

lauge die große Mehrzahl anorganischer Fehlerquellen gänzlich ausgeschaltet. So geht z. B. das **Ferricyankaliu m**, welches durch die Kochprozedur mit Kalilauge nicht ausgeschaltet wird, nicht in das Pyridin über.

Ich habe bisher nur zwei anorganische Substanzen in Händen gehabt, welche trotz dieses Vorganges, wenn sie zufällig in einer auf Blut zu untersuchenden Probe anwesend wären, zu Täuschungen Anlaß geben könnten. Das **Kali um permanganat**, welches die Malachitgrünbildung aus der Leukobase in sehr intensiver Weise auslöst, widersteht dem Kochen mit Kalilauge und ist in Pyridin nicht unlöslich. Das andere Beispiel ist das außerordentlich wirksame **Bleisuperoxyd**, welches zwar selbstverständlich in Pyridin unlöslich ist, von dem aber (— und das könnte gelegentlich vielleicht auch bei anderen schwerlöslichen Oxydationsmitteln geschehen —) feine Partikelchen beim Ausschütteln im Pyridin suspendiert bleiben; gießt man hernach die Pyridinschicht auf Filtrierpapier aus, so können sie bei Berührung mit dem Reagens in Wirksamkeit treten.

Derartige durch energische Oxydationsmittel herbeigeführte Eventualitäten wird man mit Sicherheit vermeiden, wenn man das auf Blut zu untersuchende Objekt vor dem Auskochen mit konz. Kalilauge mit einigen Kubikzentimeter 50%iger Hydratation übergießt und einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen läßt. Oft sieht man dann direkt den für die Umwandlung von Hämatin in Hämochromogencharakteristischen Farbumschlag ohne weiteres.

Man darf es jedoch dann nicht versäumen, die Hydrazinreste, nachdem man die Flüssigkeit abgegossen hat, durch sorgfältiges wiederholtes Abspülen mit Wasser aus dem zu untersuchenden Objekt zu entfernen, da die Gegenwart eines so energischen Reduktionsmittels, wie es das Hydrazin ist, die oxidative Umwandlung der Leukobase in Malachitgrün stört. Handelt es sich z. B. um ein mit Blut beflecktes Stoffstückchen, so bietet diese Prozedur keine Schwierigkeiten. Umständlicher gestaltet sie sich, wenn es sich z. B. um etwas eingetrocknetes Blut handelt, das man von einem Instrumente abgekratzt hat. Will man in diesem Falle die Hydrazinprozedur vornehmen, so muß man nachher das Pulver auf einem kleinen Filterchen sammeln und mit Wasser von Hydrazin befreien. Das setzt immerhin das Vorhandensein von etwas mehr Material voraus, als zu der direkten Anstellung der Reaktion erforderlich ist. Ich glaube übrigens nicht, daß gerade jene Oxydationsmittel, denen gegenüber die Hydrazinprozedur erforderlich ist, in der forensischen Praxis wesentlich in Betracht kommen.

Es gelang mit Hilfe dieser Reaktion, Blutproben die auf Tuch, Watte, Gaze, Papier, Holz oder auf Eiseninstrumenten eingetrocknet waren, unschwer als solche zu erkennen. Wenige kleine Fädchen blutgetränkten Gewebes waren ausreichend, um die Reaktion zu produzieren. Dieselbe gelang auch mit ausgekochten bluthaltigen Objekten, sowie mit blutgetränkten Filtrierpapierstückchen, die einige Wochen lang im Trockenschrank bei 100—110° gehalten worden waren und sogar noch mit Proben, die kurze Zeit bis auf 200° erhitzt worden waren. Erst eine etwa bei 220—230° erfolgende Zersetzung

des Blutfarbstoffes brachte die Probe gänzlich zum Verschwinden.

