

hierüber weiteren Aufschluß zu erhalten, wurden die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte des aceton- und chloroformlöslichen Teils bestimmt. 1 g Acetat von Versuch 8 wurde mit 20 ccm Alkohol 24 Stunden gequollen, dann mit 20 ccm n.KOH versetzt, auf 50° erhitzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Das zum Teil in Lösung gegangene Verseifungsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es wurde gefunden:

Kupferzahl (unkorr.) des Ausgangsproduktes . . .	12,86
Kupferzahl (unkorr.) des Verseifungsproduktes des chloroformlöslichen Teils . . . . .	12,8
Kupferzahl (unkorr.) des Verseifungsproduktes des acetonlöslichen Teils . . . . .	13,6

Das Verseifungsprodukt des acetonlöslichen Teils besaß also ein wenig höheres Reduktionsvermögen als das des chloroformlöslichen Teils und des Ausgangsproduktes; ein Teil des Reduktionsvermögens wird aber durch die verseifende Lauge zerstört worden sein. Hiernach scheint während des Acetylierens doch eine geringe Hydrolyse der Oxycellulose stattgefunden zu haben. Die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte sprechen aber dafür, daß das Reduktionsvermögen der Oxycellulose nicht etwa nur einem Teil, sondern der ganzen Substanz zukommt.

**Acetolyse der Oxycellulose.** Ich verfuhr wie folgt: 5 g Oxycellulose werden mit 25 g Eisessig 1 Stunde lang auf 100° erhitzt, um sie zu quellen und reaktionsfähiger zu machen, dann abgekühlt und ein Gemisch von 25 g Anhydrid und 5 g Schwefelsäure zugesetzt. Die Acetylierung erfolgt dann sofort ohne Braunfärbung, das gebildete Acetat scheidet sich zuerst in Flocken aus und geht bei weiterem Zusatz des Gemisches Anhydrid-Schwefelsäure ganz in Lösung. Dann wurde die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 4 Wochen hatte sich eine große Menge Cellobioseacetat ausgeschieden.

Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, die ausgefallenen Acetate, nach tüchtigem Auswaschen und Durchkneten, in heißem, 70%igem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Cellobioseacetat in schönen Kristallen aus. Nach dieser Methode, welche die günstigste Ausbeute an Cellobioseacetat gab, erhielt ich:

A. Aus 5 g Oxycellulose, wasserfrei berechnet, 4,17 g trockene Rohacetate, daraus 1,57 g reines Cellobioseacetat von 221–222° S.P. = 31,4% vom Gewicht der angewandten Oxycellulose.

B. Aus 5 g Cellulose, wasserfrei berechnet, 5,09 g trockene Rohacetate, daraus 2,0 g reines Cellobioseacetat S.P. 221 bis 222° = 40% vom Gewicht der angewandten Cellulose (unter gleichen Bedingungen wie A.).

C. Aus 2 g Oxycellulose unter denselben Bedingungen: 1,5 g trockenes Rohacetat, daraus 0,6 g reines Cellobioseacetat S.P. 221–222° = 30% vom Gewicht der angewandten Oxycellulose.

Die Ausbeute an Cellobioseacetat aus Oxycellulose war demnach etwas geringer als aus Cellulose. Der übrige Teil der Rohausbeute verblieb in den alkoholischen Mutterlaugen und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Er besteht wahrscheinlich aus den von Klein beschriebenen, in Alkohol leicht löslichen Acetaten, mit deren Studium Herr Madsen beschäftigt ist.

Kürzlich hat H. Ost<sup>30)</sup> gefunden, daß nach Ausfällung der in Wasser unlöslichen, aus Cellulose entstehenden Acetate in den wässrigen Flüssigkeiten Dextroseacetate gelöst sind, die sich mit Äther ausschütteln lassen. Entsprechend Ost's Vorschriften wurden die wässrigen Filtrate von der Acetylose der Oxycelluloseacetate, ebenso wie der Celluloseacetate vorstehender Versuche dreimal mit Äther geschüttelt, dann der Äther abdestilliert. Der sirupartige Rückstand wurde auf dem Wasserbad unter Zusatz von Alkohol von der Essigsäure befreit und der Restsirup mit 10 Teilen Anhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure kalt nochmals acetyliert, um alle Dextroseacetate in krystallisierendes Pentaacetat überzuführen. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert und wie vorher behandelt. Der erhaltene Sirup

kann, wenn die Essigsäure gut abgetrieben ist, leicht durch Lösen in heißem Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Die erhaltenen Krystalle, feine lange Nadeln, sind  $\alpha$ -Glucosepentaacetat vom Schmelzpunkt 112°.

Durch Elementaranalyse wurde für die nach Versuch 5 hergestellte Oxycellulose im Mittel 43,8% C und 6,30% H gefunden. Diese Werte stimmen am besten zu Formeln von  $(C_6H_{10}O_5)_5$  bis  $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$ .

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen meiner Oxycellulose berechtigen zu folgenden Schlüssen:

Für einen hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls spricht:

1. die geringe Viscosität in Kupferoxydammoniaklösung,
2. das Reduktionsvermögen,
3. die größere Menge an acetonlöslichen Acetaten,
4. das niedrigere Drehungsvermögen der normalen Oxycelluloseacetate.

