

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 49–56

Aufsatzteil

18. Februar 1919

## Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe.

Von Dr. W. ZÄNKER-Barmen.

(Mittellung aus dem Laboratorium der Färbereischule.)

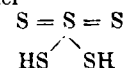
(Eingeg. 2./1. 1919.)

Nach H. Wichelhaus<sup>1)</sup> haben alle Schwefelfarbstoffe, infolge der Art ihrer Darstellung, keine ganz bestimmte Zusammensetzung; da man mit Schwefel und Schwefelnatrium auf hohe Temperaturen erhitzt, entstehen mehrere Produkte. Außerdem ist der beigemengte Schwefel so schwer zu entfernen, daß alle Versuche, analysenreine Präparate zu erhalten, ohne genügenden Erfolg bleiben. Wichelhaus verfolgte daher den Weg, passende Schwefelverbindungen einfacher Art zu erhalten, um von diesen aus die Konstitution der Schwefelfarbstoffe zu ergründen. Mit den Farbstoffen bezüglich der Art des darin enthaltenen Schwefels übereinstimmende einfachere Verbindungen glaubte Erdmann<sup>2)</sup> im Mono- und Dithiozonid des Linalylacetates in der Hand zu haben. Danach sind zwei Schwefelatome des Farbstoffmoleküls direkt mit Kohlenstoffatomen verbunden, während ein drittes zwischen den beiden ersten in loser, thiozonartige Bindung eine Brücke bildet. W. Ostwald<sup>3)</sup> hat Gründe, überhaupt keine chemische Bindung des Schwefels anzunehmen, sondern faßt die Schwefelfarbstoffe auf als kolloidale feste Lösungen von hochdisperssem Schwefel verschiedenen Dispersitätsgrades in organischen Verbindungen.

Beide Auffassungen brauchen sich nicht notwendig auszuschließen, sondern ergänzen sich gegenseitig, wenn man annimmt, daß der aktive 4–6 wertige thiozonartige Schwefel  $S-S-S$  für das Zustandekommen des dispersen Systems notwendig ist, und die entstehenden Thiozonide, wie in so ausgeprägter Weise das Thiozon selbst, die Fähigkeit besitzen, weiteren Schwefel beliebiger Art, wahrscheinlich aber besonders in der Form  $S_8$  in sich aufzunehmen. Die sich hierbei abspielenden kolloidchemischen Vorgänge bedingen zweifellos auch die hervorragend kolloiden Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe und ihren färbenden Charakter. Nach Friedländer und Mauthner<sup>4)</sup> gehen sehr verschiedene organische Körper nur durch Schwefelaufnahme in Schwefelfarbstoffe über, und man erhält solche, die unzweifelhaft verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Wie ferner von Vidal, Friedländer und in einigen deutschen Reichspatenten ausgeführt wird<sup>5)</sup>, tritt durch eine Brücke von Schwefelatomen eine ganz erhebliche Molekularvergrößerung ein. Diese zeigt sich auch in den Eigenschaften der Farbstoffe, denn während die organischen Ausgangsmaterialien meistens schön kristallisierte Verbindungen sind, lassen sich von den Farbstoffen nur in ganz seltenen Ausnahmefällen einige der weniger schwefelhaltigen Produkte in Kristallform erhalten. In dem Maße aber, in dem sich die Farbstoffe den echten Schwefelfarbstoffen nähern, nimmt das Kristallisationsvermögen ab, und der kolloidale Zustand zu. Damit findet wieder der wohlbekannte Satz eine Bestätigung, daß chemische Komplikationen und Molekularvergrößerungen die kolloidalen Eigenschaften begünstigen.

Gegenseitige Adsorption kolloidaler Körper wird, wie auch Erdmann fand, durch Ähnlichkeit in der Konstitution sehr erleichtert. Eine solche Ähnlichkeit zwischen dem gerade bei der Schmelztemperatur der Farbschmelze nach Erdmann entstehenden höher molekularen Schwefel von ringförmiger Bildung der Atome und den hochgeschwefelten Farbstoffen mit acht oder

mehr Schwefelatomen, wie sie Möhlau und Seyde<sup>6)</sup> annehmen, liegt entschieden vor. Nach übereinstimmender Feststellung aller Verfasser zeigen die Schwefelfarbstoffe überhaupt stets polysulfid-thiozon- oder polythiozonartigen Charakter. Möhlau und Seyde, Schultz und Beyschlag, Holmberg u. a.<sup>7)</sup> haben z. B. die Existenz von Schwefelketten nachgewiesen, die zwei oder mehr Kerne des Farbstoffmoleküls brückenartig verbinden. Derartige Polysulfide kennzeichnet Erdmann genauer als Thiozon- oder Polythiozonverbindungen, und man faßt die Schwefelfarbstoffe geradezu auf als aromatische Abkömmlinge des Wasserstoffper-sulfids  $H-S_8-H$ <sup>8)</sup>, eines nach Erdmann besonders typischen Thiozonids von der Formel



Dieser polysulfid- bzw. thiozonartige Charakter ist jedoch nicht bei allen Schwefelfarbstoffen der gleiche, weil die Schwefelung der organischen Substanzen, wie sie zum Zweck der Herstellung von Schwefelfarbstoffen ausgeführt wird, niemals zu einem Endzustand führt. Der Schwefelungsprozeß wird vielmehr, den jeweils zu stellenden Anforderungen entsprechend, an einem ganz bestimmten Punkte unterbrochen. Dieser liegt bei den Schwarzfarbstoffen sehr viel höher als bei den farbigen Produkten. Lange<sup>9)</sup> gibt z. B. für die aus Indophenol darstellbaren Farbstoffe nach der Höhe der Schwefelung folgende Stufen an:

Immediaireinblau

Farbstoffe D. R. P. 167 012 ff. (alkalisch verkocht)

Farbstoffe aus Polythionsulfosäure D. R. P. 120 560 ff. (sauer verk.)

blaue Polysulfidfarbstoffe

Vidalfarbstoffe (sodalöslich)

schwarze Schwefelfarbstoffe.

