

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 Doppel-molekülen 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.

während im übrigen Teil des Ofens die Flamme eine homogene Zusammensetzung haben mag.

Die Farbe der Glasur einer Muffel ist im hinteren Teile des Ofens, wo die Gase sich bereits gemischt haben, unter Umständen einheitlich, z. B. ganz schwarz, grau, grün, braun. An anderen Stellen ist sie auch mehrfarbig, ein Teil der Oberfläche ist z. B. grau, ein anderer grün, wieder ein anderer vielleicht braun gefärbt.

Ähnlich verhält es sich mit der Farbe des unter der Glasur liegenden Scherbens. Letzterer ist bei einer Muffel oft völlig blau, grau, grün oder braun. Meist besitzt aber das Gefäß mehrere farbige Zonen, die aneinander grenzen oder schichtenartig übereinander angeordnet sind, so daß der Scherben auf der Bruchfläche bunt erscheint. So beobachtet man z. B. an einer und derselben Muffel sehr häufig eine blaue neben einer grünen Zone, eine graue neben einer braunen oder eine grüne neben einer braunen, und oft liegt eine grüne Schicht über einer blauen und über jener noch eine braune.

Was die Lage dieser farbigen Zonen anbelangt, so scheint sie auf den ersten Blick regellos zu sein, so daß z. B. der obere Teil einer Muffel irgend eine der erwähnten Farben besitzen kann, während die Seiten und der Boden wieder andere Farben angenommen haben mögen. Welche Farbe der Scherben an dieser oder jener Stelle der Muffel aber auch haben mag, in der Regel kann man in der darüber liegenden Glasur die Einflüsse wieder erkennen, denen er seine Farbe verdankt. So wird z. B. die Oberfläche der Muffel durch eine reduzierend wirkende Flamme grün, durch eine oxydierend wirkende braun gefärbt, und bei näherer Untersuchung der Bruchfläche der Gefäßwand wird man gewahr, daß der unterhalb der Glasur liegende Scherben, einschließlich der darin enthaltenen eisenschüssigen Schmelzflüsse, aus derselben Ursache eine chemische Veränderung ähnlicher Art erlitten hat, so daß man zur Annahme gedrängt wird, daß die Ofengase ihren Weg durch die Glasur hindurch in den Scherben nehmen.

Die Ursache der Färbung des Scherbens sind gewisse im Bindeton enthaltene Stoffe. Da diese je nach der Zusammensetzung der Flamme mehr oder weniger rasch in Pigmente verschiedener Art übergeführt werden, so kann man aus dem Farbumschlag auf den Charakter der Flamme schließen, d. h. auf die Gegenwart oder Abwesenheit bestimmter Stoffe im glühenden Gasstrom.

Ganz Ähnliches wie von der Ofenflamme gilt auch von den Muffelgasen, den gas- und dämpfförmigen Reaktionsprodukten, die sich im Innern der Muffel bilden und, wie wir später sehen werden, in beschränkterem Maße auch von der atmosphärischen Luft, die am Ende der Destillationsperiode und namentlich während des Ausräumens der Asche, Gelegenheit zum Eindringen in den Scherben findet. Jedes der drei erwähnten Gasgemische ist offenbar imstande, die halb weiche, die Muffel innen und außen umkleidende Schlackenhaut zu durchdringen und die im Scherben vorhandenen Farbkörper in spezifischer Weise zu beeinflussen. Da nun eine bestimmte Gas- oder Dampfart auch eine für sie charakteristische Farbe erzeugt, so kann man schon zunächst an der Färbung der Glasur und weiterhin an derjenigen des Scherbens die Natur des Gases erkennen, welches den in Frage kommenden Farbeffekt hervorgerufen hat. Aus der Anordnung der verschiedenen Farben kann man ersehen, ob es sich um eine regelmäßig wiederkehrende oder um eine mehr zufällige, infolge besonderer Umstände eingetretene Erscheinung handelt. Die Größe der einzelnen farbigen Zonen gibt Aufschluß über den Umfang der jeweils in Betracht kommenden Teilflamme, welche auf den Muffelkörper eingewirkt hat, die Art der Farbe klärt uns über die qualitative und quantitative Zusammensetzung oder über den Charakter der Flamme auf, ferner auch darüber, wie weit der Abtrieb der Beschickung zur Zeit des Muffelreißen fortgeschritten war, und welchen Einfluß außer der Ofenflamme die im Innern der Muffel sich stetig entwickelnden, die Gefäßwand durchdringenden Gase dabei ausüben. Die übereinander angeordneten farbigen Schichten lassen einen Schluß ziehen, in welcher Reihenfolge die in chemischer Hinsicht so verschiedenartig sich verhaltenden Flammen nacheinander eingewirkt haben, die Mächtigkeit der Schicht läßt auf die Dauer der Einwirkung der einzelnen aufeinanderfolgenden Flammen und Gasarten schließen, die Verschiedenheit der Farbe oder Tönungen deutet den Wechsel verschiedenartig zusammengesetzter Flammen an, und an der Buntheit der Farben kann man diesen Wechsel zahlenmäßig feststellen.

