

Die von mir für die Salze der Ellagsäure aufgestellten Formeln entsprechen der Formel der Säure und ihres Anhydrids, sie lassen die basischen Salze und namentlich die sonst nicht vorkommenden, basischen Alkalosalze als normale Ellagate erkennen, sie entsprechen der Zusammensetzung der lufttrockenen, wasserhaltigen Salze; es ist also offenbar, dass die auf einen Widerspruch mit der Zusammensetzung hindeutende Angabe von Barth und Goldschmidt in unberechtigter Weise ausgesprochen worden ist und nicht angenommen werden kann.

Bei einer grösseren Reihe von mit künstlicher und natürlicher Digallussäure vergleichend ausgeführter Reactionen habe ich gefunden, dass beide auch bezüglich der Bildung von Ellagsäure sich gleich verhalten. Lässt man Gallussäurelösung mit 10 pCt. Arsensäure am Rückflusskühler kochen und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine gelbe, gelatinös gestehende Masse. Dieselbe wird direct erhalten, wenn man reinstes Tannin (es enthielt 2.8 pCt. Glycose) in concentrirter Lösung mit 10 pCt. Arsensäure versetzt und die Masse einige Zeit kochen lässt. Reduction der Arsensäure findet dabei nicht statt. Werden dann die ausgetrockneten Massen im Luftbade mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt, so bleibt eine poröse, zimmetbräune Masse zurück. Wird dieselbe zuerst mit Wasser ausgelaugt und dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt gefärbte Ellagsäure zurück, welcher hartnäckig eine Spur von arseniger Säure anhängt. Es zeigte sich nur der Unterschied, dass die natürliche Digallussäure sich insofern schwerer umwandelt, als bei Anwendung gleicher Substanzmengen längere Zeit erhitzt werden musste, um etwa die gleiche Menge von Ellagsäure zu erzeugen. — J. Löwe hat früher beim Kochen von Gallussäurelösung mit Arsensäure eine geringe Menge von Ellagsäure erhalten können. Im Laufe des letzten Jahres hatte ich sehr häufig Gelegenheit, diesen Versuch zu wiederholen, aber es ist mir auch dieses Mal nicht gelungen, mich in die richtigen Bedingungen zu setzen, um durch blosses Kochen der Lösungen Ellagsäure zu erhalten.

Turin, Universitätslaboratorium.

384. Jul. Post: Beiträge zur Kenntnis der freiwilligen Oxydation des Manganmonoxyds, im Hinblick auf das (Braunstein-) Mangan-dioxydregenerationsverfahren.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche wurden ursprünglich in der Aussicht übernommen, das Wesen des sog. Weldonverfahrens näher zu erforschen. Sie sind indess noch nicht abgeschlossen und bean-

spruchen namentlich in dieser Gestalt nicht, als Erklärung des gedachten Prozesses zu gelten. Es handelt sich vorläufig nur darum, rein theoretisch die Bedingungen festzustellen, unter denen die Oxydation des Manganmonoxyds am raschesten und einfachsten erfolgt. Da in Kurzem eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand erscheinen wird, so sind hier nur kurz die Hauptergebnisse mitgetheilt worden.

Beim Betriebe des Weldonverfahrens wird bekanntlich die Luft mit grosser Gewalt durch den Schlamm hindurchgepresst; nach Lunge erzielt man mit derselben Luftmenge einen besseren Erfolg, wenn man dieselbe schnell, als wenn man sie langsam durchpresst; es wirken daher in England meist zwei Luftdruckmaschinen nebeneinander. Diese Thatsache ist darum überraschend, weil bekanntlich das Manganmonoxyd eine so grosse Neigung besitzt, sich höher zu oxydiren; Cl. Winkler (Untersuchung der Industriegase) benutzt dieselbe als Mittel zur Erkennung des Sauerstoffs. — Ich versuchte nun zunächst das Verfahren im Kleinen nachzuahmen. Aber sowohl beim längeren Durchpressen von Luft wie von reinem Sauerstoff durch die alkalische Flüssigkeit fand nur da, wo die Luft bezw. der Sauerstoff längere Zeit mit der Masse in Berührung war, Oxydation statt, der Haupttheil der Mischung blieb unverändert.¹⁾ Wurde aber frisch gefälltes Manganoxydul in möglichst dünner Schicht (um möglichst innige Berührung mit der Luft zu erzielen) ausgebreitet, so war eine äusserst rasche Oxydation an der raschen Färbung von weiss, zu gelb, zu braun, zu schwarz deutlich wahrnehmbar, die Gegenwart von Aetzkali beschleunigte den Vorgang ersichtlich. Die bedeutendste Beförderung erfuhr der Oxydationsvorgang durch stetiges Umrühren der Masse, da so immer neue Mengen des Oxyduls mit der Luft in Berührung kamen. Es gelang auf diese Weise im Verlauf einer Stunde fast 70 pCt. des Manganoxyduls in Dioxyd überzuführen; die Zahl ist eher zu niedrig als zu hoch gefunden, da bei dem Rühren (in einer Porzellanschale) das Hinausschleudern kleiner Mengen schwer zu vermeiden ist. Wie es scheint, lässt sich eine Steigerung der Ausbeute noch dadurch erreichen, dass man eine kleine Menge Seifenlösung der Masse zusetzt. Durch den gebildeten Schaum wird eine längere und nähere Berührung von Schlamm und Sauerstoff erreicht. Da bei Anwendung von Kalk die Benutzung einer Seifenlösung ausgeschlossen sein würde, so prüfte ich auch die Brauchbarkeit eines mit Kalk längere Zeit behandelten und daher durch Kalkwasser nicht mehr gefällten Seifenwurzelauzuges; auch dieser erwies sich in der angedeuteten Richtung als geeignet.

