	79,80	78,52	78,39	80,99	79,69	78,94	81,48	80,21	79,58	82,36	80,97	
3	79,75	78,35	79,05	81,05	79,85	80,45	82,33	80,91	81,62	83,16	81,90	82,53	84,05	82,59	83,32	
4	80,32	79,04	79,68	81,67	80,21	80,94	82,42	81,08	81,75	83,86	82,68	83,27	85,41	84,09	84,75	
5	66,04	64,68	65,36	75,79	74,49	75,14	81,39	80,77	81,08	84,83	83,39	84,11	85,93	84,47	85,20	87,79
6	73,71	72,57	73,14	80,35	79,19	79,77	82,87	81,85	82,36	84,32	83,18	83,75	86,07	84,95	85,51	89,13

gleiche Menge von Manganoxydul (entsprechend 45,93 g  $Mn O_2$  im Liter = 1 Mol.) und von überschüssigem Kalk (entsprechend 14,78 g Ca O im Liter =  $\frac{1}{2}$  Mol.) in Wasser verwendet, aber diejenige des Chlorcalciums von 1 bis 6 Mol. variiert wurde, wie es die 1. Spalte in Gramm, die 2. Spalte in Mol. ausdrückt. Die unter den Stunden stehenden Zahlen bedeuten die prozentische Umwandlung des vorhandenen Gesamtmangans in wirkliches  $Mn O_2$ ; dabei sind jedesmal zwei Parallelversuche und dann das Mittel aus denselben angeführt. Bis 12 Stunden ist nur je ein Versuch mit 5 und 6 Mol.  $Ca Cl_2$  durchgeführt worden. Die beiden Parallelversuche jeder Serie wurden nicht neben, sondern nacheinander ausgeführt, wobei natürlich nicht identische Luftmengen in gleichen Zeiten durchgehen konnten, weshalb auch stets kleine Abweichungen zwischen den Analysen der Parallelversuche (bis 3 Proc.) vorkommen, ohne aber den Gang der Untersuchung irgend störend zu beeinflussen. Die mit trüben Laugen angestellten Versuche sind gar nicht aufgeführt, weil ihre Resultate zu unregelmässig und keineswegs maassgebend waren.

Die hier aufgeführten Ergebnisse führen zunächst mit aller Deutlichkeit zu dem auf den ersten Augenblick sehr auffallenden Schluss, dass im ersten Stadium des Processes die Oxydation des Manganoxyduls zu Dioxyd, oder richtiger gesprochen die Bildung des Calciummanganits, um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, so zwar, dass die Oxydation bei 1 Mol.  $Ca Cl_2$  fast dreimal so schnell wie bei 6 Mol. geht; dieses Verhältniss verschiebt sich aber ganz stetig mit der Dauer des Lufteinblasens; nach 6 stündigem Blasen ist schon etwa Gleichgewicht eingetreten, und nach 10 stündigem Blasen steigt ganz regelmässig der Oxydationsgrad mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums. Bei 1 Mol.  $Ca Cl_2$  finden wir dann nur 77,25 Proc.  $Mn O_2$ . Der Oxydationsgrad steigt ziemlich schnell, bis der Chlorcalciumzusatz 3 Mol. beträgt, wo er = 83,3 Proc. ist, dann noch langsam bis 85,5 Proc. Zwei Versuche bei den höchsten Chlorcalciummengen wurden noch weiter fortgesetzt, um zu dem Maximum der Oxydation zu gelangen, das in der That bei 12 stündigem Blasen in Gegenwart von 6 Mol.  $Ca Cl_2$  mit 89,13 Proc.  $Mn O_2$  erreicht wurde.

In der Grosspraxis kommt man selbst bei dem ersten Blasen (das „Nachblasen“ nach Zusatz der „Beendigungslauge“, die den Prozentgehalt etwas herunterbringt,

