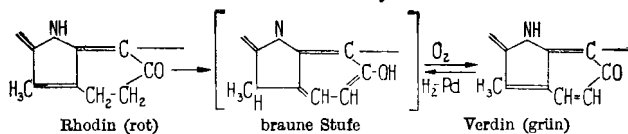


Bei dem Versuch, die 10-Oxy-Gruppe mittels Benzoylchlorid umzusetzen, erhielten *M. Strell* u. *E. Iscimenler*<sup>93)</sup> wiederum einen neuartigen Farbstofftyp. Wegen der blau-violetten Lösungsfarbe wurde für diese Substanz die Bezeichnung Chloroviolin eingeführt. Wie die Untersuchungen ergaben, kommt diesem die Konstitution XXIX zu. Diese Umsetzung ist wieder bezeichnend für die ungewöhnlichen Reaktionsabläufe in der Chemie der Pyrrole und im besonderen der Chlorophyll-Derivate.

Besonders bemerkenswert ist bei der oben beschriebenen Purpurin-Darstellung die Beweglichkeit des H-Atoms am C-Atom 10. Diese leichte Aktivierbarkeit des Wasserstoffes liegt auch bei den Rhodinen vor, die man allgemein durch Ringschluß zwischen einem Porphyrin- $\beta$ -propionsäure-Rest und einer Brücken-Methin-Gruppe mittels Oleum erhält. Wie *H. Fischer* u. *C. G. Schröder*<sup>94)</sup> zeigen konnten, spielt sich beim Übergang der roten Rhodine in die grünen Verdine, der am besten durch Erhitzen in Pyridin mit Semicarbazidchlorhydrat erzielt wird, eine Dehydrierung im Sinne der folgenden Formulierung ab. Die intermediäre braune Stufe ist ein Isomerisierungsprodukt des Rhodins. Durch den Luft-Sauerstoff wird es zum Verdin dehydriert.



Abschließend sei zu dem Problem „Farbe und Konstitution“ auf die eingehenden Untersuchungen über die Lichtabsorption und die Konstitution der Chlorophyll-Derivate durch *F. Pruckner*<sup>95)</sup> verwiesen.

### 3. Protochlorophyll.

Die Frage nach der Entstehung des Chlorophylls in den grünen Blättern hat selbstverständlich seit langem interessiert. Da mit wenigen Ausnahmen die Pflanzen nur im Licht ergrünen, nimmt man die Entstehung des Chlorophylls aus einer Vorstufe, dem Protochlorophyll, an. *N. A. Monteverde* u. *W. N. Lubimenko* isolierten das Protochlorophyll aus den Schalen von Kürbissamen und *K. Noack* u. *W. Kiefling*<sup>96)</sup> stellten die nahe Verwandtschaft zum Chlorophyll fest. Der Beweis der Konstitution ist dann von *H. Fischer* u.

<sup>93)</sup> Liebigs Ann. Chem. **553**, 53 [1942].

<sup>94)</sup> Ebenda **537**, 250 [1939].

<sup>95)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 321 [1937]; **187**, 257 [1940]; **188**, 41 [1941]; **190**, 101 [1942].

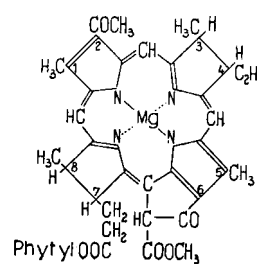
<sup>96)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **193**, 97 [1930].

Mitarb.<sup>97)</sup> erbracht worden. Das Protochlorophyll stimmt strukturell mit dem Chlorophyll a überein, es fehlen lediglich die beiden H-Atome in 7,8-Stellung. Durch Einführung von Phytol und Magnesium in Vinyl-phäoporphyrin a<sub>5</sub> wurde das Protochlorophyll teilsynthetisch dargestellt.

### 4. Bacteriochlorophyll.

Neben der Konstitution der Chlorophylle a und b konnte in den letzten Jahren auch die eines weiteren natürlichen Chlorophylls aufgeklärt werden, u. zw. des Bacteriochlorophylls. Dieses findet sich in den schwefelhaltigen und schwefelfreien Purpurbakterien (*Thiocystis* und *Rhodovibrio*) und hat dort für die Assimilation die gleiche Bedeutung wie das Chlorophyll der Pflanzen.

Die Strukturaufklärung wurde von *K. Noack* u. *E. Schneider*<sup>98)</sup> begonnen. Sie stellten die Verwandtschaft zum Chlorophyll fest. Die Konstitution ist dann schließlich von *H. Fischer* u. *H. Mittenzwei*<sup>99)</sup> im Sinne der nebenstehenden Formel aufgeklärt worden.