Bei Anwendung von Kalk geht der Vorgang langsamer und unvollständiger von Statten, weil einmal die Kalklösung keine solche

¹⁾ Zu ähnlichen Ergebnissen sind von Wagner, Jetzler u. A. gekommen.

Zähflüssigkeit besitzt wie Kalilauge, die dem Verhalten einer Seifenlösung ähnlich ist und wenn auch in schwächerem Grade als jene Schaumbildung ermöglicht. Es wurden unter den übrigens gleichen Bedingungen (1 Mol. Kalk im Ueberschuss, Zeitdauer 1 Stunde) nur 55.58 pCt. MnO_2 erhalten (mit Kali 69.15).

Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an, um über den Einfluss der Menge des angewandten Alkalies, der Zeitdauer, der Anwendung von Seife und Saponin, der Erwärmung u. s. w. Aufschluss zu erhalten. Diese Versuche können jedoch nur relativen Werth beanspruchen. Bei einer Anzahl derselben wurde, wie bereits erwähnt, mit Hülfe eines sog. Schaumbesens gerührt. Wie zu erwarten stand, ergaben sich auch unter ganz gleichen Verhältnissen verschiedene Resultate, es war eben nicht möglich, vollständig gleichmässig zu rühren bzw. zu peitschen. Die Schwankungen bewegten sich meist innerhalb eines Procentes z. B. 57.30; 57.76 (Jodprobe). Eine bedeutende Ungleichmässigkeit der Ergebnisse ist dadurch bedingt, dass eine grosse Anzahl der Bestimmungen mit Hülfe der Eisenoxydulsulfatmethode vorgenommen wurde. Diese schien darum für den vorliegenden Zweck geeigneter, weil sie gestattete ohne jeden Zeitverlust d. h. ohne dass nach dem Abschluss des Versuches noch weitere Oxydation stattfinden konnte, die Ermittlung der gewonnenen Mangan-dioxydmengen vorzunehmen, während die Bunsen'sche Probe Filtration u. s. w. erheischt. Erst ein vor Kurzem angestellter Vergleichsversuch der beiden Methoden ergab nun aber eine Differenz von nahezu 8 pCt. (69.15 mit der Jodprobe, 77.19 nach der Eisenoxydulsulfatprobe). Dieselbe erklärt sich daraus, dass bei der Gegenwart von Salzsäure (von dem Kaliumchlorid herrührend, welches bei der Abscheidung des Manganmonoxyds aus der Manganchlorürlauge entstand) die Endreaction bei der Titirung mit Chamäleon sehr erschwerte; die Färbung der Flüssigkeit tritt ein und verschwindet alsbald wieder. Um einigermaassen sicher zu gehen, wurde immer die zuerst eingetretende, dann freilich rasch verschwindende Färbung gewählt. Es ist daher stets, wie der Vergleich mit der Jodprobe zeigt, zu wenig Chamäleon angewandt und daher zuviel Sauerstoff gefunden worden.

