

diese Processe ein einfaches Beispiel für die Auffassung, welche Hoppe-Seyler¹⁾ über die Gährungen und ihre Beziehungen zu den Lebensproceszen entwickelt hat.

Auch künstlich sind ähnliche Spaltungen und Oxydationen, wie sie uns hier durch die Gährungsprocesse vorgeführt werden, von F. Tiemann²⁾ in der Protocatechusäureriehe an Abkömmlingen der Phenylpropionsäure ausgeführt worden.

367. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ und einiger ähnlichen Verbindungen³⁾.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Uebersicht. Bekanntlich behauptet Weldon, dass das bei dem nach ihm benannten Verfahren der Braunsteinregeneration aus den Marganchlorürlaugen der Chlorfabrikation entstehende Mangandioxyd nicht als solches vorhanden sei, sondern gebunden an Kalk zu MnO_2 , CaO , bezw. $(MnO_2)_2 CaO$. — Ausser dem Weldonschlamm sind noch andere Mangandioxyd enthaltende Stoffe als salzartige Verbindungen der oben besprochenen Art aufgefassst worden. Gorgeu (*Annales de Chemie et de Physique Ser. 3 LXVI, 153*) beschreibt ein von ihm „acide manganeux“ genanntes Mangandioxyd, welches er durch wiederholte Behandlung des „rothen“ Oxyds mit kochender concentrirter Salpetersäure erhielt. Diese Verbindung röthete blaues Lakmuspapier, löste beträchtliche Mengen Kalk und Baryt, entband Kohlendioxyd aus den entsprechenden Carbonaten, ja sogar aus Marmorstückchen. Neutrale Calcium-, Barium-, Magnesium-, Silbersalze, Natriumchlorid, Kaliumsulfat wurden durch Zusatz der „manganigen Säure“ sauer. Gorgeu hat eine Reihe salzartiger Verbindungen dieser Säure beschrieben, deren Analysen ihn zu der Auffassung führte, es sei das Verhältniss von Base zu Säure in jenen Verbindungen 1 : 5. Z. B. $(MnO_2)_5 MnO$, $(MnO_2)_5 CaO$, $(MnO_2)_5 K_2O$. — Es ist möglich, dass sich ausser den mitgetheilten auch noch andere hierher gehörige Beobachtungen in der Literatur versteckt finden; die eben besprochenen, namentlich die von Gorgeu haben in manchen Lehrbüchern z. B. den von Graham-Otto Aufnahme gefunden.

Der Umstand, dass diesen Verbindungen ähnliche bisher nicht beobachtet sind, dass durch die genaue Feststellung der Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ ein Gewinn für die Technik erwar-

¹⁾ Pflüger's Arch. 12, S. 1.

²⁾ Diese Berichte XI, 659.

³⁾ Da ich in Kurzem a. a. O. eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand nebst den analytischen Belegen veröffentlichen werde, so seien hier nur die vorläufigen Hauptergebnisse kurz mitgetheilt.

tet werden konnte, liess eine eingehende Untersuchung der in Rede stehenden Körper wünschenswerth erscheinen. Es mag schon hier erwähnt werden, dass eine Bestätigung der Angaben von Gorgeu nicht erzielt werden konnte, dass die vorliegende Arbeit vielmehr zu der Annahme führen muss, es handele sich nur um Gemische von Mangandioxyd bezw. Mangandioxyhydraten oder richtiger Mangandioxyhydroxyden mit kleinen Mengen von Calcium- und Alkaliverbindungen wahrscheinlich den Carbonaten, die wie z. B. Alkalichlorid und -carbonat von Bariumcarbonat von den bezüglichen Verbindungen festgehalten werden. Was den Weldonschlamm betrifft, so hat die Untersuchung gleichfalls zu Resultaten geführt, die mit denen von Weldon nicht entfernt übereinstimmen. Es scheint hier der gleiche Fall wie bei den Verbindungen Gorgeu's vorzuliegen. Um jedoch ein sicheres Urtheil in dieser Richtung abgeben zu können, soll das Ergebniss von Analysen des nicht gewaschenen und nicht entwässerten (erhitzten) Schlammes (s. w. u.), welche eben in Angriff genommen sind, abgewartet werden.

Ausser dem sogen. Weldonschlamm wurden die von Gorgeu als $(\text{MnO}_2)_5 \text{ MnO}$ und als $(\text{MnO}_2)_5 \text{ OK}_2$ gekennzeichnete Verbindungen untersucht.