lassen wir absichtlich ausser Spiel, da wir ja diesen Theil des Processes gar nicht nachgeahmt haben) selten erheblich über 79 oder 80 Proc.  $Mn O_2$ , und zwar bei kleineren Apparaten in etwa 3 Stunden, bei grösseren, mit sehr kräftigen Luftcompressoren, in etwa 2 Stunden. Wir waren bei unserem, selbst den kleineren Fabrikapparaten gegenüber doch ganz zwerghaften, niedrigen Apparate bei Zusatz von 3 Mol.  $Ca Cl_2$  in etwa 6 Stunden auf denselben Punkt gekommen. Das wird man sicher als ein ausserordentlich günstiges Ergebniss bezeichnen und zugeben müssen, dass es uns in der That gelungen ist, die Bedingungen der Praxis in solcher Weise nachzuahmen, dass wir zu Schlüssen aus unseren Versuchen auf die Praxis im Grossen berechtigt sind. Dieser Schluss würde lauten, dass ein Zusatz von 3 Mol. Chlorcalcium auf jedes Atom Mangan das zweckmässigste Verhältniss für die Oxydation ist. Unterhalb 3 Mol.  $Ca Cl_2$  geht die Oxydation ganz erheblich langsamer vor sich; über 3 Mol. zuzusetzen, wäre natürlich umständlicher, und gibt bei mässiger Blasezeit (im Kleinen 7 bis 8 Stunden) keinen nennenswerthen Vortheil, auch bei längerem Blasen einen vermutlich noch zu unbedeutenden Gewinn. Immerhin fällt die Operation im Ganzen stets um so günstiger aus, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist.

Es war nun unsere Aufgabe, für die augenscheinliche begünstigende Rolle des Chlorcalciums im Weldonprocess eine Erklärung zu finden. Nichts liegt näher, als diese in der bekannten, von uns selbst näher festgestellten Löslichkeit des Kalks in warmen Chlorcalciumlaugen unter Bildung von Oxychlorid zu suchen, die schon Weldon selbst und wohl alle Späteren dafür herbeigezogen haben. Wenn diese Annahme richtig und erschöpfend war, so mussten andere Mittel, welche die Löslichkeit des Kalks begünstigen, in entsprechender Weise begünstigend auf den Process einwirken, und dies war zunächst zu untersuchen. Das bekannteste Lösungsmittel für Kalk ist ja Rohrzucker; aber dieser ist für unseren Zweck ganz unbrauchbar, da ein Zusatz davon, wie der Versuch zeigte, die Oxydation auf Null brachte, selbstverständlich, indem das gebildete  $Mn O_2$  immer augenblicklich zur Verbrennung von Zucker verwendete wurde. Ebenso sind Ammoniaksalze hier unbrauchbar, da sie durch den Kalk bei  $60^{\circ}$  zerlegt werden. Wir blieben schliesslich bei den dem Chlorcalcium nächststehenden Substanzen, dem Chlorkalium und Chlornatrium stehen, deren Lösungen nach den

Lehrbüchern Kalk in grösseren Verhältnissen als in Wasser aufzunehmen vermögen. Quantitative Angaben hierüber konnten wir übrigens nirgends auffinden, und stellten daher die betreffenden Daten durch eigene Versuche fest, deren Ergebnisse auf folgenden Tabellen verzeichnet sind (ausgedrückt in g Ca O auf 100 cc Lösung).

*Löslichkeit von Ca O in Na Cl-Lösungen.*

Wasser bei 15° = 0,1284 Proc. Ca O

Temp.	5 Proc. Na Cl	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	30 Proc.
15°	0,199 g	0,199 g	0,170 g	0,156 g	0,085 g
35°	0,174	0,170	0,142	0,121	0,085
50°	0,132	0,132	0,128	0,107	0,080
95°	0,099	0,099	0,085	0,078	0,067

*Löslichkeit von Ca O in K Cl-Lösungen.*

Temp.	5 Proc. K Cl	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	30 Proc.
15°	0,170 g	0,184 g	0,156 g	0,149 g	0,142 g	0,121 g
50°	0,128	0,142	0,121	0,113	0,106	0,085
100°	0,113	0,100	0,100	0,100	0,100	0,059

In allen Fällen nimmt also die Löslichkeit des Kalks in Alkalichloridlösungen mit dem Steigen der Temperatur ab, ebenso wie in reinem Wasser, ist aber bei den nicht sehr concentrirten Lösungen merklich grösser als in reinem Wasser, am meisten in 5 bis 10 proc. NaCl-, oder 10 proc. KCl-Lösung. Um dies für unsere Zwecke zu verwerthen, wurde ein Parallelversuch mit 3 Cylindern in folgender Weise gemacht. Alle drei erhielten Manganchlorür und Kalk, wie sonst; ausserdem No. 1 100 g CaCl<sub>2</sub>, No. 2 100 g NaCl, No. 3 100 g KCl im Liter, also Mengen, die bei 50 bis 60° fast genau die gleiche Menge CaO auflösen können. Die drei Cylinder wurden nun gemeinschaftlich auf 55° erhitzt und 8 Stunden lang mit Luft behandelt. Die Analyse zeigte bei