Auch diese Uebelstände dürften indess die aus den bezüglichen Versuchen gezogenen Schlüsse in ihrer Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck nicht beeinträchtigen, denn das Ergebniss der Hauptversuche ist nach der Bunsen'schen Methode ermittelt und es kommt ja nicht darauf an, ob etwa bei langamerem Röhren 1 oder 2 pCt. weniger resultiren. Beim Peitschen des Manganmonoxyds mit 1 Mol. Alkali wurden innerhalb einer Stunde bei Anwendung eines kleinen Seifenzusatzes 1) 57.3, 2) 57.75, 3) 55.06 pCt. MnO_2 (Jodmethode) erhalten. Bei sorgfältigerem Peitschen (wobei jedoch kleine Verluste statthatten) und ohne Seifenzusatz 69.15 pCt. (Jodmethode). — Es

liegt somit sehr viel an der Art des Peitschens. — Bei Anwendung von 1 Mol. Calciumoxyd und übrigens denselben Verhältnissen wie in dem letztangeführten Versuch ergaben sich 55.58 pCt. MnO_2 (Jodmethode). Wurde jeder Ueberschuss von Alkali oder Kalk vermieden, also reines, in Wasser bezw. Kaliumchloridlösung vertheiltes Manganmonoxyd eine Stunde lang gepeitscht, so gewann man nur 25.98 pCt. MnO_2 (Jodmethode). Es ergiebt sich hieraus, dass ein Ueberschuss von Alkali oder Kalk die Ausbeute erheblich erhöht und dass, wie schon oben bemerkt, Alkali geeigneter zu dem Processe ist als Kalk.

Die folgenden Versuche wurden alle mit Alkali (nicht Kalk) übrigens mit stets derselben Menge Flüssigkeit angestellt und ihre Ergebnisse mit Hülfe der Eisenoxydulsulfatmethode ermittelt. Unter den sonst ganz gleichen Bedingungen wurden beim blosen Umschwenken der Porzellanschale (zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche) 71.09 pCt. MnO_2 erhalten, während das Peitschen 75.37 pCt. ergab (Eisensulfatmethode). — Alle bislang beschriebenen Versuche fanden bei gewöhnlicher Temperatur statt. Bei 60° unter Seifenzusatz 1 Stunde lang gepeitscht, ergaben sich nur 45.49 pCt., ohne Seifen- zusatz 43.05 (Eisensulfatmethode). Der Schaum war im ersten Falle so stark geworden, dass er die Berührung mit der Luft eher erschwerte als beförderte. Ferner und dies gilt auch für den zweiten Fall erschwerte der entweichende Wasserdampf den Zutritt der Luft.

Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht die Wasserverdunstung die Oxydation befördere, möglicherweise bedinge, insofern der Sauerstoff dadurch ozonisirt werde, wurde die Verdunstung des Wassers während des Versuches durch Anwendung einer Kalilauge abgeschnitten, welche nach angestelltem Versuch noch Wasser anzog. Wenn dabei auch nur eine MnO_2 -Bildung von 17.39 pCt. (Eisensulfatmethode) nachgewiesen werden konnte, so fand doch jedenfalls Oxydation statt und die Trägheit derselben rübrt höchst wahrscheinlich nur von der starken Concentration der Lauge her; jedenfalls ist die Vermuthung, aus der dieser Versuch entsprang, nicht richtig.

Die folgende Versuchsreihe sollte entscheiden, ob eine Erhöhung des Alkalizusatzes die Ausbeute erhöhe. Um die durch das „Rühren“ bedingten Ungleichmässigkeiten auszuschliessen, wurde das Gemisch auf einer grösseren, runden, ebenen Porcellanschüssel in sehr dünner Schicht mehrere Stunden lang der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Da es sich jedesmal um zwei, unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen anzustellende Vergleichsversuche handelte, so wurden zwei mit Sorgfalt ausgewählte, ganz gleiche Schüsseln benutzt. Beim ersten Versuch erhielt die eine Portion (Schüssel) einen Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Kali, die zweite von 1 Mol. Nach fünfständigem Stehen

ergab die zweite Portion (1 Mol. Kali) 3.34 pCt. MnO_2 , mehr als die erste (Eisensulfatmethode). Bei einem zweiten Versuche empfing die erste Schüssel wiederum $\frac{1}{2}$ Mol., die zweite dagegen 2 Mol. Kali. Die Differenz zu Gunsten der zweiten betrug diesmal nur 2.09 (Eisensulfatmethode), die Erhöhung des Alkalizusatzes hatte somit nichts genutzt. Um zugleich Aufschluss über den Einfluss der Dicke der Schicht auf der Schüssel zu gewinnen, wurde die Menge der Flüssigkeit durch Wasserzusatz in einem Falle $\frac{1}{3}$ grösser genommen als in einem übrigens ganz gleich angeordneten zweiten. Die Berührung mit der Luft war aus diesem Grunde eine gehemmtere und die Ausbeute daher eine um 0.86 pCt. (Eisensulfatmethode) geringere.