Durch die üblichen synthetischen Methoden läßt sich die wirkliche Natur der zugrunde liegenden Farbstoffe nicht mehr erkennen, weil der kolloidale Zustand und die gegenseitige Adsorption von Farbstoff und Schwefel diese so stark verändern, daß an eine genaue Feststellung der Eigenschaften und die scharfe Charakterisierung der eigentlichen Farbstoffe noch nicht gedacht werden konnte. Es sei in dieser Beziehung nur darauf hingewiesen, wie stark der Dispersitätszustand schon die Eigenschaften selbst sehr einfach zusammengesetzter Körper, z. B. des Goldes, verändert. Hierzu kommt noch, daß man es bei den Schwefelfarbstoffen in den meisten Fällen wohl mit Farbstoffgemischen zu tun hat, und selbst bei gleichen Ausgangsmaterialien die Endprodukte je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens, der Menge des Schwefels und Alkalies usw. sehr stark variieren können<sup>10)</sup>. Hieran ist der Grad der Dispersität und der gegenseitigen Adsorption von Farbstoff und Schwefel gleichfalls sehr stark beteiligt. Auch die häufiger zu findende Angabe, daß ein Teil des Schwefels nur locker gebunden sei<sup>11)</sup> oder in einer weiteren, weniger bekannten Bindungsform vorliege<sup>12)</sup>, muß unter diesem Gesichtspunkte betrachtet werden.

Durch Addition an den Schwefel sind nach Ris<sup>13)</sup> die Löslichkeitseigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu erklären, und es kann nach Friedländer<sup>14)</sup> kaum zweifelhaft sein, daß die typische

<sup>1)</sup> H. Wichelhaus, Über Schwefelfarbstoffe. Ber. 43. 2922 [1911].

<sup>2)</sup> H. Erdmann, Über Thiozonide. Liebigs Ann. 302, 134 [1908].

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Leipzig 1916. S. 155.

<sup>4)</sup> P. Friedländer und F. Mauthner, Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe. Z. f. Farben- u. Textilchemie 3, 334 [1904].

<sup>5)</sup> P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Bd. IV [1894–1897] und D. R. P. Nr. 131 758 u. 140 964.

<sup>6)</sup> Möhlau und Seyde. Z. physik. Chem. 54, 274.

<sup>7)</sup> O. Lange, Die Schwefelfarbstoffe. Leipzig 1912. S. 98 ff.

<sup>8)</sup> O. Lange, a. a. O.

<sup>9)</sup> O. Lange, a. a. O.

<sup>10)</sup> P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. 5, S. 416.

<sup>11)</sup> D. R. P. 122 850; Friedländer, a. a. O., Bd. 6, S. 780.

<sup>12)</sup> Friedländer, a. a. O., Bd. 6, S. 615.

<sup>13)</sup> C. Ris, nach O. Lange, Die Schwefelfarbstoffe, S. 75.

<sup>14)</sup> Friedländer, a. a. O., Bd. 7, S. 480.

Löslichkeit durch die Existenz von Polysulfidgruppen bedingt wird. Auf den Löslichkeitseigenschaften beruhen aber die charakteristischen, färberischen Eigentümlichkeiten der Farbstoffe, die gleichfalls von diesem, von Friedländer<sup>15)</sup> als anderweitig gebunden bezeichnetem Schwefel, hervorgerufen werden. In meinem Laboratorium konnte dies bestätigt werden<sup>16)</sup>. Später führte ich aus<sup>17)</sup>, daß es sich in den schwarzen Schwefelfarbstoffen offenbar um eine ganz ähnliche kolloide Lösung oder sehr feine Verteilung des Schwefels in dem eigentlichen organischen Farbkörper handelt, wie sie im Ultramarin, im vulkanisierten Kautschuk und in einigen anderen Körpern vorliegt, und daß diese Lösung oder Verteilung des Schwefels im Farbstoff durch eine sehr labile, thiozon- oder polythiozonartige Bindung an das eigentliche Chromophor erleichtert und unterstützt wird. Daß es sich im Schwefel also nicht um das eigentliche Chromophor selbst, wie Erdmann<sup>18)</sup> annimmt, sondern nur um eine Anlagerung an dieses handelt, wurde nicht nur von mir, sondern auch von anderer Seite<sup>19)</sup> bestätigt und geht besonders auch aus der schon erwähnten Tatsache hervor, daß organische Körper sehr verschiedener Art einfach durch Anlagerung von Schwefel den Charakter von Schwefelfarbstoffen annehmen.

Beigemengten Schwefel, wie ihn Wichelhaus<sup>20)</sup> als wesentlichen, die Konstitutionsbestimmung störenden Bestandteil vermutet, enthalten dagegen die gut gereinigten Schwefelfarbstoffe nicht oder nur als gelegentliche Verunreinigung. Wenn bei der Extraktion der reinen Farbstoffe freier Schwefel abgeschieden werden kann, so handelt es sich größtenteils schon um solchen, der nicht beigemengt, sondern vom Farbstoff in kolloider Form gelöst worden war.

Bei der warmen Extraktion schwarzer Schwefelfarbstoffe mit Schwefelkohlenstoff oder Petroläther wird, besonders bei Farbstoffproben die länger gelagert haben, gleichzeitig auch Schwefelsäure erhalten. So wird man beobachten können, daß das Papier der Extraktionshülle im Soxhlet'schen Apparat oftmals morsch wird, und daß es, wie auch das Extraktionsmittel, nach einiger Zeit sehr sauer reagiert. Nicht unwesentliche Mengen von freier Schwefelsäure lassen sich in beiden leicht feststellen.

Diese Säuremengen können, wie an anderer Stelle eingehend nachgewiesen wurde<sup>21)</sup>, nur zu einem verschwindend geringen Teil von der Oxydation beigemengten Schwefels herrühren, da dieser unter den angegebenen Bedingungen nur in Spuren oxydiert werden kann. Als Ursache dieser Schwefelsäurebildung kommt vielmehr der gleichfalls in kolloidem Zustande befindliche und daher sehr viel mehr zur Schwefelsäurebildung neigende, und der in Form des Thiozonschwefels labil gebundene Schwefel in Betracht. Der letztere ist nach Erdmann vier- oder sechswertig, er wird leicht abgespalten und zu der ebenfalls sechswertigen Schwefel enthaltenden Schwefelsäure oxydiert. Der an Kohlenstoff direkt gebundene Schwefel bleibt dabei unberührt. In den schwarzen Schwefelfarbstoffen liegt zweifellos ein sehr erheblicher Anteil des vorhandenen Gesamtschwefels in der angegebenen höherwertigen labilen Form vor, und dieser ist es, der hauptsächlich zu den in der Färbereiindustrie immer wieder auftretenden Faserschwächungen der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Waren<sup>22)</sup> Anlaß gibt. Auf den Gehalt an diesem sogenannten „schädlichen Schwefel“ beruht die Neigung der schwarzen und vieler braunen Schwefelfarbstoffe zur Bildung von Schwefelsäure durch Luftoxydation<sup>23)</sup>.