No. 1.	77,20 Proc. des Mn als Mn O <sub>2</sub>
- 2.	69,41 - - - -
- 3.	69,02 - - - -

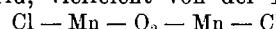
Obwohl also in allen Fällen gleichviel Kalk in Lösung war, so war doch der mit Chlorcalcium beschickte Cylinder viel zu bedeutend im Vortheil gegenüber den mit NaCl und KCl beschickten, als dass man dies bei den sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen einem Zufalle zuschreiben könnte. Hiernach ist es nicht wahrscheinlich, dass das Chlorcalcium ausschliesslich durch seine lösende Kraft auf Kalk wirkt. Auch würde sich dabei die anfängliche Verzögerung der Oxydation bei steigendem CaCl<sub>2</sub>-Gehalt durchaus nicht erklären lassen.

Wir werden deshalb auf die bei den Versuchen vorhandenen Oxyde des Mangans

selbst Rücksicht nehmen müssen. Weldon selbst hat schon sehr früh bemerkt (Chem. N. 1869, 20, 109; Wagner's J. 1869, 201), dass Manganoxydul sowohl in Wasser als auch in neutralen Chlorcalciumlösungen nicht unbedeutend löslich ist. Wir haben dies ebenfalls gefunden und weiter beobachtet, dass die Löslichkeit des Mn(OH)<sub>2</sub> mit steigendem Chlorcalciumgehalt zunimmt; die entstehende Lösung ist farblos und gibt mit Chlorkalk sofort braunes Mangandioxydhydrat. Weldon hat gefunden, dass die Weiteroxydation des suspendirten Manganoxyduls durch die Gegenwart irgend einer aufgelösten Manganoxydulverbindung im neutralen Zustande erheblich verzögert wird, und dass nicht nur MnCl<sub>2</sub> u. dgl., sondern auch die Lösung von MnO in CaCl<sub>2</sub> in solcher Weise wirkt. Wenn dagegen neben dem Manganoxydul auch noch Kalk in der Chlorcalciumlösung suspendirt sei, so gehe die Oxydation schnell vor sich. Dabei bilden sich nach Weldon stets braungelbe („portweinfarbige“) Lösungen, die er für Auflösungen von Calciummanganit (also einer Mangandioxydverbindung) in Calciumoxochloridlösung hielt, aber nicht näher untersuchte.

Wir haben diese braungelbe Lösung direct dargestellt. Bei concentrirter Chlorcalciumlösung hat sie eine gelbe Farbe; beim Kochen entsteht kein Niederschlag. Dem Lichte ausgesetzt, trübt sich die klare Flüssigkeit allmählich und scheidet grosse Mengen von Mangandioxyd (oder Calciummanganit) aus. Durch Wasserzusatz verändert sich die Farbe in dunkelbraun und gibt jetzt auch beim Erwärmen einen braunen Niederschlag. Wasserstoffsuperoxyd fällt unter Gasentwicklung einen zinnoberrothen Niederschlag. Ammoniak gibt keine Fällung. Durch Salzsäure wird die Lösung anfangs braun unter Chlorentwickelung, dann heller, unter vorübergehendem Auftreten einer grünen Färbung. Schwefelsäure gibt einen Niederschlag von Gyps, bei dem die vorübergehende grüne Färbung gleichfalls auftritt. Natriumsulfat gibt einen schwarzen Niederschlag.

Manche dieser Reactionen, namentlich die Zersetzung am Lichte, sprechen dafür, dass wir es nicht mit einer einfachen Lösung von Mangandioxyd oder Calciummanganit in Chlorcalcium, sondern mit einem Mangandioxychlorid, vielleicht von der Formel:



zu thun haben.

Aus dem entgegengesetzten Verhalten der Lösungen von Manganmonoxyd und Mangandioxyd in Chlorcalcium bei der Oxydation von Manganoxydul durch Sauerstoff können wir nun folgende Erklärung der

früher beschriebenen, anfänglich verzögerten Wirkung eines Überschusses von Chlorcalcium ableiten.

Das Chlorcalcium löst einen Theil des suspendirten  $Mn(OH)_2$  auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation des ungelösten  $Mn(OH)_2$  durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr  $CaCl_2$  vorhanden ist, desto mehr  $Mn(OH)_2$  geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, so entsteht allmählich immer mehr  $MnO_2$  (oder vielmehr  $CaMnO_3$ ), das sich ebenfalls zum Theil in der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit gibt, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der  $MnO_2$ -Lösung durch die beschleunigende der  $MnO_2$ -Lösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht es sich aber auch geltend, dass die Menge des in Lösung gehenden  $MnO_2$  ebenfalls mit derjenigen des aufgelösten  $CaCl_2$  steigt, und demnach muss in dem späteren Stadium auch die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums wachsen.