Da dieser Probe, soweit mir bisher bekannt ist, keine der Fehlerquellen, die den Peroxydasereaktionen zum Vorwurf gemacht worden sind, mehr anhaftet, da dieselbe mit einem Minimum von Material in kürzester Zeit ohne besondere Apparatur ausgeführt werden kann, glaube ich, daß dieselbe den Bedürfnissen der forensischen Praxis einigermaßen entsprechen dürfte. [A. 127.]

Das Kaliumpermanganat.

Von Dr.-Ing. E. Schütz.

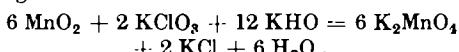
(Eingeg. 12.7. 1911.)

Das übermangansaure Kali findet eine vielfache und ausgebreitete Verwendung in den verschiedensten Zweigen der Technik. Es dient in seiner reinsten Form als mannigfaltiges Hilfsmittel in der analytischen Chemie; es ist ein gutes Bleichmittel für gegerbtes Leder, wie für Gespinstfasern, als Baumwolle, Seide, Wolle, Hanf, desgleichen auch für Öle. Ferner findet dies Salz Verwendung zum Beizen von Holz und zur Fabrikation der Erdmanganfarben. Auch die Elektrotechnik macht davon in Form galvanischer Elemente Gebrauch. Endlich dient es wohl auch zur Sauerstoffbereitung und nicht zum geringsten als vorzügliches Desinfektionsmittel für hygienische und sanitäre Zwecke. Bei dieser so allgemeinen Verwendung dürfte die Herstellung des Salzes wohl einiges Interesse beanspruchen, zumal eine eingehendere Beschreibung vom fabrikatorischen Standpunkte aus nicht vorhanden ist.

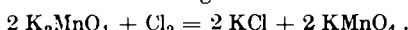
An Rohmaterialien kommen in Betracht diejenigen Mineralien, die das Mangan als Mangansuperoxyd in erster Linie enthalten, und ferner die Kalilauge von 50° Bé., wie sie heutzutage von den elektrochemischen Fabriken geliefert wird. Letztere kommt in so verhältnismäßig gleichartiger Beschaffenheit in den Handel, daß man wohl stets mit denselben Verunreinigungen rechnen darf, nämlich ca. 1% KCl, geringe Mengen von CO₂ und Spuren von Eisen und Tonerde. Anders verhält es sich mit den mangansuperoxydhaltigen Erzen. Sie kommen mit sehr verschiedenem Gehalte an MnO₂ an den Markt und mit mehr oder minder anderweitigen Beimengungen. Zur Herstellung des Permanganates sollte man nur die beste Ware verwenden, also solche von höchstem Gehalte an MnO₂ und möglichst frei von Kieselsäure, da letztere sonst einen Teil der Kalilauge durch Bindung unwirksam macht und den Verbrauch erhöht. Ein sehr gutes Fabrikat zur Herstellung des Salzes wäre der Manganschlamm, wie er aus dem Chlorprozeß nach Weldon resultiert; leider ist dieses Verfahren nur noch ganz vereinzelt und für bestimmte Zwecke im Betriebe. —

Die Darstellungsweise des übermangansauren Kalis zerfällt in zwei besonders wichtige Teile, erstens in die Fabrikation des Kaliummanganates und zweitens in die Überführung dieses Produktes in das Kaliumpermanganat. Während der erstere Prozeß ziemlich allgemein in derselben Weise durchgeführt wird, hat man eine größere Anzahl von Vorschlägen und Ausführungen für das Endprodukt.