Auf eine Oxydation deutet hin:

1. das hohe Reduktionsvermögen der Oxycellulose insofern, als es viel größer ist als das der Hydrocellulose und daher nicht nur in einem Abbau seine Erklärung finden kann,
2. der geringe Essigsäuregehalt der Acetate gegenüber dem normalen Cellulosetriacetat; er spricht für eine Verminderung der Hydroxyle, während die Hydrocellulosen mehr Hydroxyle enthalten als Cellulose,
3. die geringe Ausbeute an Dextrose bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening,
4. die etwas geringere Ausbeute an Cellobioseacetat bei der Acetolyse der Oxycellulose.

Wir haben es demnach bei dieser neuen Oxycellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprodukt oder einem „Celluloseoxydextrin“ zu tun, dessen Molekül durch die Formeln  $(C_6H_{10}O_5)_6O$  bis  $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$  ausgedrückt werden kann. [A. 61.]

## Die Praxis der Wasserglasfabrikation auf dem Schmelzwege.

Von HUGO KNOBLAUCH, technisches Bureau Löbau i. S.

(Eingeg. 10./8. 1913.)

Es ist kaum ein halbes Jahrhundert darüber vergangen, seit man sich für die fabrikmäßige Herstellung des Wasserglases interessiert. Vor allem hat die Möglichkeit, dieses Produkt verhältnismäßig billig herzustellen, dazu beigetragen, daß es heute eine ungemein vielseitige und massenhafte Verwendung findet.

Die rohen Verwendungsarten des Wasserglases bringen es mit sich, daß dieser Stoff nur äußerst billig auf den Markt gebracht werden muß, wenn nicht von vornherein die Rentabilität der Fabrikation in Frage gestellt sein soll.

Aus diesem Grunde dürfte es von Interesse sein, wenn an dieser Stelle an Hand der beigegebenen Abbildungen der Gang der Wasserglasfabrikation auf dem Schmelzwege, sowie die Einzelheiten des Schmelzofenbetriebes aus der Praxis heraus, geschildert werden.

Mit der Beschreibung des Gaserzeugers und der Schmelzwanne sollen gleichzeitig praktische Winke für die Anwendung der Siemens-Regenerationsöfen in den verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie gegeben werden.

Das durch Schmelzen erzeugte Wasserglas ist eine dem gewöhnlichen Glas täuschend ähnliche Masse. Auf den ersten Blick kann selbst der Kenner das Wasserglas nicht von den gewöhnlichen Gläsern auseinanderhalten. Nur erst bei längerem Lagern des Wasserglases an der Luft zeigt es seine charakteristischen Unterscheidungsmerkmale. Es zersetzt sich von seiner Oberfläche aus. Es verliert seinen Glanz und erscheint mit salzigen Krystallen bedeckt; während z. B. ein halbweißes Medizinglas oder ein Fensterglas, welches in Stücken dem Wasserglas fast vollständig gleicht, selbst nach mehrjährigem Lagern im Freien seine spiegelnd glänzende Oberfläche nicht verliert.

<sup>30)</sup> Angew. Chem. 25, 1996 (1912).

Bei Vorhandensein der genügenden Mengen von Erdalkalien wird das Glas zu einem wetterbeständigen, also in Wasser schwer oder fast ganz unlöslichem Produkt. Fehlt hingegen das Erdalkali ganz im Glase, oder ist es nicht in genügender Menge in der Glasmasse enthalten, so entsteht das Wasserglas oder ein Glas, welches sich in Wasser löst bzw. von den Atmosphärien stark angegriffen wird.

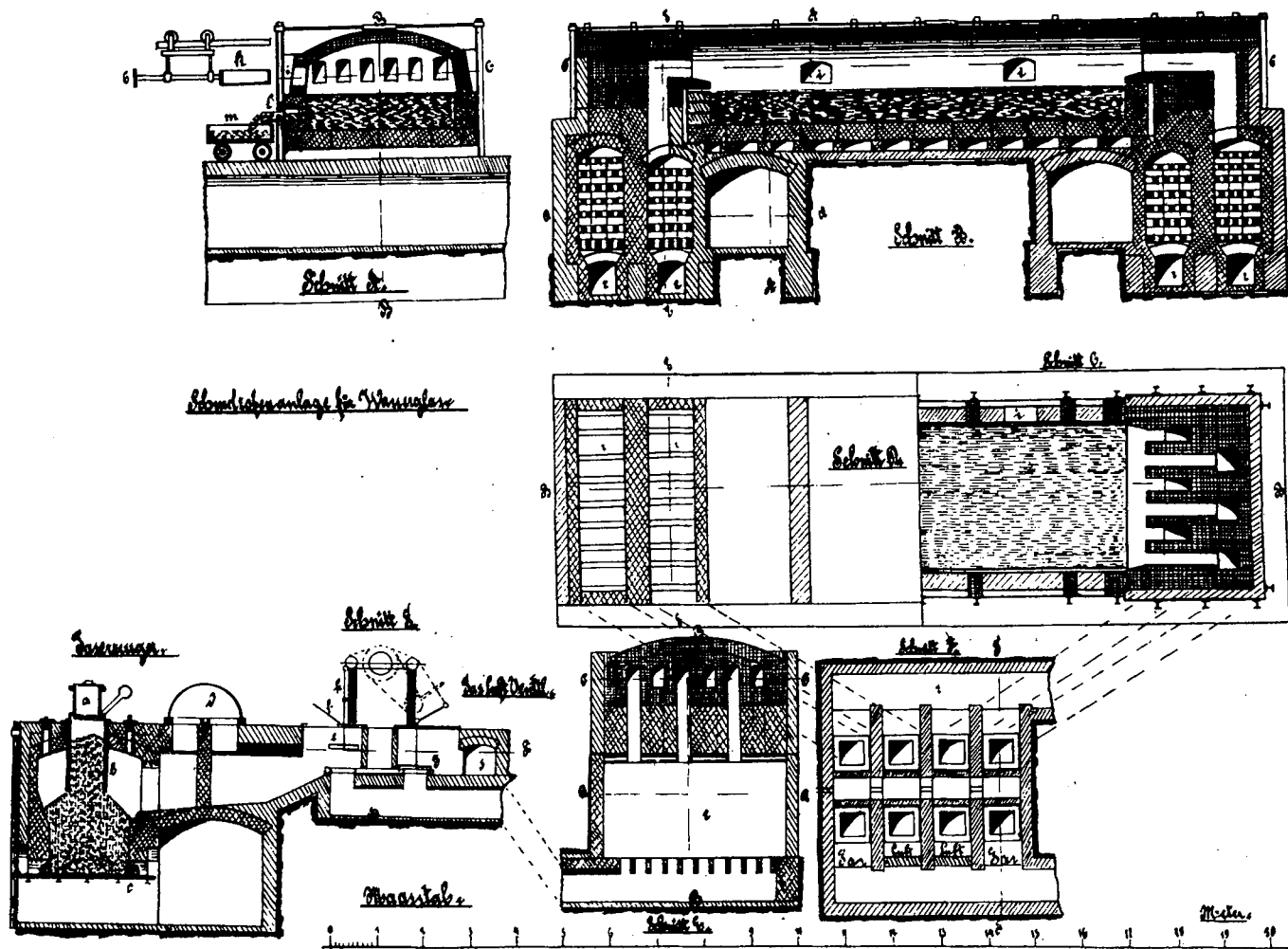
Bei der Glasschmelze haben wir den Gehalt an Alkali soviel als praktisch möglich herabzudrücken, um ein billiges beständiges Produkt zu erzielen. Bei der Fabrikation des Wasserglases hingegen ist in erster Linie dafür zu sorgen, daß möglichst wenig bzw. gar keine Erdalkalien in die Masse kommen; denn durch Vorhandensein geringer Mengen von Kalk oder sonstiger Stoffe im Wasserglas wird

