Über die Ursache der mitunter beobachteten Rotfärbung des Schwefelsäureaufschlusses von Thomasmehlen;

von

Hugo Ditz.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorgan.
Stoffe an der Deutschen technischen Hochschule zu Prag.]

Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen nach der Verbandsmethode wird beim Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure meistens eine Flüssigkeit von blaugrüner Färbung erhalten, die auf in den Thomasschlacken enthaltene Vanadinsäure zurückzuführen ist. Durch vorhandenes Eisenoxydul und andere reduzierend wirkende Bestandteile der Schlacken erfolgt bei Gegenwart von Schwefelsäure eine Reduktion der Vanadinsäure zu blaugefärbtem Vanadylsalz. Wie kürzlich wieder L. Blum¹⁾ angegeben hatte, kann der Vanadinsäuregehalt in den Thomasschlacken mitunter sehr beträchtlich sein; so fand er in einer Reihe von Proben i. M. 1,55%, in anderen Proben i. M. 1,24% V_2O_5 . Auf die Ergebnisse der Phosphorsäurebestimmung nach der Verbandsmethode ist, wie Blum durch seine Versuche festgestellt hatte, die Gegenwart selbst größerer Mengen Vanadinsäure ohne merklichen Einfluß.

Wie vor kurzem W. Holle²⁾ mitgeteilt hatte, wurde in der agrikulturchemischen Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen in Halle a/S. (Vorsteher Dr. H. C. Müller) bei der Untersuchung von Thomasmehlen auf Gesamtphosphorsäure öfters eine rote Färbung des Schwefelsäureaufschlusses beachtet und die gleiche Beobachtung wurde auch seitens der Firma Friedrich Krupp, Aktiengesellschaft, Friedrich Alfredhütte gemacht. Da diese Firma befürchtete, daß die Rotfärbung von Mangan- oder

¹⁾ L. Blum, Stahl und Eisen 35, 14 (1915).

²⁾ W. Holle, Chem. Ztg. 38, 1111 (1914).

Vanadinsalzen herrühren könnte, wurde das genannte Institut ersucht, sich mit der Ursache dieser Färbung näher zu befassen. Versuche, durch Zusätze von Mangan- und Vanadinsalzen (Kaliumpermanganat, Mangansulfat und Natriumvanadat) zu Thomasmehlen, die sonst grüne Lösungen ergaben, beim Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure in der üblichen Weise die Rotfärbung zu erhalten, führten zu keinem positiven Resultat. Auch durch andere Zusätze, wie Salze des Kobalts, Nickels, Chroms konnte eine Farbenänderung des Schwefelsäureaufschlusses nicht bewirkt werden. Ebenso wurde ohne Erfolg auf das Vorhandensein irgend welcher organischer Verbindungen geprüft und schließlich bemerkt, daß beim Übersättigen einer roten, schwefelsauren Lösung eines Thomasmehles mit Natronlauge der „rote Farbstoff“ in den abfiltrierten Niederschlag geht, dessen Untersuchung selbst aber ein negatives Resultat gab. Da Holle gelegentlich dieser Untersuchung festgestellt hatte, daß alle von ihm untersuchten Thomasmehle Mangan und Vanadin enthielten, wurde von ihm der Einfluß dieser auf die Gesamtphosphorsäurebestimmung mit dem Ergebnis untersucht, daß Mangan- und Vanadinverbindungen nicht oder nur unwesentlich auf das Resultat derselben einwirken.

Obleich nach den Mitteilungen Holles durch Zusatz von Mangansulfat oder Permanganat zu Thomasmehlen, die sonst grüne Lösungen ergaben, die rote Färbung beim Schwefelsäureaufschluß nicht erhalten werden konnte, so schien es mir doch möglich, daß es gerade das Mangan sein dürfte, welches das Auftreten der roten Färbung verursachen könnte, und daß diese auf eine Verbindung des dreiwertigen Mangans zurückzuführen wäre, da diese Manganverbindungen besonders bei Gegenwart von Phosphorsäure leicht entstehen und unter diesen Umständen verhältnismäßig beständige, rotgefärbte Lösungen geben können. Herr Professor Dr. H. C. Müller-Halle a/S. hatte auf mein Ersuchen die Freundlichkeit, mir eine Thomasmehlprobe, welche die rote Färbung des Schwefelsäureaufschlusses und auch eine solche, welche die blaugrüne Färbung gibt, zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Mit etwa 5 g der beiden Proben führte ich nun in der üblichen Weise den Aufschluß mit konzentrierter Schwefel-

säure durch.¹⁾ Die feingepulverte Substanz wurde zuerst in wenig Wasser verteilt, mit einigen Kubikzentimeter Schwefelsäure (1:1) und schließlich mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 20—30 Minuten lang auf einem Drahtnetz erhitzt, die Flüssigkeit vor dem vollständigen Erkalten mit Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter abfiltriert. Das Thomasmehl, dessen schwefelsaure Lösung die blaugrüne Färbung zeigte, sei im folgenden der Kürze halber mit (1), die Probe, welche die rotgefärbte Lösung gab, mit (2) bezeichnet.