— Wagner-Fischers chemische Technologie gibt die Herstellung folgendermaßen an: Es werden 500 kg Kalilauge von 45° Bé. mit 105 kg Kaliumchlorat eingedampft und während des Eindampfens mit 180 kg gepulptem Braunstein gemengt; das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fließt. Man röhrt bis zum Erkalten. Die pulvige Masse wird nun in kleinen eisernen Kesseln zur Rotglut erhitzt, die erkaltete Masse mit viel Wasser erwärmt und dann sich selbst überlassen. Die vom ausgeschiedenen Mangansperoxyd abgegossene klare Lösung wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Es ergaben 180 kg Braunstein 98 bis 100 kg krystallisiertes Permanganat. Beim Schmelzen obiger Mischung bildet sich Kaliummanganat und Chlorkalium:



Beim Auflösen nun zerfällt ein Teil des mangansauren Kalis in Kaliumhydroxyd und Mangansperoxyd, und zwar geht ein Drittel der Mangansaure unter Rückbildung von Mangansperoxyd verloren. Die Überführung in das Permanganat kann durch Magnesiumsulfat bewirkt werden. Günstiger gestaltet sich die Umsetzung, wenn man nach dem Verfahren von Städler das mangansaure Kali durch Chlor in übermangansaures Kali überführt:



Die „Chemische Fabrik auf Aktien“, vormals E. Schering, Berlin, war wohl die erste, die den elektrischen Strom benutzte, um die Überführung in das übermangansaure Salz zu bewerkstelligen. — Über einige neuere Verfahren auf diesem Gebiete wird am Schluß dieser Abhandlung noch einiges zu erwähnen sein. Es soll nun zunächst die Herstellung des Salzes in seinen einzelnen Stadien eingehend beschrieben werden, wie es sich in der Praxis gut bewährt hat. Die Operationen sind nacheinander die folgenden:

1. Schmelzen von gemahlenem Braunstein mit Kalilauge von 50° Bé.
2. Mahlen des entstandenen Produktes in einer Kugelmühle.
3. Anreicherung des Gutes an K_2MnO_4 durch heiße Druckluft.
4. Lösen der Masse in dünner Kalilauge, herührend von der Elektrolyse und den Waschwässern.
5. Absitzenlassen und Abnutzen von ausgeschiedenem Braunstein.
6. Überführung dieser Lösung mittels des elektrischen Stromes in KMnO_4 -Lösung.
7. Ausscheiden des Salzes durch Kühlen, ferner Schleudern desselben und Trocknen im Vakuum.
8. Kaustifizierung des gebildeten kohlensauren Kalis zu Ätzkali. —

Das Schmelzen geschieht in flachen, gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Schalen. Das Rührwerk ist aus Gußstahl gefertigt; die Feuerung ist eine gewöhnliche Roststabfeuerung. Die Kessel müssen gegen die Stichflamme geschützt sein. Die Größenverhältnisse sind aus der nebenstehenden Fig. 1 zu ersehen. Man trägt den feingemahlenen Braunstein in geeigneter Weise in die Schalen ein, läßt die Kalilauge von 50° Bé. unter Umrühren langsam zufließhen und feuert so lange, bis die Schmelze trocken geworden ist. Der entstandene Wasserdampf

ist so abzuführen, wie aus der Figur ersichtlich ist. Das Rührwerk muß von Zeit zu Zeit still gesetzt werden, um die Masse loszustoßen und zu zerkleinern. Je mehr die Masse trocken wird, um so größer ist die Kugelbildung in der Schale. Diese Kugelbildung ist ein gutes Zeichen für den richtig verlaufenden Prozeß und für eine günstige Mangantabildung. Große Kugeln müssen mit einem Holzhammer in kleine Stücke zerschlagen werden. Enthält der Braunstein z. B. 50% MnO_2 , so besteht eine Schmelze aus 96 kg davon (= 48 kg 100%ige Ware) und dazu 95 l Kalilauge von 50° Bé. (= 65 kg festem Ätzkali). Die Umsetzung bei Naturbraunstein soll 60—65%, bei regeneriertem 40—45% betragen. Eine Schmelze braucht 100 kg Kohlen und dauert 12—14 Stunden. Den sämtlichen Schmelzkesseln einer Anlage ent-

