Alkalimanganat(V) als Farbkomponente in der blauen Danziger Waidasche*

Alkali Hypomanganate as a Colouring Agent in the Blue Danzig Woad Ash

Rolf Gelius

Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald,
Soldtmannstraße 16, Greifswald, DDR

Z. Naturforsch. **37b**, 1590–1592 (1982); eingegangen am 3. August 1982

Woad Ash, History of Alkali Production

The blue Danzig woad ash was reproduced in an historical chemical experiment. As its colouring agent alkali hypomanganate could be identified. The portion of hypomanganate formed depends on the alkali contents of the product, the heating time, and, especially, the heating temperature.

Unter den mittelalterlichen Handelsformen von Pflanzenalkali spielte jahrhundertlang die *Waidasche* eine besondere Rolle. Der Name „Waidasche“ stammt aus der Waidfärberei, wo sie bevorzugt zum Ansetzen der alkalischen Waidküpen diente. Bis zum Beginn des 17. Jahrhunderts beherrschte die Waidasche den umfangreichen osteuropäischen Alkaliexport, der sich auf die riesigen Holzvorräte Ostpreußens, Polen/Litauens und Nordwestrußlands stützte und über die Ausfuhrhäfen Danzig (Gdańsk), Königsberg, Riga und Archangelsk nach Westeuropa gelangte. Erst danach wurde sie allmählich von der alkalireicheren Pottasche verdrängt [2].

Danziger Waidasche (Kaschubenasche), eine bekannte und geschätzte Waidaschesorte, stellte man nach zeitgenössischen Berichten [3] wie folgt her: Laubholzasche wurde mit konzentrierter Aschelauge befeuchtet, mit Holzkohlepulver vermengt und in einem speziell konstruierten Flammofen bis zur Verglasung gebrannt. Die erkaltete Masse war sehr hart und von blaugrauer Farbe. Blaue oder blaugrüne Färbung war auch anderen Waid- und Pottaschequalitäten eigentümlich, so der polnischen und der Kolberger Waidasche sowie der preußischen Blauasche [4]. Sie wurde richtig mit dem hohen Mangangehalt von Laubholzasche in Beziehung gebracht und in späterer Zeit auf die Anwesenheit von „mangansaurem Kali“, d. h. Kaliummanganat(VI), zurückgeführt [5].

Experimenteller Teil

Die Reproduktion der Danziger Waidasche erfolgte in einem Verbrennungsofen, der mit einem

stabilen Rost zur Holzveraschung sowie mit einem eingemauerten Eisenkessel zum Eindampfen von Aschelauge und Calcinieren der Ascheprodukte ausgestattet war [2]. 1,5 Raummeter Rotbuche (*Fagus sylvatica*), davon etwa ein Drittel Knüppel von <100 mm Durchmesser, wurden auf dem Rost verbrannt und die Asche im Kessel nachgeglüht (Ausbeute 4,0 kg). Dann vermengte man sie mit soviel gepulverter Buchenholzkohle, daß der Kohleanteil im Gemisch 3% betrug, und danach mit 5,0 kg Aschelauge ($d = 1,28 \text{ kg/l}$; 28,5% Gesamtalkali, ber. als K_2CO_3). Der dunkelgraubraune Brei wurde unter Umrühren mit einer Eisenkrücke über gelindem Holzfeuer zunächst zur Trockene gebracht und der Rückstand 5 h bei starkem Feuer calciniert

Tab. I. Chemische Zusammensetzung von Buchenholzasche und „Danziger Waidasche“ (ausgewählte Komponenten).

Komponente [%]	Buchenholz- asche	Waidasche
Na_2O	0,30	0,53
K_2O	15,7	33,0
MgO	5,0	4,1
CaO	26,8	23,2
(davon freies CaO)	0,8	3,9)
MnO	2,5	2,0
Fe_2O_3^a	0,56	0,66
CO_2	18,6	11,8
SO_3	1,4	3,7
P_2O_5	6,0	4,8
Cl	< 0,05	< 0,1
Holzkohle	0,4	—
Summe	77,3	83,8
Löslich. Anteil ^b in Wasser	20,0	39,6
Löslich. Anteil ^b in 2 N HCl	81,8	91,5
Löslich. Anteil ^b in 2 N HNO_3	80,4	91,2
Titrierbares Gesamtalkali ^c	18,2	35,3

* Historisch-chemische Experimente, III. II. Mitt. vgl. [1].

^a Verunreinigungen durch Kesselmaterial möglich;

^b Lösungsrückstände bei 105 °C getrocknet;

^c im wäßrigen Auszug, ber. als K_2CO_3 .

(Temperatur im Kessel 500–550 °C). Das Reaktionsprodukt (4,3 kg) bestand aus einer sandfarbenen brockigen Masse, die stellenweise graugrün gesprenkelt war.

Da ein Flammofen nicht zur Verfügung stand, erfolgte die weitere Calciniierung des Rohprodukts im elektrischen Ofen (8 h bei 800 °C). Nach Abkühlen stellte sich die „Danziger Waidasche“ in Form dunkelgraublauer harter gesinterter Brocken dar, die auch im Bruch noch tieffarbig waren. Ihre Hygroskopizität war gering. Mit kalten verdünnten Alkalilaugen lieferte sie blaugrüne Extrakte, deren Farbe beim Stehen oder Erwärmen nach dunkelgrün (MnO_4^{2-}) umschlug. Ansäuern dieser Extrakte führte zu sofortiger Disproportionierung und Rotfärbung durch MnO_4^- -Ionen.