Bevor wir uns mit den Einzelheiten der Schmelze befassen, wollen wir uns mit dem System des hierzu am besten geeigneten Schmelzofens bekannt machen.

Wir beginnen mit dem Gaserzeuger, welcher in der untenstehenden Abbildung senkrecht quer geschnitten ist. Wie ersichtlich, haben wir es hier mit einem gewöhnlichen Planrostgenerator zu tun.

Das Brennmaterial, welches aus stückiger Stein- oder Braunkohle bestehen kann, wird in den gußeisernen Füllkasten a aufgegeben, und kann von dort aus in den Gaserzeuger niedergelassen werden.

Beim Betrieb solcher Gaserzeuger ist immer ein großer Wert darauf zu legen, daß die Höhe der Brennstoffschicht der Natur des Brennmaterials angepaßt werde.



dasselbe äußerst schwer bzw. ganz unlöslich. Das Verhältnis des Alkalis zur Kieselsäure kann in sehr weiten Grenzen variieren und hängt von der beabsichtigten Verwendung ab. Als Regel kann hier dienen, daß die Löslichkeit und die Schmelzbarkeit des Wasserglasschmelzflusses mit dem Gehalt an Alkalien zunimmt, andererseits wird aber das Wasserglas mit dem steigenden Gehalt an Kieselsäure billiger aber auch schwerer schmelzbar und schwerer löslich.

Die Kieselsäure wird in der Gestalt von Schmelzsand verwendet, welcher ziemlich weit verbreitet ist; als Hauptlagerstätten kommen die von Hohenbocka in Brandenburg und Fontainebleau in Belgien und Nemur in Frankreich in Betracht.

Das Alkali kann je nach der Lage der Verhältnisse als Glaubersalz, Soda, Pottasche, Natronsalpeter, Kalisalpeter und Natriumbisulfat verwendet werden. Am einfachsten aber auch am teuersten stellt sich die Verwendung der kohlen-sauren Alkalien, während das Schmelzen mit dem billigeren schwefelsauren Natron mehr Arbeit, Sachkenntnis und Zeit beansprucht. Die möglichst fein zerkleinerten Rohmaterialien werden in den betreffenden Verhältnissen gemischt und nun in den Ofen eingelegt.

Bekanntlich erfolgt die Vergasung des Brennmaterials in der Weise, daß die unmittelbar auf den Rosten liegenden Brennstoffe direkt verbrennen, da sie hier die zu ihrer Verbrennung nötige Luft erhalten.

Über der brennenden Zone befindet sich eine in starker Weißglut befindliche Brennstofflage, und in dieser nimmt dann die Wärme nach oben zu ab, so daß sich in den oberen frisch aufgegebenen Brennstofflagen eine gewisse Röstung des Brennmaterials vollzieht. Da nun die auf dem Rost lagernde brennende Kohle die passierende Luft bereits verbraucht und sich mit dieser zu Kohlensäure umgewandelt hat, so durchzieht nun die also entstandene Kohlensäure die glühende Kohlschicht, wobei wieder eine Reduktion dieses Gases zu Kohlenoxydgas stattfindet.

Wenn nun aber die Brennstoffschicht im Gaserzeuger nicht die erforderliche Höhe aufweist, also eine zu schwache Schicht bildet, so entwickelt sich zwar eine sehr hohe Temperatur im Gaserzeuger, aber die Vergasung erfolgt nicht normal.