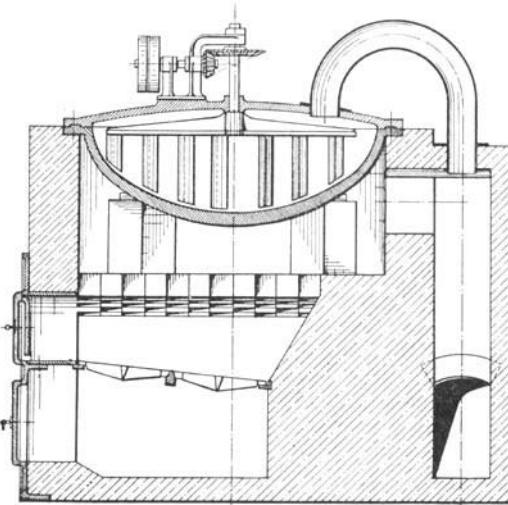


Fig. 1. Maßstab 1 : 20.

lang läuft auf Schienen ein kleiner Wagen, der ein Gefäß zur Entleerung der Massen in die Kugelmühle trägt und von der Kugelmühle aus wieder dieselben in die noch näher zu beschreibenden Druckkessel befördert. Das Produkt des Schmelzens soll, wie erwähnt, aus vielen kleinen Kugeln und Stücken bestehen und wird nun mittels einer Kugelmühle fein gemahlen.

Das Mahlen erfordert besondere Aufmerksamkeit, weil die Masse sich schlecht zerkleinern läßt. Man tut gut, nur so viel Material in die Mühle einzufüllen, daß eben das Rasseln der Kugeln verschwindet, es ist daher eine häufigere Füllung des Mahlapparates erforderlich. Ist die Arbeit beendet, so muß die Mühle völlig leer laufen, da sonst das überschüssige Ätzkali stark Wasser anzieht und die inneren Teile beschädigt.

Die nunmehr folgende Behandlung im Druckkessel, der in Fig. 2 abgebildet ist, hat den Zweck, unter Zufuhr von heißer Druckluft eine noch weitergehende Umwandlung in K_2MnO_4 zu bewirken. Der Apparat dazu ist in folgender Art und Weise eingerichtet. Ein gußeiserner Kessel ist in einen anderen derart eingesetzt, daß sich zwischen beiden ein Abstand von 20 mm befindet, der mit Blei ausgegossen ist. Der Kessel ist mit einem Deckel versehen, auf welchem sich ein Mannloch befindet;

dies dient zum Einfüllen des Materials; ferner ist ein Stutzen in der Mitte für das Rührwerk vorhanden. Die beiden Flügel dieses Rührwerkes aus Gußstahl entsprechen in ihrer Form der Kugelkalotte des Kessels. Die Masse im Kessel muß so bewegt werden, daß dem eintretenden Luftstrom soviel als möglich stets neue Oberfläche geboten wird. Die Luftzuführung ist ebenfalls aus Fig. 2 leicht ersichtlich. Die Öffnungen dafür befinden sich im Innern des Deckels, und zwar in solcher Art und Weise, daß ein mit Löchern versehenes Rohr sich bandförmig an den Deckel anschmiegt. An dem einen Ende tritt die Luft ein, während der Überschuß an dem anderen Ende des Rohres austritt. Diese Blasekessel haben ebenfalls eine Rostfeuerung und werden bis zu 260—270° erwärmt. Stäubt die Masse in denselben stark, so fügt man, um Verluste zu vermeiden, etwas Kalilauge hinzu. Ein solcher Kessel faßt 300 kg Schmelze und geht 10—12 Stdn. Das Aussehen des Materials soll vorher grünlich und