Im Verlaufe einer langjährigen, eingehenden Beschäftigung mit diesem Gegenstande, die auf Vorkommnisse in der Färberei zurückzuführen war, hat es sich herausgestellt, daß die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Schwefelanteile so wesentlicher Art sind, daß es nicht möglich erscheint, sie gesondert zu bestimmen. Schon durch indirekte Bestimmungsmethoden oder durch

direkte Titration des durch Luftoxydation zu Schwefelsäure oxydierten Schwefels läßt sich ein Schluß auf die Größe dieses Schwefelanteiles ziehen. Er beträgt etwa 20–25% des Gesamtschwefels. Das früher angegebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung des leicht oxydierbaren Schwefels<sup>24)</sup> sollte zunächst jedoch nur als Unterlage für die Beurteilung der Farbstoffe in der Färberei dienen. Es beschränkte sich daher auf eine nur vergleichsweise Feststellung desjenigen labilen Anteiles, der für die Schädigung der gefärbten Fasern besonders in Betracht kommt.

Die bei dem oben erwähnten Verfahren nach vorsichtiger Entfernung dieses Schwefels hinterbleibenden Farbprodukte enthalten noch 50–75% der früheren Schwefelmengen und unterscheiden sich von den ursprünglichen Farbstoffen hauptsächlich durch abweichende Löslichkeitsverhältnisse. Sehr hoch geschwefelte Schwarzfarbstoffe vermögen allerdings bei erneutem, stärkerem Erhitzen an der Luft noch mehrmals größere oder geringere Mengen von Schwefelsäure abzuscheiden; es gelingt aber nicht ohne weiteres, diese Reaktion so zu Ende zu führen, daß überhaupt keine Neubildung von Schwefelsäure durch den Luftsauerstoff mehr eintreten kann. Unter anders angeordneten geeigneten Versuchsbedingungen müßte es jedoch möglich sein, wenigstens aus einigen Schwefelfarbstoffen Endprodukte zu erhalten, die selbst beim Erwärmen an feuchter Luft keine Schwefelsäure mehr abspalten.

Besondere Versuche zur Entfernung des labil gebundenen und des absorbierten hochdispersen Schwefels zwecks Isolierung der eigentlichen Grundsubstanz der Schwefelfarbstoffe sind bisher noch nicht angestellt worden. Sie könnten auch nur dann geeignet sein, unsere Kenntnisse von der Natur der Schwefelfarbstoffe zu vertiefen, wenn es gleichzeitig gelingt, die stabil als ruhende Pole erscheinenden Kerngebilde der Farbstoffe möglichst unverändert zu erhalten. Eine solche Möglichkeit, jede tiefergreifende Veränderung des eigentlichen Farbkörpers zu vermeiden, bietet sich ausschließlich in den kolloidchemischen Methoden. Unter Anwendung dieser mußte es möglich sein, auf die kolloide Verteilung des Schwefels im Farbstoff so einzuwirken, daß seine Entfernung mit Hilfe von Lösungsmitteln möglich ist.

Diese auf kolloidchemischer Anschauungsweise beruhende Möglichkeit ergibt sich von selbst, wenn man sich den großen Einfluß vergegenwärtigt, den Feuchtigkeit, Wärme und geringe Mengen von Säuren oder Alkalien auf den Dispersionszustand kolloider Körper ausüben. Dann wird es auch verständlich, daß gerade ein sehr ähnlicher Weg, wie er in der Schwefelschmelze zur Entstehung des kolloiden Zustandes führte, unter anderen Versuchsbedingungen und bei anderer Konzentration die Trennung der Komponenten der Adsorptionsverbindung ohne Veränderung des eigentlichen Farbkörpers bewirken kann, wie dies in der Kolloidchemie nicht selten der Fall ist.

Trocknet man z. B. die abfiltrierte Paste des gereinigten Schwefelfarbstoffes im Wassertrockenschranke nach Zusatz eines geringen Überschusses von sehr verdünnter Natronlauge so oft ein, bis die schwach alkalische Reaktion unvermindert bestehen bleibt, also keine Neubildung von Schwefelsäure mehr eintritt; so wird nicht nur der labil gebundene Thiozonschwefel zu Schwefelsäure oxydiert, sondern gleichzeitig koaguliert auch die ganze Menge des adsorbierten Schwefels. Neutralisiert man alsdann das überschüssige Alkali mit einer geringen Menge Säure, so läßt sich der nun freie Schwefel aus der trockenen Farbsäure durch längere Behandlung mit Lösungsmitteln vollständig entfernen.

Eine Arbeitsweise, die bei den untersuchten Farbstoffen stets zum Ziele führte, ist die folgende:

Zur Reinigung werden 30–50 g Handelsfarbstoff ohne Zusatz oder mit der jeweils erforderlichen Mindestmenge chemisch reinen Schwefelnatriums in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung heiß filtriert.

Nach dem Abkühlen wird die mit destilliertem Wasser zu etwa 3 l verdünnte Lösung mit reinem Eisessig bis zur gerade wahrnehmbaren sauren Reaktion versetzt, der Farbstoff absetzen gelassen und dekantiert. Nach etwa sechsmaliger Wiederholung des Dekantierens waren Spuren von Essigsäure oder Neutralsalzen nicht mehr nachweisbar.

Bei dieser Art der Reinigung bieten einige der schwarzen Schwefelfarbstoffe nicht unerhebliche Schwierigkeiten, weil sie in jeder neuen Dekantierflüssigkeit immer stärker quellen und sich schlechter

<sup>15)</sup> Friedländer, a. a. O., Bd. 6, S. 615–616.

<sup>16)</sup> W. Zänker und P. Weyrich, Schädlicher Schwefel als Bestandteil der schwarzen Schwefelfarbstoffe. *Färber-Ztg.* 1916, 131; *Angew. Chem.* 29, II, 390 [1916].

<sup>17)</sup> W. Zänker, Der Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen. *Färber-Ztg.* 1916, 273, 289; *Angew. Chem.* 27, II, 76 [1914].

<sup>18)</sup> H. Erdmann, a. a. O.

<sup>19)</sup> Friedländer und Mauthner, a. a. O.

<sup>20)</sup> H. Wichelhaus, a. a. O.

<sup>21)</sup> W. Zänker und E. Färber, Die Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel. *Färber-Ztg.* 1914, 343, 661; *Angew. Chem.* 27, II, 719 [1914].

<sup>22)</sup> W. Zänker und P. Weyrich, Beurteilung der Haltbarkeit und Lagerfestigkeit von Schwefelschwarzfärbungen. *Färber-Ztg.* 1913, 479; *Angew. Chem.* 27, II, 246 [1914].