Die sich direkt auf den Rosten bildende Kohlensäure findet in der schwachen, darauf lagernden glühenden Kohlschicht nicht die notwendige Gelegenheit zu ihrer voll-

ständigen Reduktion zu Kohlenoxydgas vor. Ein großer Teil des Gases passiert die Brennstoffschicht unzersetzt, es resultiert in diesem Falle ein reich mit Kohlensäure durchsetztes Gas.

Der Generator geht dann sehr heiß, die Wärmeentwicklung tritt aber an der unrechten Stelle auf; der Praktiker sagt dann: „der Gaserzeuger brennt durch.“

Im umgekehrten Falle, also wenn die Brennstoffschicht zu stark liegt, entsteht ebenfalls ein kohlen säurehaltiges Gas. Durch das dicke Brennstofflager wird der Durchzug der Gase zunächst beeinträchtigt, dadurch erfolgt die Verbrennung träger, so daß der Generator zu kalt geht. Das auf dem Rost entstandene Kohlensäuregas findet dann in den höheren Schichten nicht die zu ihrer Zersetzung zu Kohlenoxydgas nötige Wärme vor, es entsteht also ebenfalls ein reichlich mit Kohlensäure beladenes Gas.

Es geht nun nicht gut an, die für jedes Brennmaterial geeignete Brennstoffschütthöhe zu bestimmen, diese hängt von der Natur und der Stückgröße des Brennmaterials ab.

Ganz abgesehen von der Bauweise des Gaserzeugers und von der Natur des Brennstoffes kann aber auch die mehr oder weniger richtige Bedienung des Gaserzeugers durch das Arbeitspersonal recht große Schwankungen in der Höhe der Brennstoffschicht zur Folge haben.

So kommt es oft vor, daß der Gaserzeuger mit Brennstoff überfüllt wird, wie es andererseits ebenso oft vorkommt, daß man das Brennmaterial über Gebühr im Ofen niederbrennen läßt.

Alle diese Eventualitäten können bei der vorliegenden Generatoranlage weniger leicht vorkommen, da hier noch ein starker gußeiserner Füllschacht b vorgesehen ist.

Durch diesen Füllschacht wird eine ganz bestimmte Brennstoffschütthöhe festgehalten. Der Arbeiter hat nur darauf zu sehen, daß dieser Füllschacht niemals ganz leer wird. Er kann also den Füllschacht je nach Belieben füllen, das Brennmaterial rollt in dem Maße, wie es unten abbrennt, in diesem Füllschacht nach, und es ist für den Gang der Vergasung ohne Belang, ob der Füllschacht halb, ein Viertel oder ganz voll Kohle ist. Durch diese Einrichtung wird man also weniger von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängig.

Der Gaserzeuger ist von der vorderen und von der hinteren Seite aus zugänglich, wodurch das Abschlacken der Roste für den Arbeiter erleichtert wird.

Das Gas verläßt den Gaserzeuger durch die Überführungshaube d und tritt von dort in die Gas-Luftumsteuervorrichtung ein.

Die genauere Beschreibung dieser neueren Umsteuervorrichtung für Regenerativgasöfen findet sich in der Nr. 38 der Zeitschrift „Stahl und Eisen“, Düsseldorf 1912.

Hier möge es genügen, darauf hinzuweisen, daß für jeden Regenerator r eine solche Einrichtung vorhanden ist, wie sie in Schnitt G gezeigt wird.

Der Deckel e ist in der angehobenen Stellung gezeichnet, das Gas kann also jetzt nach dem Regenerator r ziehen. In der nächsten Wechselphase müßte der Deckel e niedergelassen und der Deckel g angehoben sein, wodurch dieser Regenerator mit dem Schornstein s in Verbindung gebracht wird. Durch die an den Zugstangen der Deckel angelenkten Zwischenglieder k—h wird erreicht, daß stets nur je ein Deckel angehoben sein kann.

Die Bewegung der Deckel erfolgt mittels eines einfachen Mechanismus, mit welchem in ganz gleicher Weise auch die zu den übrigen Regeneratoren gehörigen Ventildeckel bewegt werden können.

Dadurch, daß bei dieser Einrichtung nie ein Deckel angehoben werden kann, bevor der andere nicht in seiner Ruhelage ist, werden auch die Gasverluste beim Wechseln der Gase vermieden, wie auch während der Wechselphase die saugende Wirkung des Schornsteines wegfällt.

Schließlich gestattet die vorliegende Anlage auch ein ganz beliebiges Vertauschen der Gas- und Luftregeneratoren. Zu diesem Zwecke hätte man nur den in Schnitt G gezeigten Deckel f über dem Gasventil zu öffnen und den Zufluß des Gases vom Gaserzeuger her durch eine schwache Wand abzusperrern.

Da, wie schon erwähnt wurde, über jedem Kessel eine

solche Einrichtung vorhanden ist, so ist leicht einzusehen, daß das Vertauschen der Luft und Gaswege stets leicht durchgeführt werden kann.

Im Schnitt F ist das Mauerwerk dieses kombinierten Gas-Luftreversierapparates wagerecht geschnitten.

Unter der Annahme, daß das Wesen der Regenerativgasfeuerung unseren geschätzten Lesern bekannt ist, wollen wir uns die Beschreibung dieses Feuerungssystems ersparen und nur noch einen kurzen Blick auf die speziellen Ausführungsformen der Ofenanlage werfen.