Hinsichtlich der Lage der Doppelbindungen stellt die Formel natürlich nur eine der Grenzformen dar, die ja bei allen Pyrrol-Farbstoffen in großer Zahl möglich sind. Das Bacteriochlorophyll unterscheidet sich vom Chlorophyll a durch die Acetyl-Gruppe an Stelle der Vinyl-Gruppe und durch die beiden H-Atome in 3,4-Stellung. Diese beiden H-Atome sind noch lockerer gebunden als diejenigen in 7,8-Stellung. Sie können durch Chinon leicht abgespalten werden. Ihr Sitz ist durch Abbau des Bacteriochlorophylls mit  $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$  und Untersuchung der einkernigen Bruchstücke neuerdings bewiesen worden.

Im Rahmen dieser Zusammenfassung war es nicht möglich, auf die Chromoproteide der Pyrrol-Farbstoffe einzugehen. Hinsichtlich der eisenhaltigen Fermente (Atmungsferment, Katalase, Peroxydase und Cytochrom) sei auf die 1941 erschienene Darstellung von *K. Zeile*<sup>100)</sup> verwiesen.

Eingeg. 1. März 1943. [A. 11.]

<sup>97)</sup> *H. Fischer, H. Mittenzwei u. A. Oestereicher*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **257**, IV [1939].

<sup>98)</sup> Ebenda **226**, 221 [1934].

<sup>99)</sup> *H. Fischer u. J. Hasenkamp*, Liebigs Ann. Chem. **515**, 148; **519**, 42 [1935]; *H. Fischer, R. Lambrecht u. H. Mittenzwei*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **253**, 1 [1938]; *H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hever*, Liebigs Ann. Chem. **545**, 154 [1940]; *H. Mittenzwei*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **253**, 36 [1938]; **275**, 93 [1942].

<sup>100)</sup> Naturwiss. **29**, 172 [1941].

## Versuche zur Verwertung von Sodaschlacke

Von Prof. Dr. A. DIETZEL, Dipl.-Ing. L. ILLING und Dr. C. NEUMANN

Mitteilung aus dem KWI für Silikatforschung, Berlin-Dahlem

Beim Entschwefeln des nach dem sauren Schmelzverfahren erzeugten Roheisens mit Soda fällt eine Sodaschlacke an, die aus dem flüssigen Eisen vor allem Schwefel, Eisen, Mangan, Silicium und Phosphor in Form ihrer Verbindungen, aus dem Schamottefutter Kieselsäure und Tonerde aufgenommen hat. Die Verwertung dieser in großen Mengen anfallenden Schlacke ist sowohl wegen ihrer wertvollen Bestandteile, vor allem des Alkalis, als auch wegen der lästigen Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  bei Lagerung auf der Halde empfehlenswert. Auf Verwendungsmöglichkeiten wurde schon verschiedentlich hingewiesen<sup>1)</sup>. Vor mehreren Jahren (1939) befaßten auch wir uns laboratorienmäßig mit der Frage der Verwertung und Aufarbeitung der Sodaschlacke, besonders im Hinblick auf ihren Einsatz in den Silicat-Industrien.

Die uns zur Verfügung stehende Sodaschlacke, die in einem Magnetscheider von Eisen-Granalien befreit war, bestand aus:

$\text{SiO}_2$ ..... 35,5%	$\text{TiO}_2$ ..... 3,2%	$\text{MnO}$ ..... 9,5%	S ..... 6,6%
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ..... 3,4%	$\text{CaO}$ ..... 7,8%	$\text{P}_2\text{O}_5$ ..... 1,0%	$\text{Na}_2\text{O}$ ..... 21,2%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ..... 6,8%	$\text{MgO}$ ..... 3,1%		

war also verhältnismäßig alkaliarm<sup>2)</sup>.

Die für die Glas- oder Emailtechnik wertvollen Bestandteile sind die Alkalien und das Manganoxyd, während

<sup>1)</sup> Zur Schwefel-Gewinnung s. *L. H. Diehl*, Stahl u. Eisen **41**, 845 [1921]; f. Röhrophosphat-Aufschluß s. *A. Messerschmidt*, diese Ztschr. **51**, 197 [1938]; f. Emails s. *M. Paschke*, Vortrag in Clausthal 1938, Emailwaren-Ind. **15**, 141 [1938]; f. Gläser s. *J. Enss*, Glas-techn. Ber. **20**, 290 [1942]; *D. R. P.-Anm. K.* 158 863, *K. Möhl* u. *H. Hagedorn*.