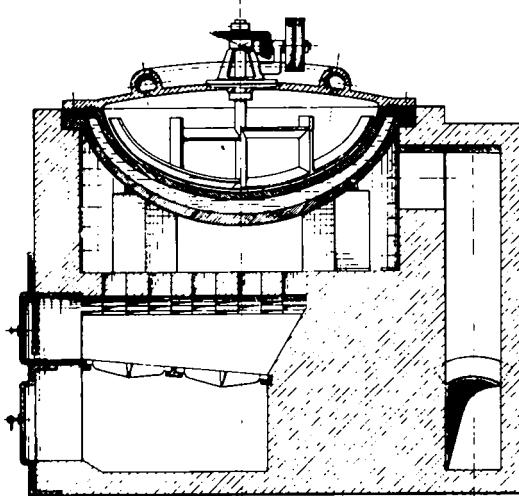


Fig. 2. Maßstab 1:20.

nach dem Blasen bräunlich sein. Es soll ferner nur aus einzelnen Stückchen bestehen. Man kann die Erwärmung der Blaseluft auf 260—270° auch durch einen Überhitzer erreichen, was jedenfalls vorteilhafter ist, da alsdann die Abkühlung besonders im Winter nicht allzu groß ist. Nun muß diese Masse zum Lösen gebracht werden. Als Lösungsmittel dient die filtrierte Flüssigkeit, die nach dem Elektrolysierten der Lauge und nach dem Auskristallisieren zurückbleibt, wie auch das Waschwasser vom Zentrifugieren, mit dem das fertige Produkt gewaschen wird. Die Konzentration dieses Lösungsmittels soll 25° Bé. betragen. Die Lösung geschieht in einem Montejas, das mit Rührwerk versehen ist; es empfiehlt sich bei dieser Operation, die Flüssigkeit bis zu 40° zu erwärmen. Hierbei entsteht alsdann die wässrige Verbindung K_2MnO_4 und daneben Kalilauge und Braunstein; letzterer wird regenerierter Braunstein genannt. Die Trennung desselben von der Lösung geschieht zuerst durch Absitzenlassen, indem die Lösung in hochstehende Wannen gedrückt wird und hier selbst ruhig stehen bleibt. Alsdann gelangt die Flüssigkeit durch Abheben auf die unterhalb stehenden Nutschen. Nach-

her wird der Braunstein in den Wannen selbst mit Wasser aufgerührt und ebenfalls auf die Nutschen gebracht.

Die klare Flüssigkeit von K_2MnO_4 soll am besten 40° Bé. stark sein und ist in dieser Beschaffenheit fertig für die Elektrolyse. Die Elektrolysevorrichtung besteht aus einem runden Kessel aus Eisen mit konischer Spitzc, an welche sich die Ablauvorrichtung, ein eiserner Hahn, befindet. Sechs solcher Elektrolyseräume haben eine gemeinsame Ablaufrinne nach dem Kühlcr in der Weise, daß an jedem Abläßhahn ein Stück Tonrohr angebracht ist, um Erdschluß zu vermeiden. In diesen Gefäßen sind Rührwerke vorhanden, bestehend aus zweiarmigen, vertikalen Rührwellen, die nicht ganz bis zum Boden reichen. Ferner befinden sich

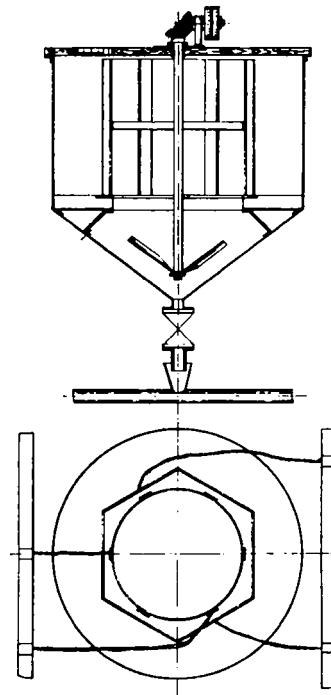


Fig. 3 und 4. Maßstab 1:20.