Der Horizontalschnitt C und der Vertikalschnitt E schneiden den Brenner, woraus zu ersehen ist, daß das Gas und die Luft getrennt nebeneinander hergeführt werden, so daß diese Gase erst im Schmelzraum zur Verbrennung kommen.

Die entflammten Gase durchziehen den langen Schmelzraum und treten durch den gegenüberliegenden, ebenso gebauten Brenner in die Regeneratoren ein.

Die Wasserglasmasse wird also in dem ca. 9 m langen und 3 m breiten Schmelzbassin geschmolzen, wobei die Feuerflammen auf dem langen Wege durch den Schmelzraum reichlich Gelegenheit haben, abzubrennen und möglichst ausgenutzt den Ofen zu verlassen. Durch das Nebeneinanderlegen der Gas- und Luftwege wird eine große Haltbarkeit der Brenner erzielt, und der Haupttemperatureffekt der Flammen in die Schmelzzone verlegt.

Das Einregeln des Gas-, Luft- und Schornsteinzuges kann durch mehr oder weniger hohes Anheben der Ventildeckel besorgt werden.

Nach dieser Betrachtung der Schmelzofenanlage gehen wir nun zum Verfolg des Schmelzprozesses über.

Wie schon am Eingang dieser Abhandlung bemerkt wurde, kann das Wasserglas sehr verschiedenartig zusammengesetzt sein.

Als vielfach angewendete Mischungsverhältnisse für die Rohmaterialien können die nachstehenden Versätze gelten:

Natronwasserglas mit Soda:

100 kg Sand; 56 kg. Soda;

Natronwasserglas mit Glaubersalz:

100 kg Sand, 70 kg Glaubersalz, ca. 4 kg Holzkohle.

Kaliwasserglas:

100 kg Sand, 66 kg Pottasche.

Doppelwasserglas:

100 kg Sand, 33 kg Pottasche, 26 kg Soda.

Verhältnismäßig einfach stellt sich die Schmelze des Wasserglases, solange die Alkalien in ihren Verbindungen mit der Kohlensäure verwendet werden.

Die Kieselsäure erweist sich in der Schmelzhitze als eine sehr starke Säure und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Dieser Vorgang kennzeichnet sich bei der Schmelze durch lebhaft bewegende Bewegungen des Schmelzflusses.

Der Wannenofen, welcher in Schnitt B längs- und in Schnitt A senkrecht quer geschnitten wird, weist einen Glasstand von 80 cm auf.

Das Schmelzgut wird durch die Einlageöffnungen i—i mittels einer auf Rollen laufenden kippbaren eisernen Einlegekelle k in den Schmelzraum eingeführt. Diese Einrichtung ist gut aus dem Schnittbild A zu ersehen. In derselben Figur ist auch der Abstich l gezeigt. Diese Abstichöffnung ist durch einen Stopfen aus Eisen, der mit einem Strohhalm gepatzen und umwickelt ist, zu verschließen.

Der Betrieb der Wanne gestaltet sich nun in der Weise, daß man zunächst den neuerbauten Schmelzofen möglichst heiß vorwärmt.

Den vorgewärmten Ofen füllt man dann so weit wie nur möglich mit gewöhnlichem, recht schwerschmelzbarem Flaschenglas voll. Es ist ratsam, die Flaschenglaseinlagen nicht zu rasch aufeinanderfolgen zu lassen, damit das ganze den Wannenraum ausfüllende Glas recht heiß und dünnflüssig werde.

Diese Vorbereitung hat den Zweck, das Steinmaterial des ganzen Schmelzbassins mit einer Glasur zu versehen, welche den Stein gegen die Angriffe des Alkalis schützt. Besonders wichtig ist es, daß das schwerer schmelzbare Flaschenglas möglichst tief in die Steinfugen eindringt

und so einen gewissen Kitt in den Fugen der Steine darstellt.

Glaubt man, in dieser Beziehung genug getan zu haben, so ist das Flaschenglas aus der Wanne abzulassen, so daß nicht mehr als wie die Glasur der Steine davon zurückbleibt.

Dieses gewöhnliche Flaschenglas ist beiseite zu schaffen und kann für die nächste Inbetriebsetzung des Ofens aufbewahrt werden.

Es gibt allerdings viele Betriebe, welche diese Vorsichtsmaßregel nicht beachten und das Wasserglas sogleich in der rohen Wanne schmelzen; die gegebene Vorbereitungsmaßregel macht sich aber durch längere Haltbarkeit des Schmelzbassins reichlich bezahlt.

Der Sodawasserglassatz schmilzt bedeutend rascher als wie ein Glasgemenge und ohne irgendwelche Begleiterscheinungen, nur das Aufsteigen von Gasbläschen aus der sirupartigen flüssigen Masse verrät das Entweichen der Kohlensäure.

So schmilzt man zunächst das Schmelzbecken voll; wobei die Masse des fertiggeschmolzenen Glases keine festen unerschmolzenen Partikel mehr aufweisen soll; etwa von der Masse noch eingeschlossene Gasbläschen sind für die Qualität der Masse ohne Belang. Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, sind zum Einlegen des Gemenges die Öffnungen in der oberen Seitenwand vorgesehen. Man trifft zwar auch Anlagen an, bei denen das Gemenge mittels Silos von oben aus, durch im Gewölbe des Ofens vorgesehene Öffnungen eingelassen wird.

Durch solche Öffnungen entweichen aber immer sehr große Wärmemengen, und zwar auch dann, wenn diese Öffnungen gut verdeckt werden.