<sup>23)</sup> W. Zänker und K. Schnabel, Bestimmung des schwefelsäurebildenden Schwefels in Handelsfarbstoffen. *Färber-Ztg.* 1918, 26; *Angew. Chem.* 31, II, 227 [1918].

absetzen. Mit der Entfernung der Essigsäure gehen außerdem bei den meisten Farbstoffen immer größere Mengen des Niederschlages in Lösung. Die überstehende Flüssigkeit ist zuletzt dunkel gefärbt und setzt auf Zusatz von Essigsäure wieder etwas Farbstoff ab. Wenn man dagegen bei jedesmaligem Dekantieren mit Essigsäure gerade ansäuert, setzt sich der Niederschlag weit besser ab, und die überstehende Flüssigkeit bleibt bis zuletzt ganz ungefärbt. Die hierbei im Farbstoff zurückbleibende geringe Spur von Essigsäure verflüchtigt sich bei späterem Trocknen. Trotzdem ist von einem erneuten Zusatz von Essigsäure zu den letzten Waschwässern abzuraten, wenn es sich darum handelt, die Menge der beim Trocknungsprozeß durch Luftoxydation gebildeten freien Schwefelsäure durch Titration zu bestimmen.

Im ganzen hängt der Erfolg dieses Reinigungsverfahrens weniger von den chemischen Maßnahmen ab, als davon, ob es gelingt, das Gel des Farbstoffes in eine geeignete, leicht filtrierbare Form zu bringen. Bei den verschiedenen Farbstoffen müssen die rein äußerlichen Bedingungen, unter denen das beste Reinigungsergebnis erhalten wird, besonders ausprobiert werden. Zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit bei den ersten Waschwässern durch Ausscheidung von Schwefel milchig und gelblich gefärbt sein kann. Das Dekantieren muß dann rasch vorgenommen werden, damit sich kein suspendierter Schwefel absetzen kann. Beim zweiten Dekantieren bleibt die Flüssigkeit meist schon vollständig klar.

Der gereinigte Farbstoff wird abfiltriert und bei 100° getrocknet oder, wenn sein Volumen nicht zu groß ist, sofort in eine Reibschale gegeben und unter häufigem Trocknen, Wiederaufeuchten und Zerreiben mit so viel  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge in Anteilen von nur einigen Kubikzentimetern versetzt, bis eine Probe des trockenen Farbstoffes, auf blaues Lackmuspapier gebracht und mit einem Tropfen Wasser genetzt, nach dem Abspülen des Papiers keinen roten Fleck mehr hinterläßt. Diese Reaktion muß dieselbe bleiben, auch wenn der Farbstoff noch mehrmals getrocknet, angefeuchtet und wieder getrocknet wird. Der Farbstoff soll aber auch gegen rotes Lackmuspapier noch nicht ausgesprochen alkalisch reagieren. Man bedient sich zu diesen Prüfungen zweckmäßig nicht des gewöhnlichen Lackmuspapiers auf Flichpapier, sondern eines solchen, bei dem der Farbstoff auf Schreibpapier fixiert worden ist. Noch besser gelingt die Feststellung einer etwa vorhandenen, sehr schwach sauren oder alkalischen Reaktion, wenn man die Farbstoffprobe auf ein mit feuchtem Filtrierpapier eben genetztes Platinblech bringt und mit Lackmuspapier unter der Presse abquetscht, wie ich es früher gemeinsam mit K. Schnabel<sup>24)</sup> eingehend beschrieben haben.

Bei Farbstoffen, die sehr viel freie Schwefelsäure abspalten, kann man im Anfang etwas mehr Natronlauge zusetzen und höher erhitzen, als es im Wassertrockenschranke möglich ist. Zur Vermeidung etwaiger Zersetzung des Farbstoffes und des Sublimierens von freiem Schwefel soll jedoch die Temperatur von 120–130° keinesfalls überschritten werden. Es darf namentlich bei höherer Temperatur kein merklicher Überschuß von Alkali vorhanden sein, weil dieser zur Bildung von Schwefelalkali Anlaß geben würde.

Bei genauem Arbeiten läßt sich aus der Menge der verbrauchten normalen Natronlauge die Menge der durch Luftoxydation aus dem Farbstoff abgeschiedenen freien Schwefelsäure leicht feststellen. Bequemer ist es, diese Bestimmung in der an schon zitierter Stelle angegebenen Weise durch Titration unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator auszuführen.

Da einige der Schwefelfarbstoffe starke Neigung haben, beim Erhitzen mit Natronlauge in die entsprechenden Natronsalze überzugehen und dann den Schwefel nicht mehr so leicht abgeben, scheidet man sie daraus zunächst durch Zusatz von Säure wieder ab. Am besten geschieht dies durch Anfeuchten mit sehr verdünnter Essigsäure und Verjagen eines etwaigen Säureüberschusses, denn aus alkalisch reagierenden Salzen kann bei der Extraktion manchmal überhaupt kein Schwefel erhalten werden.

Die mit Wasser gut ausgewaschene und getrocknete reine Farbstoffe enthält nun den freien Schwefel in einer viel weniger hochdispersen Form und kann in beliebiger Weise davon befreit werden, wobei man sich der Eigenart des gerade vorliegenden Farbstoffes möglichst anpaßt und danach etwas verschiedene Verfahren kann. Der Farbstoff kann z. B. zunächst mit Alkohol vorextrahiert werden, um die organischen Verunreinigungen zu entfernen. Dann wird

5–10 Tage lang im Soxhlet'schen Apparat mit reinem Aceton extrahiert, wobei der freie Schwefel in reiner Form in das Extraktionsmittel übergeht. Er kristallisiert daraus meist schon während der Extraktion in schönen reingelben Nadeln. Manchmal ist es zweckmäßiger, den Farbstoff mit Schwefelkohlenstoff zu extrahieren.

Ob der Schwefel durch das Extraktionsmittel mehr oder weniger vollständig regeneriert werden kann, scheint weniger von diesem, als von der ganzen Arbeitsweise und von dem davon abhängigen Dispersionszustand des mit verdünnter Lauge und Säure behandelten Farbstoffes abzuhängen. Ebenso ist auch der Zeitpunkt, der Erreichung des Maximums der Oxydation beim Trocknen des Farbstoffes bei allen Farbstoffen verschieden. Ein ungefähres Bild der Beendigung der Oxydation und einer guten Vorbereitung des Farbstoffes für die Extraktion gibt das mehr kristalline oder poröse Aussehen der verarbeiteten Farbstoffsubstanz gegenüber den amorphen Massen der noch nicht mit Lauge erhitzten Farbstoffe.