Schon während des Aufschlusses der beiden Proben konnten einige charakteristische Unterschiede im Verhalten beobachtet werden. Die Probe (1) gab bei Zusatz der Schwefelsäure (1:1) deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der nach dem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Brei war schmutziggelb gefärbt; nach dem Verdünnen mit Wasser und Absetzen des ungelösten Rückstandes zeigte die auf 250 ccm verdünnte Flüssigkeit blaugrüne Färbung. Bei der Probe (2) wurde bei Zusatz der Schwefelsäure (1:1) kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, dagegen ein nach Hinzufügung der konzentrierten Schwefelsäure verstärkt auftretender Geruch eines zum Husten reizenden Gases, (der an Kohlensäure, aber auch an ozonhaltigen Sauerstoff erinnerte), wahrgenommen. Das an den Kolbenwandungen oberhalb der Flüssigkeit anhaftende Calciumsulfat hatte während des Erhitzens eine deutliche Rosafärbung; wurde die Flüssigkeit umgeschüttelt, so zeigte sie eine Grünfärbung, die sich beim Verdünnen mit Wasser zunächst vertiefte, aber bei weiterem Wasserzusatz rasch verschwand, so daß schließlich nach dem Absetzen des weißen Rückstandes die rote Färbung der Lösung hervortrat.

Die auf etwa 250 ccm verdünnte Lösung von (2) war von roter Färbung mit bräunlichem Stich; beim Verdünnen eines Teiles der Lösung mit überschüssigem Wasser wurde die Färbung der Flüssigkeit gelb. Die Nuance der roten Färbung und deren Veränderung beim Verdünnen mit Wasser erinnerte an die einer Mangani-Phosphorsäurelösung, wie sie durch Erhitzen von gefällttem Mangansuperoxyd mit konzentrierter Phosphorsäure und entsprechender Verdünnung mit Wasser

¹⁾ Den Aufschluß führte ich meistens im Kjeldahlkolben durch.

erhalten wird. Auch die folgenden, mit der roten Lösung durchgeführten Reaktionen zeigten Übereinstimmung mit dem Verhalten einer Mangani-Phosphorsäurelösung, nur daß die in der Lösung von (2) gleichzeitig enthaltenen Ferri- und Vanadinverbindungen gewisse Unterschiede hervortreten ließen. So wurde bei Zusatz von Ferrosulfatlösung zu der Lösung (2) die rote Färbung sofort zum Verschwinden gebracht und machte einer schwachgrünen Färbung Platz, die auf gebildetes V^{IV} zurückzuführen ist, während die erwähnte Mangani-Phosphorsäurelösung mit Ferrosulfatlösung fast farblos wird. Ebenso wird die rote Lösung des Mangansalzes durch Natriumsulfit entfärbt, während die rote Lösung von (2) zunächst farblos, schließlich aber gelblichgrün wurde. Wird die Lösung von (2) mit verdünnter, wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, so tritt eine deutliche Gasentwicklung (Sauerstoff) ein, die rote Färbung verschwindet, die Flüssigkeit wird zunächst gelb, bei Zusatz von mehr Wasserstoffsuperoxyd intensiv bräunlichgelb gefärbt; beim Erhitzen verbleibt schließlich eine schwache Gelbfärbung. Eine Mangani-Phosphorsäurelösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung entfärbt, ohne daß aber durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd eine bräunlichgelbe Färbung auftreten würde; diese ist wieder auf das in der Lösung (2) vorhandene Vanadin (Bildung von Pervanadinsäure) zurückzuführen.¹⁾

Diese Reaktionen bestätigten also die ursprüngliche Vermutung, daß die rote Färbung der Lösung auf eine Mangani-Verbindung zurückzuführen ist. Da, wie oben erwähnt, solche rote, dreiwertiges Mangan enthaltende Lösungen durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Phosphorsäure erhalten werden können, so lag die Annahme nahe, daß im Thomasmehl (2) Mangan als höheres Oxyd (also mit höherem Sauerstoffgehalt als dem Oxydul entspricht) vorhanden sein dürfte, welches beim Aufschluß mit konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mangani-Phosphorsäurelösung soll gelegentlich der Veröffentlichung einer mit F. Bardach durchgeführten Arbeit Näheres mitgeteilt werden; dort sollen auch andere Reaktionen beschrieben und auf den Unterschied in dem Verhalten von Mangani-Phosphorsäure- und Permanganatlösungen hingewiesen werden.

säure unter Mitwirkung der aus dem Thomasmehl freiwerdenden Phosphorsäure die Bildung der Manganverbindung hervorrufen könnte. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde zunächst untersucht, ob bei Zusatz von Mangansuperoxyd zur Probe (1) (die für sich beim Schwefelsäureaufschluß die blaugrüne Färbung gab) beim Aufschluß mit Schwefelsäure die rote Lösung erhalten werden kann.

Zunächst wurden 5 g der Probe (1) mit 0,25 g Mangansuperoxyd (Kahlbaum, gefällt, schwefelfrei) versetzt und der Aufschluß mit Schwefelsäure, wie früher, durchgeführt.