Wir glauben mithin die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunsteinregeneration genügend aufgeklärt zu haben, aber nur für normale Fälle. Bekanntlich tritt bisweilen bei der Braunsteinregeneration eine solche Verdickung der Masse ein, dass die Luft des Gebläses gar nicht mehr durchdringen kann, und der Process zum Stillstand kommt; man nennt dies eine „steife Charge“. Neuerdings zeigt sich diese Erscheinung nur ganz ausnahmsweise, da man erkannt hat, dass ihr durch eine genügende Menge von Chlorcalcium, das ja auch sonst schon erforderlich ist, zugleich mit recht kräftigem Blasen vorgebeugt werden kann. Immerhin wäre es doch ungemein interessant zu wissen, was die eigentliche Ursache oder auch nur die Zusammensetzung der verdickten Masse ist. Post hat die Ansicht ausgesprochen, dass sie durch Bildung von Calciumoxychlorid entstehe, das die Theilchen von Kalk und Manganoxydul „verkitte“. Dies ist aber von vornherein ganz unwahrscheinlich, da Ausscheidungen von festem Calciumoxychlorid, wie die im Eingang gegebene Tabelle zeigt, nur bei so hohen Concentrationen der Chlorcalciumlösung (20 bis 30 Proc.  $CaCl_2$ ) eintreten, wie sie in der Praxis der Braunsteinregeneration nie vorkommen, und da ja die verdickten Massen gerade bei Mangel, nie bei Überfluss von

Chlorcalcium auftreten. Positiv widerlegt wird jene Ansicht dadurch, dass beim Filtriren einer solchen, zufällig bei unseren Versuchen erhaltenen „steifen Charge“ über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums das Filtrat einen unveränderten Gehalt an Chlorcalcium, aber ein grosses Minus an Kalk gegenüber der Menge enthielt, die bei jenem Chlorcalciumgehalt in Lösung hätte sein müssen. Hiernach scheint eine gewisse Menge Kalk in Bindung mit Manganoxydul (Dioxyd ist dann noch wenig vorhanden) eingetreten zu sein. Eine weitere Widerlegung liegt darin, dass es einmal gelang, aus reinem (durch Fällung von Manganchlorür mit Natronlauge dargestellten und von Chlornatrium möglichst befreiten) Manganhydroxydul, mit Zusatz von etwas über einem Mol.  $Ca(OH)_2$  auf 1 Mol.  $Mn(OH)_2$ , durch  $1\frac{1}{2}$  stündiges Einblasen von Luft ebenfalls eine verdickte Masse zu erzeugen, während dies bei 3 ähnlichen Versuchen fehlschlug. Jene Masse wurde über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums filtrirt, unter Überleiten von Wasserstoff, um eine weitere Oxydation des  $Mn(OH)_2$  während des Filtrirens zu verhüten. Die möglichst trocken abgesaugte Masse enthielt, im Mittel zweier gut stimmender Analysen, 30,12 Proc.  $CaO$ , 14,11.  $MnO_2$ , 41,32 Gesamtmangan, berechnet auf  $MnO_2$ , und nur 0,83 Chlor (von  $NaCl$ ). Es ist also genügend Kalk zur Bildung eines sehr basischen Manganits vorhanden (14,11  $MnO_2$  würden zur Bildung von 3  $CaO$ ,  $MnO_2$  27,24  $CaO$  brauchen) und selbst dann noch ein Überschuss davon. Berechnet man sämmtliches Mangan auf den Kalk, so verlangt 1 Mol. des letzteren auf je 1 At.  $Mn$  nur 26,6 Proc.  $CaO$ , und bleibt immer noch ein Überschuss. Einen bestimmten Schluss auf die Beschaffenheit der „steifen Chargen“ können wir ja hieraus noch keineswegs ziehen und müssen uns damit begnügen, die Annahme entschieden widerlegt zu haben, wonach hier eine Ausscheidung von festem Calciumoxychlorid eingetreten sei. Dieser Gegenstand wird im hiesigen Laboratorium noch weiter verfolgt werden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Trockne Biertreber.

Von  
A. Stutzer in Bonn.

Im Band 40 der „Landw. Vers.-Stat.“ veröffentlichte ich eine kurze Abhandlung über getrocknete Biertreber. Veranlassung