Zur Entfernung des Acetons oder Schwefelkohlenstoffes wird der Farbstoff noch kurze Zeit mit Alkohol oder Petroläther nachextrahiert und nach dem Trocknen zwecks vollständiger Entfernung der entstandenen anorganischen Salze noch mehrmals mit Wasser ausgelaut. Einige Farbstoffe erwiesen sich bei dieser Behandlung als so leicht löslich, daß eine Trennung von den Salzen unmöglich war, da aller Farbstoff in Lösung ging. In anderen Fällen entstanden selbst bei Verwendung von kaltem Wasser erhebliche Verluste; während wieder andere Farbstoffe in Wasser vollständig unlösliche Farbkörper ergeben. Das Verhalten der so hergestellten Grundkörper der schwarzen Schwefelfarbstoffe gegenüber Wasser ist also ein außerordentlich verschiedenes.

Der getrocknete und gewaschene Farbstoff soll, mit Lackmuspapier in der oben angegebenen Weise geprüft, fast neutral reagieren. Bei ausgesprochen saurer Reaktion, namentlich wenn sie bei wiederholtem Anfeuchten und wieder Antrocknen noch zunimmt, muß von neuem mit Natronlauge behandelt und wieder extrahiert werden.

Die Menge des aus den verschiedenen Schwarzfarbstoffen des Handels nach der Oxydation des höherwertigen Schwefels zu Schwefelsäure erhaltenen Schwefels betrug etwa 0,8 bis 3%, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Farbstoffe noch nicht in dem gewünschten ganz reinen Zustande erhalten werden konnten. Sie wiesen noch einen Aschegehalt von 0,1–0,8% auf, der hauptsächlich aus Eisenoxyd neben geringeren Mengen von löslichen Salzen bestand. Die letzteren werden augenscheinlich vom Farbstoff sehr energisch festgehalten.

Die äußeren physikalischen Eigenschaften der zu den Versuchen benutzten Schwefelfarbstoffe werden, wie schon kurz angedeutet, durch die Behandlung mit Natronlauge in ganz auffällender Weise verändert. Die frischen Farbstoffe bildeten nach der Reinigung äußerst voluminöse Niederschläge, die beim Filtrieren eine ausgesprochen gallertartige Form annehmen. Der Wassergehalt dieser Gallerten ist ein ungewöhnlich hoher; das Quellungsvermögen vieler der reinen Schwefelfarbstoffe übertrifft selbst das der Gelatine. Beim Trocknen verlieren die Farbstoffgallerten sehr stark an Volumen und bilden zuletzt harte, sehr spröde Massen, die sich wie reversible Kolloide verhalten und beim Verreiben mit Wasser, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, sehr bald wieder in den gallertartigen Zustand übergehen. Sie verlieren bei häufigem Anfeuchten unter neuem Zusatz stets sehr geringer Mengen von Natronlauge ihr Quellungsvermögen immer mehr und bilden nach dem Eintrocknen nicht mehr die ursprünglichen harten, schwer zerreiblichen Brocken mit muscheligen Bruch, sondern allmählich ein lockeres, leicht zerreibliches, poröses oder fast kristallinisches Pulver, das nun den offenbar sehr viel weniger dispersen freien Schwefel sehr leicht abgibt.

In den Löslichkeitseigenschaften gegenüber Wasser zeigten die extrahierten Farbstoffe die schon erwähnten großen Unterschiede. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Toluol usw. erwiesen sie sich ohne Ausnahme als ganz unlöslich. Von Schwefelnatrium oder alkalischer Hydrosulfidlösung werden sie in der Regel noch leichter aufgenommen, als die ursprünglichen Farbstoffe. Die Löslicheigenschaften der Lösungen erwiesen sich jedoch die gegenüber als bedeutend schlechtere.

Gerade diese Beobachtung bildet einen vorzüglichen Beweis für die Wichtigkeit des kolloiden Zustandes für den Färbeprozess, der seinerseits wieder in einem vollständigen Abhängigkeitsverhältnis von der kolloiden Verteilung des Schwefels im Farbkörper und von dem dadurch bedingten Quellungsvermögen steht. Die Größe und das Gefüge der im Farbbade befindlichen kolloiden Farbstoffpartikel

<sup>24)</sup> W. Zänker und K. Schnabel, Über den Nachweis von freier Schwefelsäure. *Färber-Ztg.* 1913, 260, 280; *Angew. Chem.* 27, II, 31 [1914].

muß, wie ich schon an anderer Stelle näher ausführte<sup>25)</sup>, von ganz bestimmter Art sein, wenn der Farbstoff von der gleichfalls kolloiden Textilfaser aufgenommen werden soll. Die Reduktion gewisser Schwefelfarbstoffe zu Leukoverbindungen spielt hierbei nur eine sekundäre Rolle, sie ist nur insofern wichtig, als sie den Übergang in die geeignete kolloide Form begünstigt. Die Schwefelfarbstoffe sind ihrer ganzen Natur nach wirkliche direktfärbende Farbstoffe, und die bisherige vielfach vorherrschende Ansicht, daß die Fixierung auf diesem Reduktionsvorgang beruhe, wird durch die Auffassung von dem kolloiden Zustande erschüttert. Sie wird besonders auch dadurch hinfällig, daß eine Anzahl von Schwefelfarbstoffen überhaupt keine Leukoverbindungen bildet, direkt schwarz auf die Faser zieht und in der Lösung durch den Luftauerstoff nicht verändert wird<sup>26)</sup>, ohne sich deshalb in bezug auf die Färbeweise oder die Echtheit anders zu verhalten, als die reduzierbaren Schwefelfarbstoffe. Aber gerade die schwefelärmeren Blaufarbstoffe müssen Leukofarbstoffe bilden, um überhaupt gefärbt werden zu können, weil hier der Schwefelgehalt nicht ausreicht, um den Übergang in die zur Aufnahme durch die Faser erforderliche kolloide Form zu bewirken. Die aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellten Schwarzfarbstoffe besitzen dagegen diese Eigenschaft ohne weiteres und damit auch die bekannte erheblich größere Affinität zur Faser.