Beim Erhitzen mit der Schwefelsäure färbte sich die Masse am Boden des Kolbens stellenweise intensiv grün¹⁾; die Grünfärbung verschwand aber beim Durchschütteln und die Flüssigkeit war schließlich gleichförmig gelb mit schwach grünlichem Stich. Nach dem Verdünnen mit Wasser war die über dem abgesetzten Calciumsulfat stehende Lösung blaugrün gefärbt, und zwar ganz ähnlich, wie die aus (1) allein früher erhaltene Lösung. Die blaugrüne Färbung der Flüssigkeit wies darauf hin, daß das zugesetzte MnO_2 durch im Thomasmehl vorhandene Substanzen, wie Sulfid und besonders Ferroeisen, während des Aufschlusses reduziert worden sein mußte, wobei noch überschüssiges Eisenoxydul verblieben war, welches das V^{V} in V^{IV} überführen konnte. Danach war also die angewendete Menge an zugesetztem MnO_2 zu gering bemessen worden.

Die Menge des Mangansuperoxyds wurde nun bedeutend erhöht, indem 1 g desselben zu 5 g Thomasmehl (1) zugefügt und die Mischung in der üblichen Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen wurde. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen zeigte sich, ähnlich wie beim Aufschluß der Probe (2), eine rote Färbung des oberhalb der Flüssigkeit an den Kolbenwandungen abgesetzten Calciumsulfats. Nach 35 Minuten wurde das Erhitzen eingestellt; die breiartige Flüssigkeit war jetzt intensiv dunkelgrün, das Calciumsulfat an den Kolbenwandungen rötlich gefärbt. Bei Zusatz von Wasser färbte sich die Flüssigkeit intensiv rot, bei weiterem Wasserzusatz braun. Die von dem braungefärbten Rückstand abfiltrierte Lösung war nun von roter, braunstichiger Farbe, von annähernd gleicher Nuance wie die Lösung von (2) und gab auch die gleichen Reaktionen

¹⁾ Die früher beim Aufschluß von (1) beobachtete Schwefelwasserstoffentwicklung war hier nicht mehr deutlich nachweisbar, was auf die Gegenwart von MnO_2 zurückzuführen ist.

wie jene. Der auf dem Filter verbliebene, braungefärbte Rückstand löste sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auf, wobei etwas Calciumsulfat zurückblieb. Daraus war zu schließen, daß die Menge des bei diesem Versuch verwendeten Mangansuperoxyds (im Verhältnis zur verwendeten Menge an Thomasmehl) zu groß war, so daß beim Verdünnen mit Wasser (mangels genügender Menge an Phosphorsäure) ein Teil der Manganverbindung unter Abscheidung von Mn_2O_3 aq (oder auch MnO_2 aq) zersetzt wurde (vgl. später). Jedenfalls war durch den Versuch die Richtigkeit der Annahme, daß durch Zusatz entsprechender Mengen von MnO_2 zu dem Thomasmehl, welches für sich beim Aufschluß die blaugrüne Färbung gibt, die rote Färbung der Lösung des Schwefelsäureaufschlusses herbeigeführt werden kann, bewiesen.

Damit war nun aber auch die weitere Annahme, daß im Thomasmehl (2) Mangan in Form von MnO_2 (bzw. in einer höheren Oxydationsform als das Oxydul) vorhanden sein müsse, gerechtfertigt. Da nun die höheren Manganoxyside mit Salzsäure unter Chlorentwicklung reagieren, so wurde das Thomasmehl (2) in dieser Richtung untersucht. Wurde eine kleine Menge von (2) in einem Probierglas mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so trat schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise Lösung ein, wobei die Flüssigkeit eine dunkelbraun-grüne Färbung annahm, wie sie bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Braunstein bei niedriger Temperatur beobachtet werden kann. Beim Erhitzen wurde die Färbung nach kurzer Zeit gelb, wobei in den fortgehenden Gasen neben Chlorwasserstoff deutlich auch der Geruch nach Chlor wahrnehmbar war.¹⁾

Um das bei der Zersetzung mit Salzsäure freiwerdende Chlor quantitativ zu bestimmen, wurden gewogene Mengen der Probe (2) in einem nur aus Glas bestehenden (mittels Glasschliff zusammenfügbaren) Destillationsapparat mit Salzsäure erhitzt und die fortgehenden Gase in Jodkaliumlösung geleitet. Vor dem Versuche wurde, nachdem die abgewogene Substanz mit etwas Wasser in den Destillationskolben gebracht war, Kohlensäure durch den Apparat geleitet, dann wurde konzentrierte Salzsäure in den Kolben einfließen gelassen und im Kohlensäurestrom langsam erhitzt. Schon nach wenigen Minuten färbte sich die Flüssigkeit in der Vorlage durch freiwerdendes Jod gelb und war nach beendigter Zersetzung rot-

¹⁾ Die Probe (1), in gleicher Weise behandelt, gab bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelgelbe Flüssigkeit; anfangs war Schwefelwasserstoffgeruch, beim Erhitzen aber, wie zu erwarten, kein Chlorgeruch bemerkbar.