Um den Einfluss der Zeit bei der Oxydation zu ermitteln, wurden die beiden Schüsseln ganz gleichartig beschickt (1 Mol. MnO , 1 Mol. KOH) und die Ausbeute bei der einen nach 4, bei der zweiten nach $8\frac{1}{2}$ stündigem Stehen ermittelt. Es waren im letzteren Falle 8.52 pCt. MnO_2 (Eisensulfatmethode) mehr gebildet worden. Die Versuche in dieser Richtung werden noch weiter fortgesetzt, namentlich um den Einfluss des atmosphärischen Kohlendioxyds einerseits, des Alkalis andererseits auf den Verlauf des Proesses kennen zu lernen.

Von Wichtigkeit für diejenigen Regenerationsverfahren, bei denen Kalk angewandt wird, ist vor allem die Frage, über das Lösungsvermögen von Calciumoxyd in Chlorcalciumlösungen (s. o.). In der Literatur ist nur die Angabe zu finden, dass beim Kochen von Calciumoxyd mit Chlorcalciumlauge ein krystallisirendes Oxychlorid entsteht. Es wurde daher das Lösungsvermögen von Wasser, dann von einer der beim Weldonprocess gebräuchlichen Chlorcalciumlauge entsprechenden (vom gleichen spec. Gew.), weiter dieser selbst (sie enthält neben Calciumchlorid kleine Mengen von Mangan- und Magnesiumsalzen, dagegen kein Alkali), ferner einer schwächeren und einer stärkeren Chlorcalciumlösung geprüft. Die in zwei (zur Controle unternommenen) Versuchen gefundenen Ergebnisse stimmten recht gut überein und werden durch die folgende Tabelle übersichtlich dargestellt.

Die Löslichkeit des CaO beträgt:

	in	bei 20°	bei 60°
Wasser		0.14	0.12
Lauge von 1.068 spec. Gew.		0.17	0.27
- - 1.138 -	0.04	0.36	
- - 1.138 (Weldon) . -	0.21	[0.37]	
- - 1.280 -	0.23	— 0.93.	

Bei dem [eingeklammerten] beim Weldonprocess üblichen Verhältniss ist die Löslichkeit somit am grössten (etwa dreimal so gross wie in

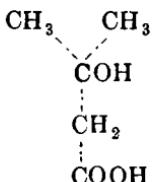
Wasser.¹⁾ Auffallenderweise entzieht in vielen Fällen Kalk der Chlor-calciumlösung Bestandtheile (vermuthlich zur Bildung von Oxychlorid) wodurch die negativen Coëfficienten sich erklären lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 18. Juli 1879.

385. W. von Miller: Ueber Hydroxyisobutylameisensäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte XI, 2216) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Dimethylacrylsäure aus einer β -Oxyisobutylameisensäure von der Formel



entstehe. Eine Säure von dieser Constitution hatten aber A. und M. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 185, 162) durch Oxydation des synthetisch dargestellten Allyldimethylcarbinols gewonnen. Da nun mittlerweile A. Semljanitzin und A. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 197, 73) aus dieser künstlichen Oxyvaleriansäure meine Dimethylacrylsäure erhalten haben, indem sie auf den Aethylester der ersteren Phosphor-trichlorid einwirken liessen und den entstandenen Dimethylacrylsäure-ester verseiften, so handelte es sich nur noch darum, die Identität meiner Hydroxysäure mit der von M. und A. Saytzeff beschriebenen nachzuweisen.

Ich oxydirte synthetisch dargestellte Isobutylameisensäure wie früher und isolirte und reinigte die entstandene Hydroxysäure mit der grössten Sorgfalt. Sie stellte wie die Saytzeff'sche Säure einen Syrup dar, der in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Von den verschiedenen Salzen, welche M. und A. Saytzeff dargestellt hatten, eignete sich vorzugsweise das Kupfersalz zum Vergleiche.

Das Kupfersalz meiner Säure schied sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, grossen Krystallen ab, die nach der Untersuchung des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen System angehörten. Sie verloren bei 100° 2 Mol. Krystallwasser und ihr Kupfergehalt entsprach einem hydroxyvaleriansauren Kupfer.

	Gefunden	Berechnet
Wasser	10.58 10.96 10.85 pCt.	10.81 pCt.

¹⁾ Weldon betont überhaupt die Löslichkeit des Kalkes in Chlorcalcium-lösung.