Der Analyse dieser Körper stellen sich darum besondere Schwierigkeiten entgegen, weil es kaum möglich ist einen sicheren und festen Ausgangspunkt zu gewinnen. Zunächst lassen sich die Verbindungen — mit Ausnahme der von Gorgeu $(\text{MnO}_2)_5 \text{ MnO}$ bezeichneten — ausserordentlich schlecht auswaschen. Man gelangt zwar bald zu dem Punkte, wo einige auf dem Platinbleche verdampfte Tropfen des Waschwassers keinen Rückstand mehr zu hinterlassen scheinen. Dampft man aber eine grössere Menge z. B. 2 l desselben Waschwassers in Platingefässen zur Trockne, so ist die Menge des Rückstandes gegenüber der aus einem gleichen Quantum destillirten Wasser erhaltenen erheblich und die Gegenwart von Elementen, welche in den Körpern enthalten waren, deutlich und nicht nur an der Flammenfärbung zu erkennen. Nachdem annähernd 100 g des Weldonschlammes mit jedesmal der vierzigfachen Wassermenge siebenzigmal ausgekocht waren, wurden 2 l des Waschwassers in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde ge-glüht, er betrug 0.1004 g. 2 l des zum Auswaschen verwandten destillirten Wassers in gleicher Weise behandelt, hinterliessen (nach dem Glühen des Rückstandes) 0.0030 g. — Der siebenzigmal in der oben beschriebenen Weise gewaschene Weldonschlamm wurde weitere vierunddreissigmal in gleicher Weise behandelt. 2 l Waschwasser eingetrocknet u. s. w. hinterliessen nur noch 0.0528 g Rückstand. Nach weiteren in derselben Weise ausgeführten Waschungen war der Rückstand von 2 l Waschwasser auf 0.0458 g herabgegangen. Derselbe

enthielt Calcium, etwas Schwefelsäure, nur wenig Salzsäure. Es fand somit durch das Waschen ein unausgesetzter Entzug von Calcium statt. Hieraus würde wohl geschlossen werden dürfen, dass die Art, in der das Calcium u. s. w. mit dem Mangandioxyd verbunden sind, nicht chemischer Natur sein kann. Wollte man annehmen, es finde beim Auswaschen bzw. Auskochen eine Zerlegung in saures Salz und Alkali bzgw. Kalk statt, so liesse sich die Zusammensetzung der ursprünglichen, unzersetzten Verbindung mit Sicherheit nur ungemein schwierig feststellen.

Die andere Schwierigkeit zur Gewinnung eines festen, sicheren Ausgangspunktes stellte sich bei der Entwässerung der zu untersuchenden Proben heraus und bestand in der Unmöglichkeit, den Punkt genau festzustellen, bei dem alles Wasser aber noch kein Sauerstoff fortgegangen war. Alle hier besprochenen Körper sind so hygroskopisch, dass sie selbst neben Zinkchlorid Wasser anziehen. Beim Entwässern durch Erhitzen musste die Temperatur sehr hoch und meist bis auf 300° und darüber gesteigert werden, bevor man zu einem unveränderlichen Gewichte gelangte. Das Aussehen der Proben war nach einer solchen Behandlung nicht verändert. Der gewöhnlichen Annahme nach sollte Mangandioxyd bei einer Temperatur von 360° noch keinen Sauerstoff verlieren. Es zeigte sich jedoch, dass dieselbe Substanz bei verschiedenen, wenn auch nicht entfernt liegenden Temperaturen, Gewichtsbeständigkeit erlangte, und dass die gefundenen Sauerstoffmengen dementsprechend verschieden waren. Weldonschlamm, nur auf 250° erhitzt, lieferte z. B. (s. u.) eine Sauerstoffmenge, der ein Gehalt von 76.09 pCt. MnO_2 entsprach, auf 290° erhitzt ergab Versuch und Rechnung 75.58 pCt. MnO_2 , auf über 360° erhitzt nur 72.30 pCt. MnO_2 .

Um zu sehen, ob sich die Entwässerung nicht über Schwefelsäure erzielen lasse, wurde eine Probe bis zur Gewichtsbeständigkeit über Schwefelsäure gelegt und darauf bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Eine nun vorgenommene neue Sauerstoffbestimmung ergab, auf die über Schwefelsäure constante Gewichtsmenge bezogen 92.34 pCt. MnO_2 , auf die beim Erhitzen constante 95.32 pCt. MnO_2 . Es war also die Entwässerung über Schwefelsäure nicht möglich.

Die Ermittlung des Wassergehaltes und damit eines sicheren Ausgangspunktes war noch in der Weise denkbar, dass die Substanz in einem Rohr aus böhmischen Glase mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt wurde. Die absichtlich zu verschiedenen Zeiten mit Weldonschlamm vorgenommenen Bestimmungen (s. u.) ergaben, dass der hobe Grad, in dem die Stoffe, wie schon bemerkt, Wasser anziehen und natürlich bei verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen der Atmosphäre in verschiedenen Mengen, auch diesen Weg der Wasserbestimmung unmöglich machen.