Das fertiggeschmolzene Wasserglas wird nun durch die Abstichöffnung in bereitgehaltene eiserne Wagen abgelassen.

Hierbei ist zu beachten, daß es nicht gut ist, wenn die Wanne jedesmal vollständig abgelassen und darauf wieder ganz voll geschmolzen wird, sondern der Betrieb ist zweckmäßig so einzurichten, daß das Schmelzbassin immer möglichst voll gehalten wird, so daß nur je nach dem Verlauf der Schmelze je ein bis zwei Kubikmeter Wasserglas abgelassen werden.

Diese Maßnahme hat den Zweck, den Schmelzspiegel der Masse immer möglichst hoch zu halten, so daß das eingelegte Gemenge immer mit dem Flammenstrom in Berührung ist.

In den meisten älteren Gemengevorschriften findet man die Angabe, daß dem Gemenge feine gepulverte Holzkohle beizumischen sei.

Dieser Zusatz an Holzkohle erübrigt sich bei der Verwendung reiner kohlenaurer Alkalien vollständig; er färbt nur den Wasserglasschmelzfluß unangenehm gelbgrün und verzögert die Schmelzdauer, indem sich der aus der Masse reichlicher aufsteigende Glasschum auf die Masse legt, und diese im Schmelzprozeß aufgehalten wird.

Auch bei der Schmelze von Kaliwasserglas und Doppelwasserglas verläuft der Prozeß bei genügender Schmelzwärme vollständig glatt, so daß hierüber wohl nicht mehr viel zu sagen wäre; wird hingegen schwefelsaures Alkali in Gestalt von Glaubersalz verwendet, so stellen sich verschiedene Nebenerscheinungen beim Schmelzprozeß ein.

Wie schon angegeben wurde, gehört zum Gemengesatz hier unbedingt ein Zusatz von Holzkohle. Der Holzkohle fällt hier eine wichtige Rolle zu.

Die Verbindungen des Alkalis mit der Schwefelsäure sind bekanntlich auch beim Schmelzprozeß viel beständiger als die Kohlensäureverbindungen.

Würde man das Gemenge ohne Kohle einlegen, so würde das Glaubersalz einfach aus dem Gemengesatz herausfließen und nur ganz spärlich auf den Schmelzsand einwirken.

Durch das Vorhandensein der Kohle wird aber das Glaubersalz zersetzt. Die Kohle entzieht dem Glaubersalz den Sauerstoff, indem sie vergast und sich dabei teilweise in Kohlenoxydgas, teilweise in Kohlensäure umwandelt. Dabei zerfällt natürlich das Glaubersalz aus seiner beständigen Verbindung; es entsteht schwefligsaures Natron, welches nun leicht von der Kieselsäure angegriffen wird, wobei sich eben kieselsaures Natron bildet, während die schweflige

Säure mit dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure in Gasform mit den Abgasen durch den Schornstein entweicht.

Ich betone ausdrücklich, daß sich bei der Zersetzung des Glaubersalzes durch Kohle nicht lediglich Kohlenoxydgas und ebensowenig nur Kohlensäuregas entwickelt; denn in diesem Falle würde einmal der Zusatz an Schmelzkohle zu gering oder bei Entwicklung von Kohlensäure auch zu reichlich bemessen erscheinen.

Es scheinen sich also, je nach der Lage der Verhältnisse, beide Gase nebeneinander zu bilden.

Außerdem spielt aber auch noch bei der Zersetzung oder Reduktion des Glaubersalzes durch die Kohle die Einwirkung der in den Feuerflammen enthaltenen Kohle eine sehr wichtige Rolle. Je nachdem also die Flamme mehr oder weniger rauchig abbrennt, wirkt sie auch mehr oder weniger zersetzend auf das Natriumsulfat ein.

Man hat also bei der Zugabe der Reduktions- oder Schmelzkohle zum Glaubersalz immer die Wirkung der Flammen, die je nach der Beschaffenheit des Schmelzofens, oder nach der Führung des Feuers und nicht zuletzt nach der Natur des Brennmaterials eine sehr verschiedenartige sein kann, mit zu berücksichtigen.

Ist also das Quantum an Schmelzkohle zu knapp bemessen, so äußert sich dieser Mangel beim Schmelzvorgang insofern, als sich große Mengen unzersetzten Glaubersalzes in Gestalt einer leichtbeweglichen fettähnlichen im flüssigen Zustande durchsichtigen, beim Erkalten aber milchweiß anlaufenden Masse, auf dem Schmelzfluß schwimmend ausscheiden. Andererseits kann, je nach dem Grade des Kieselsäuregehaltes, ein Teil des Schmelzsandes ebenfalls unzersetzt bleiben und sich auf dem Schmelzfluß schwimmend vorfinden.

In diesem Zustande wirken aber dann die Stoffe nicht energisch genug aufeinander ein, und der Schmelzvorgang erfährt erhebliche Verzögerungen. Man kann dann allerdings noch durch nachträgliches Aufstreuen von Kohle auf den Schmelzfluß, sowie durch Einwirkung von Rauchfeuer das Glaubersalz zersetzen, aber nachdem sich das Salz erst einmal von dem Sande getrennt hat, erfolgt die gegenwärtige Einwirkung der Stoffe nur sehr träge.

Ist umgekehrt der Zusatz an Kohle zu reichlich bemessen, so zeigt sich dieser Fehler in der Weise, daß auf der Masse ein stark nach Schwefeldioxyd riechender rotbrauner Schum auftritt.