Aus alledem, was bis jetzt hervorgehoben wurde, muß man aber schließen, daß je nach den Umständen entweder die Verbrennungsgase oder die

Muffelgase, seltener wohl auch die atmosphärische Luft, trotz der die Innen- und Außenseite der Muffel einhüllenden Silicathaut, in den Scherben eindringen und bei ihrem Durchgange außer den Rissen namentlich den porösen Scherben als Strombett benutzen, daß also die Glasur und die Schlackenschicht für die Gase und Dämpfe nach beiden Seiten hin durchlässig sind.

Was nun die Entstehung der hier in Betracht kommenden Pigmente und deren Umwandlung anbelangt, so wird man verführt, deren Zustandekommen folgendermassen aufzufassen.

Das Blau entsteht, vermehrt sich oder bleibt erhalten, solange sich aus der Beschickung Zinkdampf entwickelt, und der Ofen, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, mit reduzierend wirkenden Gasen erfüllt ist. Vom Beginn der Zinkdampfentwicklung bis kurz vor dem Ziehen des Metalls wird daher der Scherben der Muffel blau gefärbt sein, weil die Bedingungen zur Blaubildung und Existenz des Blauen erfüllt sind. Die wesentlich aus Zinkdampf und Kohlenoxyd bestehenden Reduktionsgase durchziehen während dieser Zeit andauernd das aus Myriaden von Poren bestehende Labyrinth<sup>4)</sup> unter einem Drucke, der den Verbrennungsgasen das Eindringen in den Scherben nicht gestattet. Der Zinkdampf führt daher die im Scherben enthaltene Titansäure<sup>5)</sup> in ein niedrigeres Oxyd, wahrscheinlich in Titanoxyd über, welches als solches oder vielleicht in Verbindung mit dem gleichfalls anwesenden FeO den blauen Farbstoff bildet, dem vermutlich auch der Saphir<sup>6)</sup> sein Aussehen verdankt. Je öfter eine Muffel beschickt worden ist, d. h. je älter sie ist, desto intensiver blau gefärbt wird auch ihr Scherben sein, weil im Laufe der Zeit immer noch weitere Mengen der im Scherben enthaltenen Titansäure aufgeschlossen und in Blau übergeführt werden.

Die den blauen Scherben umhüllende Glasur, welche gewissermaßen den Stoß der Flamme auffängt, ist wie jede von einer reduzierend wirkenden Flamme beeinflusste Muffel grün gefärbt. Die Glasur ist dagegen schwarz, wenn die Reduktionsflamme viel Ruß enthält, grün oder milchweiß, ähnlich wie Zinnglasur, wenn sich in der Nähe des in Frage kommenden Gefäßes ein anderes befindet, aus welchem infolge eines Risses oder Loches ein Strahl von Zinkdampf entweicht und zu Zinkoxyd verbrennt, sie ist bräunlichgrün, wenn die grüne Muffeloberfläche vorübergehend der Wirkung einer Oxydationsflamme ausgesetzt war, ganz braun, wenn die Einwirkung einer solchen Flamme etwas länger gedauert hat. In ganz seltenen Fällen, wenn das Glas, besonderer Umstände halber, nur wenig gefärbt und durchsichtig ist, erscheint es blau, weil es die Farbe des darunter liegenden Scherbens durchscheinen läßt.

Da aber der blaue Farbstoff, falls der Scherben unter den ausschließlichen Einfluß der Ofengase gelangen sollte, zerstört, nämlich in Titansäure übergeführt wird, so nimmt er unter Umständen wieder eine andere Farbe an. Dieser Fall pflegt oft am Ende der Destillation einzutreten, wenn der größte Teil der Beschickung abgetrieben worden ist, und daher die Spannung im Innern des Gefäßes nachläßt und allmählich kleiner als im Ofen wird. Dann diffundiert nur noch wenig Zinkdampf und schließlich gar keiner mehr durch den Scherben. Die Verbrennungsgase dringen deshalb infolge des im Zinkofen herrschenden Überdruckes tiefer und tiefer in die Muffelwand ein, und dabei geht das blaue Titansesquioxyd, wahrscheinlich unter dem Einfluß der CO<sub>2</sub>, allmählich in Titansäure über, welche gewissermaßen die Leukoform des blauen Farbstoffes darstellt. Der entbläute Scherben läßt dann die Farbe des Eisenoxyduls<sup>7)</sup> oder Manganoxyduls oder einer Mischfarbe beider zum Vorschein kommen, und je nach der Gegenwart oder Abwesenheit des einen oder anderen Farbstoffes erscheint der Scherben an der der Einwirkung ausgesetzt gewesenen Stelle grau oder grün gefärbt.