Alle die hier aufgeföhrten Schwierigkeiten, welche eine gewisse Ungenauigkeit der Analysen bedingen, dürfen aber kaum im Stande sein, die Zuverlässigkeit der daraus gezogenen Schlüsse zu beeinträchtigen. Es handelt sich ja ausschliesslich um die Feststellung des Verhältnisses der neben dem Mangandioxyd vorhandenen Bestandtheile (Calcium, Kalium u. s. w.) zu diesem selbst. Ein weiter fortgesetztes Waschen bzw. Auskochen der untersuchten Proben würde den Gehalt an jenen Bestandtheilen noch weiter vermindert haben. Die Thatsache, dass der Ausgangspunkt, welcher der Umrechnung der analytischen Angaben in Procante zu Grunde liegt, zu niedrig genommen ist — es war ja bei der Austreibung des Wassers schon Sauerstoff mit fortgegangen (s. o.) — beweisst, dass auch die neben dem Mangandioxyd gefundenen Bestandtheile zu niedrig gefunden sein müssen, während der Gehalt an Mangandioxyd in Wirklichkeit höher ist als durch die Analysen gefunden wurde, eben weil Sauerstoff vor der Bestimmung weggegangen war. Es muss demnach das Verhältniss von Mangandioxyd und Calcium, Kalium u. s. w. („Basis“ wie es Weldon nennt) gegenüber den Angaben von Weldon und Gorgeu ein noch ungünstigeres sein als aus den mitgetheilten Angaben hervorgeht.

Der leichteren Uebersichtlichkeit wegen ist im Folgenden die durch die Analyse gefundene Sauerstoffmenge immer als MnO_2 berechnet und angeführt worden. Es soll damit natürlich nicht gesagt werden, dass der Sauerstoff nur in dieser Verbindung vorhanden sei, er kann sich ja z. B. auch theilweise oder ganz in der Form von Oxydoxydul Mn_3O_4 befinden. Alle solche Manganoxyde lassen sich bekanntlich als Gemenge von MnO_2 und MnO auffassen; der Gehalt an MnO_2 kommt für den Fabrikbetrieb und für diese Untersuchung allein in Frage. Ebenso soll durch die stets gewählte Bezeichnung „Mangandioxyd“ nicht der sehr wahrscheinlichen Auffassung entgegengetreten werden, dass das Mangandioxyd als Hydrat oder wohl als Mangan-dihydroxyd vorhanden sei.

Der Weldonschlamm¹⁾. Der Weldonschlamm besteht, häufig ausgekocht (s. o.) und an der Luft getrocknet, aus sehr kleinen, schwarzen, glänzenden Flittern, an denen sich auch bei stärkster und schärfster Vergrösserung keinerlei regelmässige Gestaltung erkennen liess. Er ist im höchsten Grade hygroskopisch und enthält von Metallen: neben Mangan (als Hauptbestandtheil) Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Spuren von Kobalt (aus dem Braunstein stammend). Nichtmetallische Elemente wurden gefunden als Wasser, Kohlendioxyd, sehr kleine Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure und (auffallenderweise) Salpetersäure. Der Nachweis des Kohlendioxyds glückte nur bei

¹⁾ Ich verdanke grössere Proben nicht nur des Schlammes sondern der verschiedenen Rohstoffe, Zwischen- und Abfallprodukte der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Pauly (Chem. Fabrik Rheinau bei Mannheim).

Anwendung grösserer Mengen; beim Zusatz irgend einer Säure zu dem Schlamme liess sich eine Gasentwickelung nicht beobachten. Wurde aber eine grössere Menge (4 bis 5 g des getrockneten Schlammes) mit Schwefelsäure längere Zeit hindurch gekocht, so war ein deutlicher Niederschlag in dem vorgelegten Kalkwasser zu beobachten.

Beim Behandeln des getrockneten Schlammes mit conc. Salzsäure entwickelte sich schon in der Kälte Chlor, der Schlamm löste sich unter Zurücklassung einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge eines Rückstandes, welcher mit dem Eisenoxyd abfiltrirt wurde.

Dass Kohlendioxyd in dem Schlamm vorhanden sein müsse, liess sich von vornherein aus dem Umstände schliessen, dass ja bei der Darstellung des Schlammes 5 bis 6 Stunden lang kräftig atmosphärische Luft, nach Lamy (Bullet. de la société d'encourag. de l'industrie) 112320 cbm durch die Aetzkalk enthaltende (und daher alkalisch reagirende) Masse gepresst wird. Die Schwierigkeit der Erkennung des Koblendioxys scheint Veranlassung gewesen zu sein, dass dasselbe bis jetzt übersehen wurde. — Die Bestimmungen ergaben durchweg einen etwa dreimal geringeren Gehalt an Calcium als der Weldon'schen Formel entspricht. Man könnte nun möglicherweise einwenden, das Calcium sei zum Theil durch die gleichzeitig vorhandenen anderen Metalle, Mangan (soweit dieselben als MnO zugegen), Magnesium, Eisen vertreten. Allein, abgesehen von der zur Sättigung des Kohlendioxys erforderliche Menge von Basen, ergaben auch die unter diesem Gesichtspunkte angestellten Rechnungen eine zur Deckung der Weldonformel nicht ausreichende Menge „Basis“.