braun gefärbt. Die im Destillationskolben verbleibende, anfangs dunkelbraungrün gefärbte Flüssigkeit war schließlich von rein gelber Farbe (von FeCl_3); ungelöst blieb neben Kieselsäure ein geringer dunkelgefärbter Rückstand. Nachdem die Flüssigkeit 30–40 Minuten lang im Sieden war, wurde im Kohlen-säurestrom erkalten gelassen, die Flüssigkeit in der Vorlage mit Wasser stark verdünnt und mit einer $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfat-lösung (mit Stärke als Indikator) titriert. Bei zwei Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Einwage	Verbraucht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Entsprechend MnO_2	Entsprechend Mn
1,5917 g	23,45 ccm	3,20 %	2,03 %
1,4083 „	21,85 „	3,37 „	2,13 „

Als Mittelwert würde sich also ein Gehalt von 3,29 % MnO_2 , entsprechend 2,08 % Mn, ergeben. Hier sei gleich erwähnt, daß dieser Wert nicht genau dem tatsächlich vorhandenen MnO_2 -Gehalt entsprechen würde, da das Thomasmehl auch Vanadin, und zwar wahrscheinlich als Vanadinsäure enthält, die beim Erhitzen mit Salzsäure auch zum Teil unter Chlorabspaltung und Bildung der entsprechenden Menge der Vanadylverbindung zersetzt wird. Wird also dadurch der Gehalt an MnO_2 etwas zu hoch gefunden, so wäre es andererseits denkbar, daß das Thomasmehl (2) vielleicht auch noch FeO (und sonstige, reduzierend wirkende Substanzen) enthalten könnte, wodurch wieder ein Teil des MnO_2 bzw. des gebildeten Chlors reduziert, also der ermittelte MnO_2 -Gehalt zu gering gefunden werden würde.¹⁾ Da der gesamte Mangan-gehalt der Probe nach einer durchgeführten Bestimmung etwas über 5 % beträgt, so würde unter der Annahme, daß der ermittelte Wert für das MnO_2 annähernd richtig ist, im Thomasmehl (2) ungefähr $\frac{2}{5}$ des gesamten Mangans in Form von MnO_2 vorhanden sein.²⁾

¹⁾ Der durch das vorhandene V^{V} verursachte positive Fehler ließe sich dadurch ausschalten, daß man den Vanadiningehalt quantitativ ermittelt und den Summenwert für $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$, z. B. durch Destillation mit Kaliumbromid und Salzsäure, wobei das V^{V} quantitativ zu V^{IV} reduziert wird, bestimmt, so daß bei bekanntem Vanadiningehalt sich das MnO_2 berechnen ließe. Bei Gegenwart von Eisenoxydul wäre aber eine richtige Ermittlung des MnO_2 -Gehaltes, gleichgültig, ob Vanadin vorhanden ist oder nicht, nicht möglich, da keine Methode bekannt ist, um MnO_2 neben FeO quantitativ zu bestimmen. Vgl. meine diesbezügliche Bemerkung zu dem Referat der Abhandlung A. Vita [Stahl und Eisen 32, 1745 (1912) in Z. angew. Chem. 26, II, 125 (1913)]. Da nach den in der Literatur angegebenen Gesamtanalysen von Thomasmehlen diese wechselnde Mengen von Eisenoxydul neben Eisenoxyd enthalten, so würden demgemäß bei gleichzeitiger Gegenwart von MnO_2 , die für Eisenoxydul angegebenen Werte fehlerhaft sein.

²⁾ Ich habe auch versucht, den direkten qualitativen Nachweis des MnO_2 im Thomasmehl (2) in der Weise durchzuführen, wie ich dies bei anderer Gelegenheit [dis. Journ. [2] 88, 452 (1913)] angegeben hatte. Wird nämlich ein Körnchen Mangansuperoxyd zu einer essigsauren Benzidinlösung zugefügt, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung, die nach einiger Zeit in eine kirschrote übergeht. Wurde eine geringe Menge vom Thomasmehl (2) mit alkoholischer Benzidinlösung und etwas Essigsäure versetzt, so entstand eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die etwa 5–10 Minuten lang bestehen blieb, dann schwächer wurde, um

Nach dem früher angegebenen Versuch hatte ein Zusatz von 0,25 g Mangansuperoxyd zu 5 g der Probe (1) nicht genügt, um beim Aufschluß des Gemisches mit Schwefelsäure eine rote Lösung zu erhalten. Nimmt man den MnO_2 -Gehalt des verwendeten Mangansuperoxyds mit rund 90% an, so würde die Mischung etwa 4,3% MnO_2 enthalten. Da nun das Thomasmehl (2) bei nur 3,3% MnO_2 -Gehalt beim Aufschluß die rote Lösung ergab, so ist eben der schon früher angegebene Schluß gerechtfertigt, daß in (1) so beträchtliche Mengen reduzierend wirkender Substanzen vorhanden sind, daß diese beim Aufschluß mehr als 4,3% zugesetztes MnO_2 reduzieren, also weit größere Mengen desselben für die Erzielung der Rotfärbung zugefügt werden müssen.