Bei diesen Vorgängen findet sehr häufig die Bildung farbiger Schichten statt, weil das blaue Pigment, zunächst nur soweit die Wirkung der vom Ofen her drückenden Feuergase reicht, verändert wird. Der überall gleichmäßig durchlässige Scherben erscheint deshalb auf der der Schlackenhaut zugewandten Seite blau, auf der Ofenseite aber grau oder grün. Ist dagegen der Scherben

<sup>4)</sup> Vgl. O. Mühlhaeuser, Metall u. Erz 15, 208 [1918].

<sup>5)</sup> Vgl. H. Brandhorst, Angew. Chem. 17, 508 [1904].

<sup>6)</sup> Vgl. A. Verneuil, Chem. Ztg. 34, 133, 1384 [1910].

<sup>7)</sup> Dasselbe ist vermutlich an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden.

an einer Stelle viel dichter als an einer anderen, so wird die Trennungslinie der Schichten einen mehr unregelmäßigen Verlauf nehmen. Die Muffelwand kann daher an einer Stelle noch völlig blau aussehen, während sie an einer anderen schon ganz grau oder grün erscheint, meist wird jedoch in Fällen dieser Art der Scherben blaugrau oder blaugrün geschichtet erscheinen.

Hört schließlich der Druck in der Muffel ganz auf, und hat andererseits die Reduktionsflamme des Ofens längere Zeit auf den Scherben gewirkt, so verschwindet die blaue Farbe allmählich ganz und geht in Grau oder Grün über.

Wechselt hierauf die Flamme ihren Charakter, indem sie in eine Oxydationsflamme übergeht, vielleicht infolge Durchbrennens eines Generators, oder weil der Feuermann aus irgend einem Grunde dem Ofen überschüssige Luft zuführt, so erscheint das Grau oder Grün bei kurzer Einwirkungsdauer von einer braunen Farbschicht überlagert, weil das grüne Pigment durch den in der Flamme enthaltenen Sauerstoff in Braun umgewandelt worden ist.

Beendet sich zu dieser Zeit unter dem Grau noch eine blaue Schicht, so erscheint der Scherben auf der Bruchfläche blau-grün-braun-gebändert und besitzt daher eine dreifache Schichtung. Völlig braun wird der Scherben dagegen aussehen, wenn die Zinkdampfentbindung in der Muffel ganz aufgehört hat, und die das Gefäß einhüllende Flamme ihren oxydierenden Charakter längere Zeit beibehält. Dann geht das graue oder grüne Pigment in Braun über.

Infolge ähnlicher Vorgänge sind zur selben Zeit auch die in der Glasur enthaltenen Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxyd oder in Ferrite umgewandelt worden. Der die Oberfläche bedeckende braune Überzug erscheint deshalb nicht mehr glasartig, sondern steinartig und besitzt je nach der Dauer der Oxydation und dem Gehalt an Eisen (oder auch Zinkoxyd, das als Zinkferrit vorliegen dürfte) eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe.

Was die Reihenfolge der farbigen Schichten betrifft, so bemerkt man beim zweifarbigen Scherben über dem Blau stets das Grün oder Grau und über letzterem immer die braune Schicht. Beim dreifach geschichteten Scherben kann man die Reihenfolge blau-grün-braun oder blau-grau-braun feststellen. In umgekehrter Reihenfolge habe ich dagegen die Farbe niemals beobachten können. Die Muffelgase und die Ofengase beeinflussen eben den Scherben immer in entgegengesetzter Richtung, die Orientierung der farbigen Schichten kann daher unter normalen Verhältnissen gar keine andere sein.

Wir haben eben gesehen, in welcher Weise man sich die Entstehung der farbigen Schichten zu denken hat. Nicht weniger häufig als hintereinander wirken Flammen verschiedenen Charakters nebeneinander auf das Gefäß ein. Dementsprechend wird dann auch der Muffelkörper nebeneinander liegende Farbzonen aufweisen und z. B. neben einer grauen oder grünen Zone eine braune besitzen. Auch kommt es fortwährend vor, daß Teile einer Flamme ihren Charakter beibehalten, während andere ihn ändern. Dementsprechend gestaltet sich auch das Farbenbild. Dann mag beispielsweise, kurz nachdem der Flammenwechsel stattgefunden hat, der eine Teil der Muffel noch grau sein, während die Nachbarzone schon graubraun geschichtet erscheint.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung des Blauen unter dem Einfluß der Ofengase sich vollzieht, hängt naturgemäß von der Konzentration und dem in der Verbrennungskammer herrschenden Drucke<sup>9)</sup>, von der Zahl und Größe der in der Raumeinheit enthaltenen Poren<sup>10)</sup>, der Temperatur des Scherbens<sup>11)</sup>, ferner von der Beschaffenheit (Konsistenz, Dicke) der die Muffel umhüllenden Silicathäute ab.<sup>12)</sup> Manche Stellen der Muffelwand, die dichter sind als andere, werden unter sonst gleichen Umständen, zu der Zeit wo andere noch völlig blau sind, schon längst grau oder grün erscheinen. Aus denselben Gründen findet man auch manchmal in dem braun, grün oder grau gefärbten Scherben, diasporadisch verteilt, Komplexe kleineren oder größeren Umfanges, die eine blaue Farbe besitzen. Diese blauen Inseln, eine Art Schlieren,