<sup>2)</sup> Es sei bemerkt, daß in der Zusammensetzung der Sodaschlacke beträchtliche Schwankungen vorkommen, so im Tonerde- und Eisenoxyd-Gehalt von etwa 3–6%, im Manganoxyd-Gehalt von 4–12% u. dgl., wodurch eine unmittelbare Verwertung erheblich erschwert wird.

der Sulfid-Schwefel und vielfach auch der Eisen-Gehalt stören. Sodaschlacke kann unmittelbar nur für solche Gläser oder Emails verwendet werden, die deutlich grün gefärbt sein können. Die übrigen Bestandteile ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  usw.) nützen und schaden praktisch nichts, erhöhen aber die Frachtkosten. Da sowohl die Flaschenglas- als auch die Emailindustrie für ihre dunkel gefärbten Erzeugnisse die billigsten, ortsnahen Rohstoffe verwenden, wie Phonolith, Basalt, Granit, Pegmatit, unreinen Sand, Kalk usw., werden nur diejenigen Werke Sodaschlacke abnehmen können, die in der Nähe von Eisenhüttenwerken liegen.

Zur Verwertung der Sodaschlacke wurden folgende Wege geprüft:

- Einführung in gefärbte Gläser (Flaschengläser und Schwarzgläser),
- Einführung in Emails,
- Aufbereitung durch Auflösen bzw. Aufschließen zur Gewinnung von reinen Alkali-Salzen, Braunstein und gegebenenfalls Schwefel.

### Verwendung zur Herstellung von Gläsern.

Um Schmelzschwierigkeiten (Blasenbildung) vorzubeugen, ist zunächst der erhebliche Gehalt an Sulfid-Schwefel beim Einschmelzen zu beseitigen. Dies gelingt durch Oxydation mit Natriumsulfat<sup>3)</sup>. Bei einem Versatz:

66,3 Gewichtsteile Sand	21,4 Gewichtsteile Natriumsulfat
18,3 Gewichtsteile Kalkstein	24,0 Gewichtsteile Sodaschlacke

<sup>3)</sup> *J. Enss*, l. c.

verläuft die Schmelze ohne Schwierigkeiten, das entstandene Glas zeigt eine schöne helle flaschengrüne Färbung. Erhöht man den Schlacken-zusatz, so erhält man dunklere bis schmutzig braune Färbungen infolge Sulfid-Bildung; wird aber gleichzeitig der Sulfat-Gehalt erhöht, z. B. durch Einführung des Kalkes als Sulfat, wozu Abfallgips dienen kann, so erhält man bei folgendem Versatz

58,6 Gewichtsteile Sand	10,7 Gewichtsteile Natriumsulfat
4,5 Gewichtsteile Kalkstein	47,9 Gewichtsteile Sodaschlacke
18,4 Gewichtsteile Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	

ein Glas mit dem Farbton und -tiefe eines normalen Bierflaschengrüns.

Ein anderer tonerdehaltiger Versatz, bei dem das Grundglas dem deutschen *Owens*-Typ entspricht:

40,2 Gewichtsteile Sand	10,6 Gewichtsteile Natriumsulfat
27,1 Gewichtsteile Phonolith	22,2 Gewichtsteile Sodaschlacke
19,3 Gewichtsteile Kalkspat	

läßt sich ebenfalls gut schmelzen und ergibt ein dunkelgrünes, etwas bläulich-grünes Glas, das für Flaschengläser durchaus brauchbar ist. Doch neigt diese Glasart bei höheren Schlacken-zusätzen zum Schäumen, der Schlackenanteil darf deshalb höchstens 25% betragen. Zur Veränderung des Farbtons wäre noch etwa 1% Braunstein zuzugeben.

### Verwendung von Sodaschlacke in Emails.

Als erster hat *M. Paschke* die Verwendbarkeit der Sodaschlacke zur Herstellung bor-freier Grundemails erkannt und ein Verfahren beschrieben<sup>4)</sup>, nach welchem „Hüttenschlacken, insbes. sog. Entschwefelungsschlacken, die Alkalien und durch Verbrennung von Silicium gewonnene Kieselsäure enthalten, allein oder unter Zusatz von üblichen Emailbildnern, jedoch unter vollständiger oder teilweiser Einsparung von Bor-Verbindungen, als Emails verwendet werden“. *Paschke* nimmt dabei an, daß die aus dem Silicium des Roheisens durch Oxydation entstandene Kieselsäure besonders günstig wirke und die Ausdehnung erniedrigte. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall und auch mit unseren Vorstellungen vom Feinbau der Gläser oder Emails nicht vereinbar. Bei unseren Versuchen, ein Sodaschlacke-Email auf Eisenblech aufzubrennen, verhielt sich insbes. eine Fritte aus 80% Sodaschlacke und 20% Quarz günstig. Noch besser ließ sich ein etwas leichter schmelzbares fluor-haltiges Email aufbrennen aus