Der Aufbau des kolloiden Gefüges ist zweifellos das Wichtigste bei der Herstellung der Schwefelfarbstoffe, denn durch die günstige Beeinflussung der Löslichkeitseigenschaften verleiht es ihnen erst die erforderliche Affinität zur Faser. Der Eintritt von Schwefel in das Molekül eines irgend einer Farbstoffklasse angehörenden Körpers vermag, durchaus entsprechend der von Friedländer ausgesprochenen Ansicht<sup>27)</sup>, nur auf die Löslichkeitsverhältnisse einen Einfluß auszuüben. Selbst indifferente Körper beteiligen sich an dem Aufbau der inneren physikalischen Strukturverhältnisse der hochgeschwefelten Schwefelfarbstoffe, welche die wertvollen kolloiden Löslichkeitseigenschaften zur Folge haben, denn nichts anderes hat z. B. der Zusatz von Benzidin zur Schwefelschmelze<sup>28)</sup> zum Zwecke.

Die Abspaltung überschüssigen Persulfid- oder Polythiozonschwefels unter Schwefelwasserstoffentwicklung in saurer Lösung vermag, wie ich schon früher angab<sup>29)</sup>, an diesen Verhältnissen noch nichts zu ändern. So wies auch Ris<sup>30)</sup> nach, daß die Farbstoffe, ohne Aussehen und Eigenschaften zu verändern, um zwei Schwefelatome ärmer werden können. Möhlau<sup>31)</sup> gelang es, umgekehrt den Schwefelgehalt erheblich zu erhöhen, gleichfalls ohne die färbereischen Eigenschaften zu verändern. Dies wird verständlich, wenn man sich daran erinnert, daß die Schwefelketten oder -Ringe, wie gleichfalls Möhlau nachwies, bis zu acht Schwefelatomen enthalten können.

Durch Oxydation der vier- oder sechswertigen Thiozonschwefelatome und die dadurch mögliche Entfernung des kolloidgelösten Schwefels wird dagegen die innere physikalische Struktur der Farbstoffe und damit die kolloide Grundlage des Gefüges, der die Farbstofflösungen zum Färben befähigte, vollständig zerstört. Es hinterbleiben farbtechnisch viel weniger wertvolle Produkte, denen namentlich die für den Färbeprozess so wichtige Affinität zur Textilfaser fehlt. Die eigentlichen chromophoren Gruppen der Farbstoffe werden bei allen diesen Reaktionen nicht berührt, denn die Körper behalten genau denselben Farbstoffcharakter bei, den sie vorher besaßen. Wo allerdings die Grenze zwischen der Abspaltung von lose gebundenem Polysulfidischwefel und dem physikalischen Vorgang einer Ausscheidung des dispers gelösten Schwefels liegt, dürfte sich genau kaum feststellen lassen. Beide Vorgänge gehen unmerklich ineinander über, und ich neige auf Grund gelegentlicher Beobachtungen zu der Ansicht, daß aller polysulfidische Schwefel, soweit er nicht als Thiozonschwefel fest gebunden ist, selbst in den einfachen Alkalipolysulfiden, als dispers gelöst angesehen werden kann.

Bei der Temperatur des Wassertrockenschranks und bei der Anwendung eines stets nur ganz minimalen Überschusses von Natronlauge kann eine tiefgreifende chemische Veränderung des

eigentlichen Farbkörpers der Schwefelfarbstoffe nicht eintreten, um so weniger, als diese Bedingungen denjenigen beim Aufbau der Farbstoffe in der Schwefelschmelze sehr ähnlich, nur sehr viel milder sind. Die Lauge muß zur Neutralisation der beim Erhitzen nach und nach entstehenden freien Schwefelsäure zugesetzt werden, und es ist nicht anzunehmen, daß die minimalen Mengen von freier Säure oder Lauge, die auch bei vorsichtigstem Arbeiten zeitweise vorhanden sein können, die sehr echten Farbstoffe irgendwie chemisch verändern. Es tritt vielmehr lediglich ein Koagulationsprozeß ein, durch den die Dispersität des im Farbstoff gelösten Schwefels schließlich so weit verringert wird, daß die Entfernung des Koagulums durch Extraktion durchführbar ist. Die im übrigen so außerordentlich geringen Veränderungen der erhaltenen Farbkörper gegenüber den ursprünglichen Farbstoffen und die anscheinend gleichmäßige Zusammensetzung derselben beweisen, daß tatsächlich nichts anderes der Fall sein kann.

Besonders bemerkenswert ist gerade diese gleichmäßige Zusammensetzung, weil sie geeignet ist, darzutun, daß hier erst die eigentlichen Grundsubstanzen der Schwefelfarbstoffe vorliegen, d. h. chemische Individuen von Thiazol-, Thiazin- oder Disulfidcharakter, die von Schwefelbestandteilen vollkommen frei sind und nur noch den eigentlichen Konstitutionsschwefel enthalten. Wie an bereits zitierter Stelle schon ausgeführt wurde, hat die Nichtbeachtung dieser kolloiden Verhältnisse und besonders des Umstandes, daß eine Entfernung des dispersen und des lose gebundenen, nicht adsorbierten Schwefels, besonders in den hochgeschwefelten Produkten unbedingt erforderlich ist, ehe man weitere Untersuchungen anstellt, zweifellos dazu beigetragen, daß man über die Konstitution dieser Farbstoffe noch nicht besser informiert ist.

Wenn sich nun auch, infolge der Verschiedenheit der gerade vorliegenden Schwefelverbindungen und vielleicht nur zufälliger Komplikationen der Adsorptionsverhältnisse, bei weitem nicht alle Handelsfarbstoffe gleich gut zu einer Entfernung des kolloiden Schwefels eignen, so erweist sich doch der von Wichelhaus gemachte Vorschlag, passende Schwefelverbindungen einfacher Art im Laboratorium herzustellen, nicht mehr als der einzige gangbare Weg. Im Laboratorium lassen sich in kolloidchemischer Beziehung maßgebende synthetische Versuche mit der Schwefelschmelze schlecht ausführen. Hierzu eignet sich vielmehr stets am besten der Großbetrieb. Schon wegen der besseren Regulierung des Backprozesses, der Branddauer und Abkühlungsverhältnisse lassen sich Vorbedingungen für exakte Resultate schaffen, die beim Versuche im Laboratorium nicht erreicht werden können. Dies ist gleichfalls einer der wesentlichen Gründe, weshalb die Forschung auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe so langsam vorwärts kommt. Man hat zu berücksichtigen, daß es unter anscheinend gleichen Bedingungen normale und anormale Schmelzen geben kann. Dabei können nicht nur die entstehenden Grundkörper anders ausfallen, sondern es werden vor allem auch Verschiebungen in der bei der Lösung des Farbstoffes erstrebten Dispersion eintreten, wodurch Schwefel und Farbstoff Adsorptionsverbindungen abnormaler, zum Färben weniger geeigneter Art bilden können. Aber nur bei den normalen Schmelzen, die im Großbetriebe gleichmäßig durchgeführt und genau zum richtigen Zeitpunkt unterbrochen werden, kann die Dispersität des Schwefels stets dieselbe sein. Dann erst werden genau die gewünschten Körper entstehen, von deren richtiger Zusammensetzung und Gefüge die kolloiden Eigenschaften und die dadurch bedingten Färbereigenschaften abhängen. Gleiche Handelsfarbstoffe, die zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Färbereibetrieben entnommen waren, ergaben im großen und ganzen eine recht gute Übereinstimmung in ihrem Gehalt an leicht oxydierbarem dispersem und Konstitutionschwefel, was beweist, daß die Arbeitsweise der in Betracht kommenden Fabriken eine sehr exakte und gleichmäßige ist. Durch noch genaueres Studium der kolloiden Verhältnisse und geeignete Versuche würde es gut möglich sein, allmählich Farbstoffe zu schaffen, deren technische Eigenschaften die erreichbar besten wären.