im Innern die Anoden, bestehend aus sechs Nickelblechen, die Kathoden aus sechs Eisenblechen, beide in sechseckiger bzw. runder Form angeordnet. Diaphragmen sind nicht erforderlich. Anode und Kathode sind auf Glassstückchen als Isolatoren im konischen Teile des Gefäßes befestigt, die ihrerseits wieder mittels Zement am Elektrolyseräume ihren Halt finden. Aus Fig. 3 und 4 ist die Einrichtung des einzelnen Elektrolyseräumes und auch die Verbindung der Anoden- und Kathodenbleche unter sich ersichtlich. Die Dimensionen sind folgende: Durchmesser 134 cm, Höhe des zylindrischen Teiles 82 cm, konischer Teil Seitenlängen 48 cm, Gesamthöhe 130 cm.

Die Anode hat folgende Größenverhältnisse: Länge 75 cm, Breite 8 cm, Dicke 1 cm; die Kathode: Länge 77 cm, Breite 40 cm, Dicke 0,3 cm. Die Zuführung des Stromes geschieht durch Kupferschienen bzw. Kupferseile. Jedes Elektrolyseräume wird mit ca. 960 l gefüllt und ist dann bis auf 20 cm

vom oberen Rande voll. Ein Anwärmen des Bades auf 30° ist günstig. Wenn man pro 1 qdm Fläche 30—40 Amp. gibt, so herrscht in dem Gefäß eine Spannung von 2,5—2,7 Volt. Alle Gefäße sind mittels hölzerner Deckel verschlossen und besitzen ein Abzugsrohr aus Ton.

Die ursprünglich eingefüllte Lösung sieht grünlichblau aus. Nach der Elektrolyse hat sie die rötliche Färbung des übermangansäuren Kalis. Die in einem Gefäß befindliche Menge Flüssigkeit gebraucht zu ihrer Umwandlung durch den elektrischen Strom 10—11 Stunden. Ist sie beendet, was man am besten durch Eintauchen eines Glasstabes und Beobachtung der Farbe der Lösung erkennt, so wird das einzelne Gefäß ausgeschaltet und gelangt zur weiteren Verarbeitung. Schon während der Elektrolyse scheidet sich ein Teil des Salzes in dem Gefäß selbst ab. Der gesamte Inhalt fließt nun in einen liegenden Zylinder mit Kühlmantel. Im Winter wird durch kaltes Wasser, im Sommer am besten durch künstliche Kältezufuhr gekühlt. Von hier aus gelangt Salz und Mutterlauge in eine Zentrifuge. Für jede Zentrifugenfüllung genügen zwei Gießkannen mit Wasser zum Waschen. Die ablaufende Lauge geht als Lösungsmittel von neuem in die Fabrikation zurück. Von der Zentrifuge gelangt das Salz in einen Trockenschrank, wo es mit Dampf im Vakuum getrocknet wird. Da beim Trockenprozeß ein Zusammenbacken der Massen stattfindet, so muß das Produkt noch in einer kleinen Kugelmühle vorsichtig zerkleinert werden. Man erhält, besonders bedingt durch die Trocknung im Vakuum, ein Salz mit 99% Gehalt an KMnO_4 .

Ist die Mutterlauge, die zum Auflösen der Schmelzen gelangt, so reich an kohlensaurem Kali geworden, daß sie 10% davon enthält, so muß sie mittels Ätzkalk kaustiziert werden, und zwar in der Weise, daß man diese Lauge zuerst bis zu 35° Bé. eindampft; es scheidet sich das noch darin enthaltene KMnO_4 und auch MnO_2 ab. Nach den Abnutzungen verdünnt man sie nun auf 14° Bé. und versetzt unter Erwärmung mit der nötigen Menge Kalk. Es wird dann auf dem bekannten Wege der kohlensaure Kalk von der Kalilauge getrennt, ersterer noch gut ausgewaschen, und die Lösung nunmehr auf 50° Bé. eingedampft, wobei noch etwas kohlensaures Kali ausfällt. Sie ist alsdann von neuem gebrauchsfähig.