E r g e b n i s s d e r A n a l y s e n.

No.	Gefunden							Berechnet auf die Weldon'sche Formel $(\text{MnO}_2)_2 \text{CaO}$ mit Zugrundelegung des gefundenen MnO_2 CaO
	H ₂ O	CO ₂	MnO ₂	MnO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	
1	.	.	76.83	14.84	5.58	1.58	1.53	18.72
2	.	.	75.58	16.24	5.56	.	1.88	18.40
3	.	.	69.73 ¹⁾	.	6.09	.	.	16.97
4	.	.	72.30	18.91	.	1.09	1.36	.
5	.	.	76.09	.	.	1.20	.	.
6	22.69
7	21.14
8	25.00
9	.	2.31 ²⁾
10	.	2.39

¹⁾ Absichtlich sehr hoch erhitzt.

²⁾ Die durchschnittlich gefundenen 4 pCt. Calcium würden 4 pCt. Kohlendioxyd zur Sättigung verlangen. Es ist sehr wohl möglich, ja sehr wahrscheinlich, dass die Tatsache dieser Forderung entspricht und nur durch das Fehlen eines sicheren Anfangspunktes verschleiert wird.

Das $(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$ von Gorgeu wurde nach der Vorschrift Gorgeu's durch längere Zeit andauerndes Hindurchleiten von Chlor durch Wasser, in dem reines Mangancarbonat vertheilt war, dargestellt, bis zum Verschwinden der Manganreaction im Waschwasser mit Wasser ausgekocht (dies gelang rascher als bei irgend einem der übrigen Körper) und durch Erhitzen auf 300° und darüber entwässert.

Die Gorgeu'sche Formel verlangt 85.96 pCt. MnO_2 . Gefunden wurden 1) 95.52 pCt., 2) 95.68 pCt., 3) 96.29 pCt. — In der Hoffnung die Gesamtmenge des Carbonats in Dioxyd überzuführen, wurde 8 Tage hindurch Chlor mit Mangancarbonat in Berührung gelassen. Der Erfolg war jedoch kein anderer. Es ergaben sich nur 95.32 pCt. MnO_2 . Höchst wahrscheinlich erklärt sich die Thatsache, dass 100 pCt. nicht erreicht wurden, aus dem Umstände, dass auch hier beim Erhitzen behufs der Trocknung Sauerstoff entwich.

Das $(\text{MnO}_2)_5 \text{K}_2\text{O}$ von Gorgeu wurde nach der Vorschrift Gorgeu's dargestellt, nämlich durch Hindurchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd durch eine Lösung von Kaliummanganat, der entstehende Niederschlag soll die fragliche Verbindung darstellen. Eine kleine Abweichung von Gorgeu's Angabe fand nur insofern statt, als nicht reines Mangandioxyd, sondern einfach Braunstein zur Darstellung des Manganats verwandt wurde. In Folge dessen enthielt der Niederschlag neben Mangan, Kalium und Sauerstoff noch kleine Mengen von Eisen, von in Säuren unlöslicher Thonerde und Kiesel säure und von Calcium, dagegen keine Spur von Natrium oder Magnesium, und nur dieses war ja erforderlich, um das Verhältniss zwischen MnO_2 und K_2O mit Sicherheit feststellen zu können. Die Verbindung enthielt außerdem Kohlensäure. Sie stellte ein mehr ins Braune gehendes, feines, sehr leichtes Pulver dar. Auch diese Verbindung wurde wie die anderen häufig ausgekocht, getrocknet und zeigte dabei auch die erwähnten Schwierigkeiten. Bei allen Analysen wurde niemals auch nur die Hälfte der von Gorgeu's Formel beanspruchten Menge Alkali gefunden und diese war vermutlich (aus der Kohlensäureraction zu schliessen) an Kohlendioxyd gebunden.

E r g e b n i s s d e r A n a l y s e n.

No.	$(\text{MnO}_2)_5 \text{MnO}$			$(\text{MnO}_2)_5 \text{K}_2\text{O}$		
	Gefunden	Gefordert	Gefunden	Gefunden	Gefordert (auf das gefundene MnO_2 , berechnet)	K
	MnO_2	MnO	MnO_2	MnO_2	K	
1	95.68	5.12	85.96	78.55	5.19	11.61
2	95.52	.	85.96	76.83	4.96	11.55
3	96.29	.	85.96	74.87	.	.
4	95.32	.	85.96	76.78	.	.

Göttingen, Universitätslaboratorium.