Um die Bildung der roten Lösung unabhängig von den sonstigen Bestandteilen des Thomasmehles hervorzurufen, wurde zu reinem Calciumphosphat (dreibasisch, Kahlbaum, zur Analyse) eine bestimmte Menge Mangansuperoxyd (gefällt, Kahlbaum) zugefügt, und der Aufschluß mit Schwefelsäure in der üblichen Weise durchgeführt. Ein Gemisch von 2,5 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 0,3 g Mangansuperoxyd wurden mit etwa 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen.¹⁾ Nach 35 Minuten langem Erhitzen wurde die violettrot gefärbte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 250 ccm verdünnt und durch ein Faltenfilter gegossen. Die rote Färbung des Filtrats war von anscheinend gleicher Intensität und Nuance wie die Lösung aus Thomasmehl (2).²⁾

Daß Holle durch Zusatz von Mangansulfat zu Thomasmehl, welches die blaugrüne Färbung beim Schwefelsäureaufschluß ergab, die Rotfärbung nicht erzielen konnte, ist ohne weiteres erklärlich. Seine Angabe, daß er auch bei Zusatz

schließlich in Braunrot überzugehen. Aber auch mit einer etwas größeren Menge des Thomasmehles (1) konnte eine, wenn auch schwächere und sehr unbeständige Grünfärbung erhalten werden. Da nun beide Thomasmehle Vanadinsäure enthalten und diese eine ähnliche Färbung hervorruft, so könnte aus dem deutlich verschiedenen Verhalten der beiden Proben nur geschlossen werden, daß in (2) viel mehr von der die Färbung verursachenden Substanz als in (1) vorhanden ist.

¹⁾ Da im reinen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ etwa 2,4 mal so viel P_2O_5 als im Thomasmehl enthalten ist, so würde, auf die gleiche Menge Phosphorsäure bezogen, 2,5 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ etwa 6 g Thomasmehl entsprechen; wieder angenommen 90 Prozent MnO_2 , würde die Mischung (auf Thomasmehl bezogen) etwa 4,5% MnO_2 enthalten.

²⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch in natürlich vorkommenden Rohphosphaten, wie in manchen Florida- und Estremaduraphosphaten sowie in Lahnphosphoriten sich mitunter höhere Manganoxyside vorfinden (vgl. L. Schucht, Die Fabrikation des Superphosphats 1909, S. 252). Durch gleichzeitig vorhandenes Chlorid kann bei solchen Phosphaten während des Aufschlusses mit Schwefelsäure in den fortgehenden Gasen Chlor auftreten. Ob bei der Darstellung von Superphosphat oder von Doppelsuperphosphat (Aufschluß mit konzentrierter Phosphorsäure) aus solchen Rohphosphaten die Bildung von Manganverbindungen beobachtet worden ist, ist mir nicht bekannt. Infolge des Fluorgehaltes der Rohphosphate könnte in diesem Falle das Mangan teilweise auch in das komplexe Manganfluorid übergehen.

von Permanganat die Rotfärbung nicht erzielen konnte, veranlaßte mich, auch in dieser Richtung Versuche durchzuführen und ich konnte beim Aufschluß eines Gemisches von 2,5 g des Thomasmehles (1) unter Zusatz von 0,8 g KMnO_4 mit Verwendung von 13 ccm konzentrierter Schwefelsäure schließlich eine rotgefärbte Flüssigkeit von gleicher Intensität und Nuance wie bei Thomasmehl (2) erhalten. Ebenso konnte auch beim Aufschluß eines Gemisches von 2,5 g reinem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 0,5 g KMnO_4 mit Verwendung von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine rote Lösung erhalten werden. Der Mißerfolg seitens Holles ist wohl nur darauf zurückzuführen, daß er zu wenig Permanganat verwendet hatte¹⁾, so daß dieses durch in dem Thomasmehl vorhandene, reduzierend wirkende Bestandteile vollständig aufgebraucht worden war. Bei Verwendung von Permanganat wird durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure die Permangansäure unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zersetzt, das dann, soweit es nicht durch die reduzierenden Bestandteile des Thomasmehles verbraucht wird, in ähnlicher Weise wie ursprünglich vorhandenes oder zugesetztes Mangansuperoxyd wirkt.²⁾

In den beim Schwefelsäureaufschluß mangansuperoxydhaltiger Thomasmehle erhaltenen roten Lösungen dürfte das dreiwertige Mangan ausschließlich oder vorwiegend als Manganphosphorsäureverbindung vorhanden sein. Man erhält wohl auch bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Mangansuperoxyde tiefrot gefärbte Lösungen, die Manganisulfat enthalten. Werden aber diese Lösungen mit viel Wasser verdünnt, so erfolgt schon nach ganz kurzer Zeit Zersetzung unter Abscheidung eines braungefärbten Niederschlages und die davon abfiltrierte Lösung ist dann nur mehr ganz schwach rosa gefärbt. Im Gegensatz hierzu sind die

¹⁾ Nach den Angaben Holles hatte er zu den Thomasmehlproben, die für sich die Grünfärbung beim Aufschluß gaben, 5% KMnO_4 zugesetzt, was nur etwa 2,8% MnO_2 entsprechen würde, während nach meinen Versuchen für das Thomasmehl (1) mehr als die doppelte Menge für die Erzielung der Rotfärbung erforderlich war. Seine Versuche über den etwaigen Einfluß der beim Schwefelsäureaufschluß mitunter auftretenden Rotfärbung auf die Phosphorsäurebestimmung wären demnach noch in der Richtung zu ergänzen, daß zu Thomasmehlen, welche für sich die Grünfärbung geben, solche Mengen von MnO_2 zuzusetzen wären, welche für die Entstehung der roten Lösung beim Aufschluß ausreichend sind und in den ohne diesen und mit diesem Zusatz nach dem Aufschluß erhaltenen Lösungen wäre dann vergleichsweise die Phosphorsäurebestimmung durchzuführen.