55 Gewichtsteile Sodaschlacke	10 Gewichtsteile Soda
26 Gewichtsteile Quarz	9 Gewichtsteile Natriumsilicofluorid oder Flußspat

(Einschmelztemperatur 1050—1100°). Die Haftfestigkeit war nicht sehr groß, aber auffallend besser als bei sonstigen haftoxydfreien Grundemails.

Beim Aufbrennen dieser Schlackenemails zeigte sich, daß die Oberfläche sich ohne weiteres schloß, ähnlich wie bei bor-haltigen Emails; es entstanden keine Poren, verzünderten, schwarzen Punkte und Krater, mit denen man anfangs bei bor-freien Emails allgemein zu kämpfen hatte. Diese Erscheinung hat sich sowohl praktisch auf verschiedenen Wegen beherrschen<sup>5)</sup> als auch theoretisch aufklären lassen<sup>6)</sup>. Um nämlich Emails mit geschlossener Oberfläche zu erhalten, muß nicht nur die Zähigkeit, sondern auch die Oberflächenspannung möglichst niedrig gehalten werden (unter 300 bis 290 Dyn/cm); diese stieg aber durch das Weglassen von Borsäure stark an (auf 330—340 Dyn/cm). Ein Zusatz von Sodaschlacke zum Email scheint die Oberflächenspannung ebenfalls stark zu erniedrigen, er führt jedenfalls zu einer wesentlich besseren Benetzungsfähigkeit; der wirksame Bestandteil sind die Sulfide und ihre Oxydationsprodukte ( $\text{SO}_2$ , Sulfate). Ein Zusatz von 1—2% Schlacke zu gewöhnlichen Grundemails reicht hierfür bereits aus.

### Aufbereitung der Sodaschlacke.

Die Aufbereitung der Sodaschlacke, d. h. die Gewinnung der wertvollen Bestandteile (Alkali, Mangan, Schwefel) kann auf zwei Wegen erfolgen:

- Auslaugung mit Wasser bzw. wäßrigen Lösungsmitteln ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen zur Gewinnung vornehmlich des Alkalis.
- Aufschließen mit Abfall-Beizsäuren zur Gewinnung vornehmlich des Mangans als Braunstein.

Versuche, die Sodaschlacke durch Erhitzen und lang-sames Abkühlen kristallisieren zu lassen und darauf eine Trennung aufzubauen, führten zu keinem brauchbaren Er-

gebnis. Wir erhielten lediglich eine Entmischung; die obere dünnflüssige Schmelze bestand aus Natriumsulfat und -silicat.

### Auslaugung des Alkalis und seine Verwertung.

Bei gewöhnlichem Druck in der Kälte kann man mit Wasser bei einmaliger Behandlung etwa  $\frac{1}{4}$  des in der Schlacke enthaltenen Natrons gewinnen, in der Wärme etwas mehr, im Autoklaven (5—15 atü, 1—8 h) bis zu 50%. Vermahlen in der Kugelmühle vor dem Auslaugen hat nicht viel Zweck; es bildet sich ein schlecht filtrierbarer Schlamm, der die Lösung hartnäckig zurückhält, und die Ausbeute bleibt in der gleichen Höhe wie bei der einfachen Auslaugung.

Beim alkalischen Aufschluß mit Ätzkalk in der Kälte und in der Hitze unter Druck (15 atü, 8 h) wurde bestenfalls auch nur knapp die Hälfte des Alkalis herausgelöst.

Günstiger ist die saure Auslaugung, besonders wenn man, um an Aufschlußmittel zu sparen, die Schlacke zuvor mit Wasser auslaugt und dann erst den noch feuchten Rückstand mit dem sauren Agens behandelt. Mit Kohlensäure erhält man so 38% des Natron-Gehaltes, beim Aufschluß im Autoklaven (6 h bei etwa 15 atü und 163°) im Mittel 60%; mit Natriumbisulfat insgesamt 80%. Das beste Ergebnis erzielt man mit schwefliger Säure, die bereits nach kurzem Stehen und mehrfachem kräftigen Durchschütteln 41%  $\text{Na}_2\text{O}$  liefert, bzw. 67% einschließlich der wäßrigen Vorauslaugung. Noch höhere Ausbeute (85%) erzielt man durch Auslaugung mit heißem Wasser im *Soxhlet*-Apparat.