Für eine Monatsproduktion von ca. 10 000 kg übermangansäurem Kali ist folgende Apparatur gemäß vorangegangener Beschreibung erforderlich:

- 5 Schmelzkessel nebst Rührvorrichtung,
- 3 doppelwandige Blasekessel,
- 4 Montejus,
- (Hiervon dienen 3 mit Rührwerk zum Lösen und eins zum Abnutzen der Lösung vom unzersetzten Braunstein.)
- 5 Nutschen (4 größere, 1 kleinere für den Kauzizerprozeß),
- 7 Wannen zum Absitzen,
- 16 Elektrolysergefäß,
- 3 Kugelmühlen,
- 1 Zentrifuge,
- 1 Vakuumtrockenschrank,
- 1 Luftüberheitzer,
- 2 Vakuumpumpen,

2 Eindampfer für die Kalilauge,
1 Antriebsmaschine.

In den letzten Jahren sind mit Bezug auf die Fabrikation noch folgende Neuerungen zu verzeichnen. Gemäß dem D. R. P. Nr. 118 232 der „Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.“ in Elberfeld wird die stark alkalische Manganatlauge durch Einleiten von ozonisierter Luft quantitativ in Permanganat umgesetzt:



Das Salz selbst setzt sich in harten derben Krystallen an den Wandungen des Gefäßes ab.

Einen eigenartigen Weg zur Gewinnung des Salzes schlägt das D. R. P. Nr. 195 523 von O. Dieffenbach ein. Es betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalimanganaten aus Mangansuperoxyd oder anderen Oxyden des Mangans, die in stark alkalischen Laugen suspendiert sind, unter Zuhilfenahme von Permanganaten selbst. Es ist dadurch besonders gekennzeichnet, daß man dafür Sorge trägt, daß die Alkalilösungen, in denen die Manganoxyde unter Erhitzung in starker Bewegung gehalten werden, jeweils nur sehr geringe Mengen an Permanganat enthalten. Zur Darstellung selbst wird die Elektrolyse herangezogen. Ist z. B. das zu oxydierende Mangansuperoxyd in Kalilauge von 30—40° Bé. suspendiert, und wird dasselbe unter gleichzeitiger Zugabe einer geringen Menge von Permanganat oder Manganat in den Anodenraum eines elektrolytischen Bades gebracht und unter starkem Umrühren und Erwärmen elektrolysiert, so wird durch das vorhandene Permanganat aus dem Mangansuperoxyd Manganat gebildet, letzteres geht durch die Wirkung des Stromes in Permanganat über, welches seinerseits weiteren Braunstein in Manganat umwandelt u. s. f. Da das Permanganat bei der Elektrolyse jeweils nur in sehr geringer Menge entsteht, so kommt es unter diesen Umständen nach dem oben Gesagten in sehr vollkommener Weise zur Wirkung. Das entstandene Manganat muß entweder nach Trennung von den festen Substanzen als solches angewendet oder nach früher angegebenen Methoden in das Permanganat übergeführt werden.

[A. 131.]

Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. d. 2.8. 1911.)

In den vier Monaten April bis Juli 1911 ist folgendes Neue eingegangen (vgl. diese Z. 24. 826 [1911].)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin.

C o l u m b i a - E c h t s c h w a r z ' R e x t r a und F e x t r a sind neue direkte Baumwollschwarz, die sich den älteren Marken V extra und G extra anschließen und ihnen in Echtheitseigenschaften ähnlich sind. Die Waschechtheit läßt sich durch Nachbehandeln mit Formaldehyd verbessern, und die Färbungen sind mit Rongalit C weiß ätzbar.

M e t a c h r o m - B l a u s c h w a r z 2 B auf Wolle hat gute Echtheitseigenschaften und ist für verschiedene Chromierverfahren geeignet.