²⁾ Die Anwesenheit von Permanganat im Thomasmehl (2) ist natürlich von vornherein schon aus dem Grunde auszuschließen, da sonst mit Wasser eine rotgefärbte Lösung erhalten werden würde, was nicht der Fall ist.

unter der Mitwirkung von Phosphorsäure erhaltenen rot gefärbten Lösungen, wie die aus dem Thomasmehl (2) oder die aus (1) unter Zusatz von MnO_2 oder aus Calciumphosphat und MnO_2 (durch Aufschluß mit Schwefelsäure) hergestellten roten Lösungen, auch in verdünnter, wäßriger Lösung tage- und selbst wochenlang unzersetzt haltbar. Die Beständigkeit der Manganiphosphorsäurelösungen kann dadurch erklärt werden, daß die Phosphorsäure die sonst wenig beständigen Mangani-onen durch Bildung eines Mangani-Phosphorsäurekomplexes stabilisiert.¹⁾

Ist nun auch durch die angeführten Versuche die Ursache der beim Schwefelsäureaufschluß des Thomasmehles (2) auftretenden Rotfärbung befriedigend erklärt, so wäre nun doch noch die Frage zu erörtern, unter welchen besonderen Verhältnissen die Bildung einer solchen relativ selten auftretenden Thomasschlacke, die infolge ihres Gehaltes an Mangansuperoxyd die Rotfärbung der Lösung verursacht, stattfinden kann. Es ist naheliegend anzunehmen, daß hierbei, ein entsprechender Mangangehalt in der Schlacke vorausgesetzt, die Einwirkung des Luftsauerstoffes von wesentlicher Bedeutung sein wird, da bekanntlich Manganoxydul durch Luftsauerstoff namentlich bei erhöhter Temperatur leicht in eine höhere Oxydationsform übergeht. Die Oxydation des Manganoxyduls kann ferner unter gewissen Verhältnissen durch die Gegenwart von freiem Kalk günstig beeinflußt werden, was auf die Bildung eines Calciummanganits (wie CaO.MnO_2) zurückgeführt werden könnte. Nun sind auch in Thomasschlacken gewisse Mengen an freiem Kalk vorhanden und man könnte nun versucht sein anzunehmen, daß während der Durchführung des Thomasprozesses selbst eine solche weitergehende Oxydation der Schlacke unter bestimmten Verhältnissen erfolgen könnte, ähnlich wie auch das durch den Frischprozeß erhaltene entkohlte und entphosphorte Eisen durch den Luftstrom zum Teil zu Eisenoxydul oxydiert (verbrannt) wird, das dann durch die nachfolgende Desoxydation (verbunden mit der Rückkohlung) wieder reduziert werden muß. Zutreffender dürfte aber vielleicht die Annahme sein, daß die bereits gebildete Schlacke nachträglich, also während oder nach der Entfernung aus dem Konverter, demnach während ihrer Abkühlung aber noch bei hoher Temperatur, durch Einwirkung von Luft Oxydation erfährt, wobei auch ein Teil des Mangans in Mangansuperoxyd oder Calciummanganit übergehen könnte.

¹⁾ Vgl. die diesbezüglichen Angaben über Mangansulfat und -phosphat in Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie Bd. 4, 2, S. 808 und 809. Eingehender sollen diese Verhältnisse bei anderer Gelegenheit besprochen werden (vgl. S. 509 Fußnote 1).

Für diese Auffassung würde vielleicht auch eine Angabe von O. Förster¹⁾ sprechen, gemäß welcher beim Glühen von Thomasschlacke am Gebläse der freie Kalk und auch aus dem Tetracalciumphosphat freierwerdender Kalk Verbindungen mit Substanzen eingehen kann, welche zum Teil auch durch Oxydation entstehen können. Dabei wird darauf hingewiesen, daß sich auch Manganoxydul-Eisenoxyd ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) an diesem Vorgang beteiligen könnte, indem es Eisenoxydalk und „Mangansuperoxydalk“ ($\text{CaO} \cdot \text{MnO}_3$) bildet.²⁾ Würde also die aus dem Konverter abgelassene Schlacke während des Erhaltens durch Einwirkung von Luftsauerstoff die zur Bildung von MnO_2 führende Veränderung erfahren, so müßte es auch möglich sein, Thomasschlacken, welche beim Schwefelsäureaufschluß die blaugrüne Färbung geben, durch Erhitzen auf entsprechend hohe Temperaturen bei reichlichem Luftzutritt in solche umzuwandeln, welche nunmehr beim Schwefelsäureaufschluß die rotgefärbte Lösung geben. Solche Versuche habe ich nun auch und zwar mit positivem Erfolg durchgeführt.