Da in allen diesen Fällen der Aufwand wohl in keinem Verhältnis zum Wert des erhaltenen Produktes stehen dürfte, bleibt die wäßrige Auslaugung zunächst am aussichtsreichsten, zumal die ausgelaugte Schlacke dann schon leichter gelagert oder vielleicht noch anderweitig verwendet werden könnte. In den von uns durchgeführten Reihenauslaugungen im Gegenstrom ließ sich die Ausbeute noch um die Hälfte steigern; die ausgelaugten Rückstände können zur Gewinnung von Manganschlamm dienen. Das ausgelaugte Alkali wurde durch Eindampfen gewonnen. Beim Trocknen des Rückstandes bei 150° schmolzen die Salze und gaben ihr Kristallwasser ab. Das erhaltene Produkt bestand aus

40,86% $\text{Na}_2\text{O}$ (davon 22,32% als $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )	1,06% $\text{SiO}_2$
25,02% Gesamt-Schwefel	0,03% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und Spuren $\text{CuO}$ .

Um nun festzustellen, ob sich Soda bzw. Sulfat in Glasversätzen durch dieses „Schlackenalkali“ ersetzen läßt, wurde ein Gemenge aus 74 g Sand, 21,42 g Kalkspat und 34,27 g Schlackenalkali bei 1450° in einem Porzellantiegel im Gasofen niedergeschmolzen. Das erhaltene Glas hatte eine schöne braune Farbe, wie sie sonst bei der Herstellung der sog. kohlelben Gläser mit Soda und Schwefel oder Sulfaten und Kohle entsteht. Das Schlackenalkali ist also hierfür ohne weiteres zu verwenden. Ersetzt man in diesem Versatz das Schlackenalkali zu  $\frac{1}{4}$  durch Natriumsulfat, so erhält man ein schwach grünstichiges Glas.

Erwähnt sei, daß sich aus den konzentrierten Auszügen beim Stehen schöne Kristalle von reinem Natriumthiosulfat ausscheiden.

### Darstellung eines Mangan-Konzentrats aus Sodaschlacke.

Der zweite Weg — die Aufarbeitung der Sodaschlacke auf Mangan — betraf den Aufschluß mittels Beizsäuren nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>7)</sup> Verwendet wurde der Auslaug-Rückstand, der bei der Gewinnung des Schlackenalkali-Präparates verblieben war (mit 39,17%  $\text{SiO}_2$ , 15,74%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7,29% Mn, 4,59% Fe, 2,38% S, Rest unbestimmt) sowie eine künstlich hergestellte, „ausgebrauchte“ Beizsäure ( $d = 1,2$ ), die 12,5%  $\text{FeCl}_3$  und 0,3% freies HCl enthielt. Der Aufschluß ergab eine Mangan(II)-chlorid-Lauge, deren Mn-Gehalt einer Ausbeute von 63% des in der Rohschlacke vorhandenen Mangans entsprach. Daraus wurde ein *Weldon*-Schlamm-Präparat hergestellt<sup>8)</sup>, das 36%  $\text{MnO}_2$  enthielt, mithin waren 3,2%  $\text{MnO}_2$  aus 100 Gew.-Teilen Schlacke gewonnen. In technischem Maßstab dürften sich diese Zahlen aber erheblich verbessern. Da der Mn-Schlamm praktisch eisen-frei ist und außer Mn nur noch Kalk enthält, ist er für die Glasindustrie ohne weiteres brauchbar, u. zw. sowohl für die Färbung als auch für die Entfärbung, was durch einige Glasschmelzen bestätigt werden konnte.

Eingeg. 28. Januar 1943. [A. 17.]

<sup>4)</sup> D. R. P. 686 557. <sup>5)</sup> E. Rickmann, Emailwaren-Ind. 18, 49, bes. 55 [1941].  
<sup>6)</sup> A. Dietzel, Sprechsaal Keram., Glas, Email 75, 82 [1942]; Kolloid-Z. 100, 368 [1942].

<sup>7)</sup> D. R. P. 306 426 v. 27./10. 17 u. D. R. P. 307 174 v. 12./11. 17.  
<sup>8)</sup> Lunge: Handbuch d. Soda-Industrie III [1909], S. 332. Verlag Fr. Vieweg, Braunschweig.