Das Glaubersalz zersetzt sich dann eben durch die überschüssige Reduktionskohle nicht zu schwefligsaurem Natron, sondern zu Schwefelnatrium.

Dieses Schwefelnatrium wirkt ebenfalls nur sehr träge auf die Kieselsäure ein, und dies hat dann gleichermaßen eine erhebliche Verzögerung der Schmelzvorgänge zur Folge.

Man kann natürlich auch hier, wenn man diese Reaktionen scharf im Auge behält, durch Aufstreuen von Glaubersalz, sowie durch Einwirkung oxydierender Feuers den Überschuß von Kohlen wieder etwas ausgleichen; meistens aber behält das Schmelzprodukt dann einen unangenehmen, schmutzig gelben Farbstich, welcher eben von dem in der Wasserglassmasse aufgelösten Schwefel und vom Kohlenstoff herrührt.

Mitunter aber stellt man absichtlich ein mit Schwefelnatrium reichlich durchsetztes Wasserglas, dessen Lösung eine besonders ätzende Wirkung zukommt, die es für verschiedene technische Zwecke besonders geeignet macht, her. Nach dem Mitgeteilten leuchtet es ein, daß man ein solches Produkt im rohesten Zustande durch Erschmelzen eines reichlich mit Glaubersalz beladenen Wasserglassatzes unter reichlicher Einwirkung von Reduktionskohle herstellen kann.

Schließlich noch ein Wort über die Reduktionskohle. In den meisten Büchern ist von Holzkohle die Rede und dieses mit vollem Rechte. Bei der Verwendung von gemahlenem Anthrazit oder Koks oder Steinkohle, welche zwar sämtlich denselben Zweck verrichten könnten, würde durch die Aschenbestandteile zu viele Mineralien ins Wasserglas gebracht und dessen Löslichkeit wesentlich herabgedrückt werden.

Dem gegenüber kann Sägemehl sehr gut als Reduktions-

mittel verwendet werden, wenn es billig zu haben ist, natürlich muß dann aber der hohe Wassergehalt des Holz-sägemehles mit in Erwägung gezogen werden.

Um eine möglichst intensive Wirkung des Reduktionsmittels auf das Glaubersalz anzubahnen, ist es gut, wenn das letztere mit dem angefeuchteten Reduktionsmittel aufs innigste gemischt wird, bevor man es mit dem Sande vermischt, weil dadurch eine viel dichtere Umlagerung des Salzes mit der Kohle erreicht wird.

Neben dem Glaubersalz kann auch das Natriumbisulfat oder saure schwefelsaure Natron zur Wasserglasschmelze verwendet werden, natürlich muß auch hier der höhere Schwefel- bzw. niedrigere Natrongehalt bei der Zusammensetzung des Gemenges berücksichtigt werden, und sich demgemäß auch der Zusatz an Reduktionskohle ändern.

Wenn man nun früher meist immer Holzkohle auch zum Sodagemenge zugesetzt hat, so geschah das mit mehr oder weniger Berechtigung, weil man früher in der nach dem LeBlancprozeß hergestellten Soda große Mengen von Glaubersalz hatte. Zur Zersetzung des in der Soda enthaltenen Glaubersalzes war dann eben noch der Zusatz an Kohle nötig.

Zum Schluß seien noch einige Angaben über die in der geschilderten Anlage zu produzierenden Wasserglassmengen gebracht.

Wie bereits im Laufe dieser Abhandlung berührt wurde, ist der freie, von den Flammen berührte Schmelzspiegel des Wannenofens ca. 3 m breit und 9 m lang, er weist also eine freie Schmelzfläche von 27 qm auf.

Bei einem Wannenofen dieser Größe kann man damit rechnen, daß innerhalb 24 Stunden eine über den ganzen Schmelzspiegel verteilte Masse von ca. 33 cm Höhe nachschmilzt.

Wir erhalten demnach eine Produktion von ungefähr  $27 \times \frac{1}{3}$  cbm oder 9 cbm festes Wasserglas.

Bei einem Gewicht von ca. 2650 kg pro 1 cbm festes Wasserglas würde sich die tägliche Produktion dieser Schmelzanlage auf ca. 22 000 kg belaufen.

Zur Beheizung dieser Schmelzwanne wird man innerhalb 24 Stunden ca. 5000 kg Brennmaterial mit einem Heizwert von ca. 7000 Wärmeeinheiten pro 1 kg verbrauchen.

## Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Proteinsubstanzen.

Von W. SCHARWIN, Moskau.

(Eingeg. 25./3. 1918.)

Beim Eintauchen der Wolle in eine heiße wässrige Lösung des p-Benzochinons färbt sich die Faser mehr oder weniger intensiv rotbraun. Die erzeugte Färbung ist vollkommen wasch- und säureecht, sie wird auch weder von siedendem Alkohol, noch von heißem Eisessig geschwächt. In derselben Weise wirkt das Benzochinon auf Wolle auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sowie auch ohne irgend ein Lösungsmittel in geschmolzenem oder Dampfzustande. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktion immer beschleunigt, doch hängt die Geschwindigkeit auch sehr vom Charakter des angewandten Lösungsmittels ab. So vertieft sich die Färbung in Wasser, Alkohol und Eisessig viel schneller wie in den übrigen untersuchten Flüssigkeiten und kann deswegen in diesen drei Fällen sogar ohne Erwärmen beim bloßen Stehen hervorgerufen werden. Bei Zimmertemperatur wird Wolle auch von Chinondampf sehr schön rosa gefärbt, wenn man z. B. einen Wollstrang in einem gut evakuierten Exsiccator über etwas Benzochinon liegen läßt. Auch Chinonlösungen erzeugen zuerst eine Rosafärbung, die dann allmählich in eine bräunlichviolette, rotbraune, dunkelrotbraune und schließlich beinahe schwarze übergeht.