Viel gebundenen Schwefel enthaltende Farbstoffe vermögen anscheinend viel Schwefel zu adsorbieren. Wenn diese Beobachtung nun auch noch an einer größeren Anzahl von Handelsfarbstoffen bestätigt werden müßte, so ist sie doch jetzt schon sehr geeignet, darauf hinzuweisen, daß der Schwefel, wenigstens in den hochgeschwefelten Farbstoffen in thiozonartiger Bindung vorliegt, und gerade diese Bindung diejenige Molekularvergrößerung bewirkt, die den kolloiden Zustand herbeiführt. In dieser Verbindungsform ist der Schwefel, wie die Arbeiten von Erdmann bestätigen, ganz besonders befähigt, sich mit weiterem Schwefel zu einem untrennbaren Gemisch zu vereinigen.

<sup>25)</sup> W. Zänker, Das Abbrechen bei Wiederbenutzung alter Farbflotten. *Färber-Ztg.* 1917, 207; *Angew. Chem.* 31, II, 136 [1918].

<sup>26)</sup> D. R. P. 169 856.

<sup>27)</sup> Nach O. Lange, a. a. O., S. 94.

<sup>28)</sup> D. R. P. Nr. 78 162, 79 206, 79 207. Nach O. Lange, a. a. O., S. 74.

<sup>29)</sup> W. Zänker, Der Schwefel beim Färben von Schwefelfarbstoffen. *Färber-Ztg.* 1916, 273.

<sup>30)</sup> Nach O. Lange, a. a. O., S. 76.

<sup>31)</sup> Ebenda, S. 97, 98.

Die beständigste Form der Schwefelfarbstoffe ist nach O. Lange<sup>22)</sup> die Disulfidform. Niemals könnte aber aller im Farbstoff vorhandene Schwefel in einer derartig beständigen, chemisch stabil gebundenen Form Bestandteil des Farbstoffmoleküls sein. An das Disulfid des Grundfarbstoffes hat sich, bei der ebenfalls nach Erdmann besonders geeigneten Temperatur der Farbstoffschmelze, weiterer Schwefel in der als thiozonartig zu bezeichnenden Polysulfidform angelagert. Welche sulfidischen Grundsubstanzen vorher entstehen werden, hängt selbstverständlich in der Hauptsache von der Art des verwendeten organischen Ausgangsmaterials ab. Mit der Menge des eintretenden Schwefels tritt eine entsprechende Molekularvergrößerung durch Zusammentreten mehrerer, vielleicht vorher schon durch einfache oder Thiozon-schwefelbrücken vereinigter Kerne zu Doppelmolekülen oder Micellen ein. Hierdurch werden nicht nur die kolloiden Eigenschaften der Farbkörper selbst, sondern auch ihre Aufnahmefähigkeit für kolloiden Schwefel hervorgerufen. Als Bestandteil der Micelle vermag nicht nur der gewöhnliche Schwefel, sondern wahrscheinlich auch weiterer Thiozon-schwefel einzutreten. Der letztere absorbiert micellenbildend den ersteren. Diese Adsorption und Micellenbildung ist eine so feste, daß man das entstandene reversible Kolloid, den Farbstoff, auflösen, fallen und auf diese Weise reinigen kann, ohne das durch die Adsorptionsverhältnisse bedingte Gefüge zu stören. Die chemische Ähnlichkeit, auf die Erdmann eine derartige gegenseitige Adsorption, z. B. des Kautschuks mit Schwefel zurückführt, besteht zweifellos zwischen erhitztem Schwefel und den entstandenen Thiozoniden in noch viel höherem Maße. Bei den entschweiften Farbstoffen scheint allerdings diese Ähnlichkeit nicht mehr zu bestehen, denn es gelang trotz vieler Bemühungen nicht, diese von neuem zu schwefeln und so wieder in gut brauchbare Farbstoffe zurückzuverwandeln. Ebenso ist es nicht möglich, in der Schwefelschmelze Thiozinfarbstoffe zu erhalten, die gleich gute Färbeeigenschaften aufweisen, wie z. B. die in den Schwefelfarbstoffen vorliegenden Thiazinderivate. Die Ursache liegt in beiden Fällen nur in der größeren oder geringeren Möglichkeit, Micellen in dem zum Färben geeigneten Gefüge hervorzubringen.

Bei vorsichtigem Erhitzen derartig entstandener Farbstoffe mit sehr wenig Natronlauge an der Luft verläuft der Vorgang umgekehrt, und es tritt unter Koagulation des Schwefels eine Entmischung ein, nachdem der nach Erdmann vier- oder sechswertige Thiozon-schwefel zunächst in Form der ebenfalls sechswertigen Schwefel enthaltenden Schwefelsäure abgespalten worden war. Das Gefüge zwischen Farbstoff und Schwefel wird aufgehoben, und letzterer koaguliert so weit, daß seine Entfernung durch Lösungsmittel möglich ist.