3 g des Thomasmehles (1) (das beim Aufschluß die blaugrüne Färbung gab) wurden in einem zwecks reichlichen Luftzutritts schräg und mit vorgelegtem Deckel aufgestellten Porzellantiegel mit einer Bunsenflamme $1\frac{1}{2}$ Stunden lang derart erhitzt, daß der Boden des Tiegels schwach rotglühend war; während des Erhitzens wurde der Tiegelinhalt mit einem Platindraht wiederholt umgerührt. Von der erhitzten Probe wurde etwa 1 g mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei anfangs nach Zusatz derselben deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftrat und schließlich eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Die Oxydation durch den Röstprozeß war demnach eine ungenügende, worauf auch das Vorhandensein von Sulfit hingewiesen hatte. Der Rest der vorerhitzten Probe wurde nun bei etwas höherer Temperatur (so zwar, daß der untere Teil des Tiegels hell rotglühend war)

¹⁾ O. Förster, Z. angew. Chem. 5, 19 ff. (1892).

²⁾ Durch diese (und andere) als möglich hingestellten Vorgänge sollte erklärt werden, daß am Gebläse geglühte Schlacken trotz der Bildung kalkärmerer Phosphate aus dem Tetracalciumphosphat weniger gebundenen Kalk als ungeglühte Schlacken enthalten. Förster führt ferner an, „daß in der Behandlung der Schlacken nach ihrer Entfernung aus den Birnen vielfach insofern Fehler begangen werden, als auf die Abkühlung derselben nicht die genügende Sorgfalt gelegt wird, oder durch unzeitigen Luftzutritt eine teilweise Umsetzung der normalen Schlackenbestandteile stattfindet. Wahrscheinlich würden bei möglichst schneller Abkühlung der Schlacken diese Fehler wegfallen“. Irgendwelche Versuche, die nach ihm mögliche Wirkung einer Luftoxydation und die Entstehung von Calciummanganit direkt nachzuweisen, hatte Förster nicht durchgeführt.

weitere 3 Stunden lang erhitzt. Wurde nun wieder 1 g der insgesamt $4\frac{1}{2}$ Stunden lang geglühten Substanz in der üblichen Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen, so war jetzt bei Zusatz derselben kein Geruch nach schwefliger Säure, dagegen der sonst bei Gegenwart von Mangansuperoxyd auftretende charakteristische Geruch des zum Husten reizenden Gases wahrnehmbar. Während des Erhitzens mit der Schwefelsäure nahm die Masse bald eine intensiv grüne Färbung an und nach Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Brei wurde nun eine rotgefärbte Flüssigkeit erhalten. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden 2 g des Thomasmehles (1) bei (nach der Glühfarbe) etwas niedrigerer Temperatur zunächst 5 Stunden lang erhitzt; ein Teil der geglühten Substanz gab nun beim Schwefelsäureaufschluß eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Wurde hierauf das Erhitzen bei erhöhter Temperatur noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang fortgesetzt, so konnte wieder beim Schwefelsäureaufschluß die rotgefärbte Flüssigkeit erhalten werden. Damit war nun auch der Beweis dafür erbracht, daß durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes bei entsprechend lang andauerndem Erhitzen auf genügend hohe Temperatur eine Thomasschlacke, die ursprünglich die blaugrüne Färbung beim Schwefelsäureaufschluß gab, infolge der Bildung von Mangansuperoxyd so verändert werden kann, daß sie nunmehr die rotgefärbte Lösung gibt.

Der Verlauf dieses Oxydationsprozesses, der zur Bildung entsprechender Mengen von Mangansuperoxyd im Thomasmehl führt, wird nun einerseits von der Höhe der Temperatur, dem ausreichenden Luftzutritt und der Zeitdauer der Lufteinwirkung bei der entsprechenden Temperatur abhängen. Andererseits wird der Verlauf der Oxydation auch von der Zusammensetzung der Schlacke, also sowohl vom Mangangehalt als auch von den sonstigen vorhandenen oxydablen Substanzen (wie Eisenoxydul, Sulfid, eventuell metallischem Eisen, Phosphid usw.) sowie möglicherweise auch — wie bereits erwähnt — von dem Gehalt an freiem Kalk beeinflusst werden.

Ich habe nun noch zwei weitere Thomasschlacken (aus der Sammlung meiner Lehrkanzel) hinsichtlich der bei höherer Temperatur durch die Oxydationswirkung der Luft eintretenden Veränderung untersucht. Die eine Schlacke war grau, die andere hellbraun gefärbt. Beide gaben beim Aufschluß mit Schwefelsäure blaugrün gefärbte Lösungen und entwickelten bei Zusatz von verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff. Je 6 g der beiden (im folgenden mit (3) und (4) bezeichneten) Schlacken wurden im feingepulverten Zustand etwa 4 Stunden lang im schräg gestellten Porzellantiegel mit der Bunsenflamme unter