Die beschriebene Reaktion ist nicht dem p-Benzochinon allein eigen; sie scheint vielmehr für p-Chinone ziemlich allgemein zu sein. So habe ich außer Benzochinon noch die folgenden p-Chinone probiert: Chloranil, Toluchinon, Thymochinon, Dichlor- und Dibromthymochinon, m-Dimethoxy-p-benzochinon und  $\alpha$ -Naphthochinon. In allen Fällen gelingt die Reaktion. Die Färbungen entstehen aber mit sehr

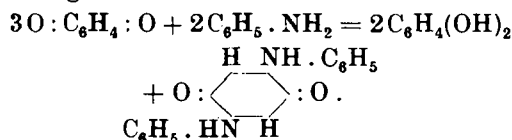
verschiedener Geschwindigkeit und sind auch der Farbe nach verschieden.

Benzochinon, Toluchinon, Chloranil und  $\alpha$ -Naphthochinon geben sehr ähnliche, bei genügender Konzentration, dunkelrotbraune Färbungen, die sich nur den Nuancen nach etwas unterscheiden. Thymochinon und dessen beide Dihalogenderivate färben auch ähnlich, und zwar orange, wobei das Thymochinon selbst etwas gelblichere Färbung erzeugt. m-Dimethoxy-p-benzochinon ruft eine sehr angenehme Khakifärbung hervor. Anthrachinon und Phenanthrachinon sind ganz ohne Wirkung.

In solcher Weise reagieren die p-Chinone nicht nur auf Wolle, sondern auch auf viele andere Proteinsubstanzen und färben deshalb Seide, Horn, Leder, Casein, Eialbumin, Gelatine usw.

Worin liegt nun die Erklärung dieser allgemeinen Reaktion? Meiner Meinung nach ist sie in der Anwesenheit der aktiven Amidogruppen in Proteinsubstanzen zu suchen. Wir haben hier also mit einer Einwirkung von Chinonen auf Amine zu tun.

Wie bekannt, reagieren aromatische Amine mit Chinonen unter Bildung der arylierten Mono- oder Diamidochinone, wobei jede austretende Wasserstoffmolekel eine Molekel des Chinons zu Hydrochinon reduziert. Für das System Benzochinon und Anilin vollzieht sich die Reaktion nach folgender Gleichung:



Die Bildung solcher substituierten Amidochinone, die besonders von Zincke und seinen Schülern eingehend untersucht sind, gelingt ziemlich leicht beim einfachen Aufkochen der betreffenden Bestandteile in essigsaurer oder alkoholischer Lösung.

Bei vollständig halogenisiertem Chinon (Chloranil) wird Halogenwasserstoff abgespalten,  $\beta$ -Dichlorchinon tauscht aber zuerst ein Wasserstoffatom und dann erst ein Chloratom gegen den R.NH-Rest aus. In analoger Weise reagieren die Chinone auch mit aromatischen und aliphatischen Amidosäuren.

Die einfache Bildungsweise der substituierten Amidochinone, sowie ihre Eigenschaften — intensive Färbung (meistens rotbraun, braunviolett, rot und orange), Unempfindlichkeit gegen Säuren, Unlöslichkeit in Wasser und meistens sehr schwere Löslichkeit in kochendem Alkohol und Eisessig — stehen mit Bildungsweise und Eigenschaften der Färbungen, die p-Chinone mit Wolle und anderen Proteinsubstanzen erzeugen, vollkommen im Einklang.

Die Chinone reagieren dabei also mit den Amidogruppen dieser Substanzen, und, da die Reaktion in einigen Fällen sogar ohne Erhitzen stattfindet, so kann man vielleicht hier einen neuen klareren Beweis für die Anwesenheit aktiver Amidogruppen in den Tierfasern finden, als z. B. in der ziemlich verschiedenartig verlaufenden Einwirkung der salpetrigen Säure auf diese Faserstoffe. Beim Erhitzen kann natürlich auch eine partielle Hydrolyse der Faser-substanz eintreten, und die dadurch neugebildeten Amidogruppen können dann ihrerseits mit dem Chinon reagieren. Ein Teil des angewandten Chinons wird beim Färbeprozess zu Hydrochinon reduziert. Chloranil spaltet dabei Chlorwasserstoff ab, der in der Flotte zurückbleibt, das gleiche findet statt bei den beiden Dichlorchinonen (2,6 und 2,5), welche unter Austausch ihrer Wasserstoffatome mit der Wolle reagieren. Deswegen findet sich auch Chlor in der mit Chloranil und Dichlorchinonen gefärbten Wolle. Die Chinonfärbungen auf Wolle sind im allgemeinen sehr echt, doch verändern sie sich etwas im Lichte. Drei dunkelbraunrote Muster, die mit Benzo-, Tolu- und Tetrachlorchinon gefärbt wurden, zeigten z. B., nach einem Monate Sonnenbelichtung (vom 20./2. bis 20./3. 1912) eine merkliche Veränderung, die bei Chloranil am stärksten war.

Einige quantitative Versuche, die sich auf die in diesen Zeilen berührten Fragen beziehen, sind jetzt im hiesigen Laboratorium im Gange.

Färbereilaboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.