Jedenfalls haben die von den verschiedensten Seiten für die Schwefelfarbstoffe aufgestellten Konstitutionsformeln für die hochgeschweiften Produkte eine geringere Wahrscheinlichkeit für sich, solange man die wichtige Rolle nicht berücksichtigt, die der kolloide und der Thiozon-schwefel in bezug auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Farbstoffe spielt. Ohne diese Berücksichtigung ist eine genaue Feststellung der Konstitution nicht möglich, denn es ist, wie auch Lange bestätigt, verfehlt, auf die Identität zweier Schwefelfarbstoffe schließen zu wollen, selbst wenn ihnen unzweifelhaft derselbe Atonikkomplex zugrunde liegt. Es gibt unter den schwarzen Schwefelfarbstoffen verschiedener Herkunft wenig ganz gleichartige Produkte, und wenn die Eigenschaften genauer nachgeprüft würden, so würde man wohl kaum zwei völlig gleich lösliche und gleich färbende Produkte finden. Geringfügige Differenzen in der Herstellungsweise verursachen bedeutende Unterschiede im Schwefelgehalt und damit in der Löslichkeit, Färbbarkeit usw. Aus dem Schwefelgehalt erklären sich die zahlreichen Abarten eines und desselben Schwarz, denn die Schwierigkeiten der Konstitutionsfragen auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe liegen vor allem in der Vielseitigkeit, mit der Schwefel in Verbindung zu treten vermag. Die von den verschiedensten Verfassern ausgeführten Versuche, durch Einführung schwefelhaltiger Reste und auf anderem rein chemischen Wege zu den Schwefelfarbstoffen zu gelangen, mußten ohne Erfolg bleiben, weil bei den angewandten Arbeitsbedingungen der gleichzeitige Verlauf der unbedingt erforderlichen kolloiden Reaktionen vollständig ausgeschlossen war. Darum ist auch die Zahl der Konstitutionsarbeiten über Schwefelfarbstoffe in den letzten Jahren eine so verschwindend geringe geworden. Alle Spekulationen über Vorgänge, die zur Bildung von Schwefelfarbstoffen führen, und über die Konstitution derselben sind nach Friedländer<sup>23)</sup> so lange

von problematischem Wert, als es nicht gelingt, diese Farbstoffe in zweifellos reinem Zustande darzustellen und so eine sichere analytische Basis zu gewinnen. Dies aber war besonders bei den hochgeschweiften Farbstoffen bisher ganz unmöglich.

Wenn nun auch die nach vorliegendem erhaltenen Grundkörper der Schwefelfarbstoffe bis heute noch nicht genügend rein erhalten werden konnten, um eine neue Bearbeitung der Konstitutionsfragen zu ermöglichen, so liegt doch Grund vor zu der Annahme, daß sich in den kolloidchemischen Methoden der Weg bietet, die Farbstoffe in solcher Reinheit zu erhalten, daß nicht nur Schwefel, sondern auch Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den vom dispersen und thiozonartigen Schwefel befreiten Grundkörpern der Farbstoffe ebenso leicht und genau bestimmen lassen, wie dies bei anderen organischen Verbindungen der Fall ist. [A. 184.]

## Über die im Scherben einer Zinkmuffel sich bildenden Farbstoffe und deren Umwandlung durch die Muffel- und Ofengase.

Von Dr. O. MÜHLHAUSER.

(Eingeg. 6./11. 1918.)

Die Tatsache, daß Gase durch die Poren<sup>1)</sup> eines irdenen Diaphragmas hindurch diffundieren, ist schon lange bekannt. Auch weiß man, daß enge Spalten<sup>2)</sup> sich Gasen gegenüber ebenso verhalten. Es ist also verständlich, daß neue Muffeln, deren Wände porös und, wie es meist der Fall ist, von feinen Rissen durchsetzt sind, beim Abtreiben der Beschickung, je nach den Umständen, nach dieser wie jener Seite der Wand, Gase durchlassen und auch den gegenseitigen Austausch von solchen gestatten. Auffällig ist dagegen, daß die hier in Frage kommenden Gase und Dämpfe auch die glühenden Wände älterer Gefäße, trotz der sie beiderseits umhüllenden, sich im Erweichungszustande befindlichen Silicathäute (Glasuren und Schlackenschicht) zu durchdringen imstande sind. Wenn wir nun von denjenigen Fällen absehen, bei welchen die einen Riß überdeckende Haut von den unter Druck befindlichen Gasen einfach an der betreffenden Stelle emporgehoben und durchbrochen wird, so bleibt für die Tatsache, daß Gase und Dämpfe ihren Weg durch den Scherben, trotz der ihn umschließenden Glasuren und Schlackenhaut, hindurch finden, nur noch die Erklärung übrig, daß diese durch die engen Fugen, welche die eine solche Haut zusammen setzenden Molekülaggregate freilassen, hindurchschlüpfen, um von einer Seite der Muffelwand auf die andere zu gelangen. Daß die Feuergase in der Tat zunächst durch die Glasuren diffundieren dann den Scherben durchströmen und schließlich auf gleiche Weise auch noch die Schlackenschicht durchdringen, und daß auch die Reduktionsgase der Schlackenhaut gegenüber sich ähnlich verhalten, muß man aus einer Reihe von Erscheinungen ableiten, die sich auf die Wechselwirkung zwischen den Gasen und den im Scherben und in der Glasuren enthaltenen Farbstoffen beziehen. Ehe wir aber auf die Veränderungen näher eingehen, welche der Scherben unter dem Einfluß der verschiedenartig zusammengesetzten Flammen bzw. Gasmischungen erfährt, sei zunächst hervorgehoben, auf welche Ursachen der Wechsel im Charakter der Gasarten zurückzuführen ist.

Während des Abtreibens der aus geröstetem Erz und Cinder bestehenden Beschickung ist man bestrebt, dem Zinkofen einen möglichst konstant fließenden Strom von gutem Heizgas zuzuführen und diesen gleichmäßig mit Luft zu verbrennen, jedoch so, daß schließlich doch noch ein kleiner Teil des Heizgases unverbrannt entweicht. Dieses Ziel läßt sich nicht immer vollkommen erreichen, weil infolge der Eigenart der Konstruktion des Zinkofens<sup>3)</sup> die Mischung von Gas und Luft nicht in der angestrebten Weise ausgeführt werden kann, oder weil der Feuermann nicht mit der nötigen Sorgfalt die Luftzufuhr regelt, die Generatoren durchbrennen läßt und was dergleichen Dinge mehr sind, so daß die Verbrennungskammer mit Flammen erfüllt ist, die einen voneinander abweichenden Charakter haben. Dann tritt der Fall ein, daß in einem Teil des Ofens reduzierende neben oxydierenden Flammen ihren Einfluß auf die Muffel ausüben,

<sup>1)</sup> Priestley, Observations on different kinds of air Bd. 2, S. 414; Poggend. Ann. 28, 331; Roscoe und Schorlemmers Lehrbuch der Chemie 1, 76 [1877].

<sup>2)</sup> Döbereiner, Ann. Chim. Phys., 24, 332.

<sup>3)</sup> Es handelt sich hier um Beobachtungen, die an einem schlesischen Zinkofen gemacht wurden.

<sup>22)</sup> O. Lange, a. a. O., S. 99.

<sup>23)</sup> Friedländer, a. a. O., Bd. VI, S. 613.