Tab. I zeigt die chemische Zusammensetzung der Waidasche und ihres Ausgangsprodukts. Die Bestimmung des CO_2 -Gehalts erfolgte im Carmhograph 8 der Firma Wösthoff, Bochum, durch Aufschluß mit halbkonzentrierter Phosphorsäure bei 80 °C. Na, K, Mg und Ca wurden atomabsorptionsspektroskopisch bestimmt, alle übrigen Komponenten nach Standardmethoden.

Ergebnisse und Diskussion

Die intensiv türkisfarbenen (in stärkerer Verdünnung rein himmelblauen) Lösungen, die man beim Extrahieren der gepulverten Waidasche mit eiskalter 12 N KOH erhielt, legten die Vermutung nahe, daß es sich bei der Farbkomponente der Danziger Waidasche um *Kaliummanganat(V)* handelt. Diese Annahme konnte bestätigt werden. Das VIS-Spektrum des KOH-Extraktes, kenntlich am breiten Absorptionsmaximum bei 14810 cm^{-1} (675 nm)

Abb. 1. VIS-Spektren bei 288 K, aufgenommen im Varian-Spektrometer „Cary 14“ (1-cm-Quarzküvetten). A $5,9 \cdot 10^{-4}$ M K_2MnO_4 in 12 N KOH; B $2,7 \cdot 10^{-4}$ M K_2MnO_4 in 4 N KOH; C Extrakt von „Danziger Waidasche“ mit 12 N KOH.

und der scharfen Bande bei 13260 cm^{-1} (754 nm) [6, 7], zeigte eindeutig die Anwesenheit von überwiegend Manganat(V) neben etwas Manganat(VI) (Abb. 1). Auch der Gehalt an aktivem Sauerstoff [8] im KOH-Extrakt entsprach den erwarteten Werten ($\text{O}_{\text{akt.}}/\text{Mn}$ ber. 1,54, gef. 1,60).

Nach der spektrophotometrischen Analyse [6] der KOH-Extrakte hatte die hergestellte Waidasche im Mittel einen Gehalt von 0,24% Mn(V) und 0,019% Mn(VI), d.h. knapp 17% des Gesamt Mangans lagen in höherer Wertigkeitsstufe vor. Wie systematische Laboruntersuchungen zeigten, steigt der erreichbare Oxidationsgrad des Mangans in Waidasche mit dem Alkaligehalt, der Glühdauer und – besonders signifikant – der Glüh Temperatur, in letzterem Fall allerdings gekoppelt mit einem wachsenden Anteil von Manganat(VI) (Abb. 2). So enthielt ein 50 h bei 850 °C geglühtes Präparat mit 1,04% Mn und 42,7% titrierbarem Gesamtalkali (ber. als K_2CO_3) 0,35% Mn(V) neben 0,28% Mn(VI), also 61% des Mangans in höheroxydierter Form.

Seit der Entdeckung der Alkalimanganate(V) durch Lux im Jahre 1946 [9] ist verschiedentlich vermutet worden, daß Manganate(V) bei chemisch-technischen Prozessen als Neben- oder Zwischenprodukte auftreten, z.B. bei der technischen Manganatschmelze. Der experimentelle Nachweis hier-

Abb. 2. Abhängigkeit des Mn(V)/Mn(VI)-Gehalts alkalisierten Buchenholzasches von der Glüh Temperatur. Punktiertes Feld: Mn(VI). Jeweils 5,0 g Holzasche wurden mit 5,0 ml Aschenlauge ($d = 1,19 \text{ g/ml}$; 18,8% Gesamtalkali, ber. als K_2CO_3) befeuchtet und 5,5 h in elektrischen Muffelofen geglüht.

für wurde von Scholder und Mitarbeitern geführt ([10], dort auch ältere Literatur). Johnson und Mitarbeiter erkannten MnO_4^{3-} -Ionen als Farbkomponente in natürlichem blauem Apatit [11]. Bei den mittelalterlichen blauen Waid- und Pottaschesorten scheint es sich um das historisch erste Auftreten

dieser Mangan-Wertigkeitsstufe in einem gewerblich-chemischen Produkt zu handeln.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Böhmer für VIS-Spektren und Herrn Dr. Eidam, Sektion Geologische Wissenschaften der EMAU, für atomabsorptionsspektroskopische Analysen.

-
- [1] R. Gelius, *Z. Chem.* **20**, 340 (1980).
 - [2] R. Gelius: Der Ostseehandel mit Waidasche und Pottasche und ihre Bedeutung für die europäische chemische Technologie im 16./17. Jahrhundert, in Vorbereitung.
 - [3] Lampe, *Neue Schriften der Gesellschaft naturforschender Freunde* (Berlin) **1**, 70 (1795).
 - [4] J. G. Krünitz, *Ökonomisch-technologische Enzyklopädie*, 116. Theil, S. 465ff., Berlin 1810.
 - [5] F. Schubert, *Handbuch der Forstchemie*, S. 667, F. A. Brockhaus, Leipzig 1848; Kosmann, in F. Stohmann u. B. Kerl (Hrsg.), *Muspratt's Handbuch der Technischen Chemie*, 4. Aufl., 4. Bd., S. 854ff., F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1893.
 - [6] A. Carrington u. M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3373.
 - [7] A. Carrington u. D. S. Schonland, *Mol. Phys.* **3**, 331 (1960).
 - [8] R. Scholder u. H. Waterstradt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 172 (1954).
 - [9] H. Lux, *Z. Naturforsch.* **1**, 281 (1946).
 - [10] R. Scholder u. W. Klemm, *Angew. Chem.* **66**, 463 (1954).
 - [11] P. D. Johnson, J. S. Prener u. J. D. Kingsley, *Science* **141**, 1179 (1963).