öfterem Umrühren erhitzt. Je 2 g der geglühten Probe wurden nun mit Schwefelsäure aufgeschlossen, gaben hierbei aber wieder blaugrün gefärbte Lösungen. Der in den Tiegeln verbliebene Rest beider Schlacken wurde nun weitere 7 Stunden lang in gleicher Weise erhitzt, danach wieder je 2 g mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei abermals grüingefärbte Lösungen erhalten wurden. Diese beiden Schlacken konnten also selbst durch 11stündiges Erhitzen mit der Bunsenflamme bei reichlichem Luftzutritt nicht so verändert werden, daß sie danach beim Schwefelsäureaufschluß die Rotfärbung ergeben hätten. Da anscheinend (bei der Zusammensetzung dieser Schlacken) der Oxydationsprozeß bei den mit der Bunsenflamme erreichbaren Temperaturen zu langsam erfolgt, wurde der Rest der in den Tiegeln verbliebenen Proben nunmehr auf dem Gebläse weitere $1\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt. 1 g der so vorbehandelten Probe (3) wurde nun wieder mit Schwefelsäure aufgeschlossen; bei Zusatz der Säure trat nun der bei Gegenwart von Mangansuperoxyd charakteristische Geruch auf, die Flüssigkeit färbte sich zunächst violettrot, während des Erhitzens grün und nach Beendigung des Aufschlusses wurde beim Verdünnen mit Wasser eine intensiv rotgefärbte Lösung erhalten. Ebenso wurde beim Schwefelsäureaufschluß der zuletzt $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Gebläse erhitzten Schlacke (4) zunächst eine grüingefärbte Flüssigkeit erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser eine deutliche, wenn auch nicht sehr intensive Rotfärbung der Lösung zeigte.

Da aus diesen Versuchen zu ersehen war, daß der Oxydationsprozeß bei der mit dem Gasgebläse erreichbaren Temperatur bedeutend rascher als mit der Bunsenflamme von statten geht, so wurde nun das Thomasmehl (1) direkt auf dem Gebläse erhitzt. 3 g dieses Thomasmehles (1) wurden im schräg gestellten Porzellantiegel auf dem Gebläse unter öfterem Umrühren $1\frac{1}{2}$ Stunden lang geglüht; 1 g der erhitzten Probe ergab nun beim Schwefelsäureaufschluß zunächst eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit und nach dem Verdünnen mit Wasser wurde eine rote Lösung erhalten, deren Färbung bedeutend intensiver war, als die Rotfärbung der nach dem Erhitzen desselben Thomasmehles mit der Bunsenflamme und nachfolgendem Aufschluß erhaltenen Lösungen. Diese Unterschiede in der Intensität der roten Färbung der Lösungen würden darauf hinweisen, daß der Oxydationsprozeß bei der höheren Temperatur des Gebläses nicht nur viel rascher, sondern auch weitgehender als beim Erhitzen mit der Bunsenflamme vor sich geht.

Das übereinstimmende Ergebnis der mit drei Thomasmehlen, die ursprünglich beim Schwefelsäureaufschluß blaugrüne Lösungen ergaben, durchgeführten Versuche, durch Erhitzen bei

Luftzutritt solche Veränderungen in ihrer Zusammensetzung herbeizuführen, daß nunmehr beim Schwefelsäureaufschluß rote Lösungen erhalten werden, würde demnach für die mögliche Art der Entstehung solcher Schlacken einige Anhaltspunkte liefern. Da die Oxydationsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur eine größere ist, so könnte das Auftreten solcher Schlacken, eine entsprechende Zusammensetzung derselben und ausreichenden Luftzutritt vorausgesetzt, bei langsamer Abkühlung eher als bei zu raschem Erkalten zu beobachten sein. Jedenfalls scheint der Oxydationsprozeß auch bei Temperaturen, die weit unterhalb des Erstarrungspunktes der Schlacken liegen, noch verhältnismäßig rasch zu verlaufen. Da, wie bereits erwähnt, auch die ursprüngliche Zusammensetzung der Schlacken für den Verlauf der Oxydation von Einfluß sein dürfte, so werden wahrscheinlich Schlacken mit sehr geringem Mangangehalt, die aber größere Mengen von Eisenoxydul und sonstigen oxydablen Substanzen enthalten, die für die Entstehung der roten Lösungen erforderliche Umwandlung schwieriger bzw. seltener erfahren, als Schlacken mit höherem Mangangehalt und geringem Gehalt an Eisenoxydul usw. Diese Verhältnisse sowie auch der erwähnte mögliche Einfluß des vorhandenen freien Kalks auf den Oxydationsverlauf müßten erst durch weitere Untersuchungen klargelegt werden.¹⁾ Das anscheinend seltene Auftreten solcher Schlacken dürfte jedenfalls durch ein unter besonderen Verhältnissen stattfindendes Zusammentreffen der angedeuteten, für ihre Bildung günstigen Momente hervorgerufen werden.

Prag, im April 1915.

¹⁾ Der freie Kalk könnte den Oxydationsvorgang sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch des Oxydationsgrades (höheren Gehaltes an „disponiblen“ Sauerstoff infolge der Bildung von Calciummanganit) beeinflussen. Die Oxydation des MnO könnte aber ohne Mitwirkung des freien Kalkes auch erfolgen, da Manganoxydul beim Erhitzen an der Luft bekanntlich in Mn_2O_4 , d. i. $2MnO$, (MnO_2), übergehen kann. Die Oxydationsstufe wird hinsichtlich der Temperatur nach unten von der Oxydationsgeschwindigkeit, nach oben von der relativen Beständigkeit des gebildeten Manganoxydes oder Manganits bei steigender Temperatur abhängig sein.

Berichtigung.

Bd. 90, S. 314, Z. 5 v. o. lies: Semicarbazone statt Semicarbazid.