sind dichter als ihre Umgebung, infolge der Einwanderung von Flußmitteln, oder weil sie, wegen mangelhafter Mischung der Ingredienzien, aus leichter dichtbrennbarem Ton entstanden sind. Sie werden daher von den aus dem Ofen kommenden Gasen nicht durchspült und behalten ihre blaue Farbe bei.

Umgekehrt werden unter schwachem Drucke befindliche Muffelgase durch die durchlässigen Stellen des Scherbens noch leicht hindurchgehen, während sie da, wo die Poren und Spalten äußerst fein oder geschlossen sind, nur sehr langsam oder gar nicht mehr hindurch fließen. So erscheint der obere Teil des Gefäßes in der Nähe der Muffelmündung, wo der Scherben wegen der dort herrschenden niedrigen Temperatur in der Regel poröser zu sein pflegt als weiter hinten, am Ende der Destillation stets blau gefärbt, während die weniger porösen Teile des Gefäßes, namentlich der Boden der Muffel grau oder grün aussehen. Die Muffelgase können, weil die meist sehr stark entwickelte Schlackenhaut ihr Eindringen in den Boden hemmt, vermutlich nur langsam und auf Umwegen in diesen gelangen, etwa in der Weise, daß sie zunächst in den nur von einer dünnen Schlackenschicht geschützten Teil der Muffel z. B. in die obere Hälfte derselben eindringen, um dann von dort aus nach dem Boden vorzudringen. Das wird nur im Höhepunkt der Destillation, aber nicht am Ende des Prozesses stattfinden können; weil zu dieser Zeit die Spannung in der Muffel sehr gering ist. Der im Muffelboden enthaltene blaue Farbstoff wird deshalb von den aus der Verbrennungskammer durch die dünne Glasur eindringenden heißen Gasen viel früher zerstört werden, als das im vorderen Teile der oberen Muffelhälfte enthaltene Blau, welches infolge des am Ende der Destillation immer noch nachströmenden Zinkdampfes sich unter dem konservierenden Einfluß des letzteren befindet. Die Geschwindigkeit, mit welcher zu Beginn der Zinkdestillation das Blau aus Titansäure zurückgebildet wird, und das Grau oder Blau wieder verschwindet, hängt natürlich ebenfalls von Umständen der erwähnten Art ab.

Wird die in eine Reduktionsflamme eingehüllte Muffel von einer Stichflamme getroffen, so wird das Gefäß an der getroffenen Stelle einen braunen, dem Umfange der Flamme entsprechenden Flecken zeigen. Im Innern wird der Scherben, je nach der Farbe, welche derselbe vor der Einwirkung der Stichflamme besessen hat, und nach der Zeitdauer derselben, braungrün oder braungrau geschichtet oder braun erscheinen. Der von der Stichflamme nicht getroffene Teil der Muffel behält seine ursprüngliche Farbe bei, falls die Einwirkung nicht allzulange anhält.

Bestreicht umgekehrt eine Reduktionsflamme eine infolge von Oxydation braun gewordene Muffel, so wird deren Oberfläche aufs neue grün oder sonst dem Charakter der Flamme entsprechend glasiert erscheinen, unter der Glasur wird der Scherben wieder eine grüne Farbe annehmen.

In einer reduzierend wirkenden Ofenatmosphäre brennende Zinkflammen, sog. Bläser<sup>12)</sup>, das sind unter mehr oder weniger starkem Drucke aus dem Loche oder Risse einer Muffel ausströmende Metall dampfstrahlen, bringen an der Stelle, wo sie eine Nachbarmuffel treffen, eine Blaufärbung im Scherben hervor, falls derselbe anders gefärbt sein sollte. Besitzt die Muffel eine Glasur, so wird dieselbe eine milchweiße Farbe annehmen. Bei oxydierendem Charakter der Zinkflamme nimmt der Scherben an der betroffenen Stelle eine bräunliche, stark ins Violette gehende Tönung an.

Besonderer Umstände halber liegen die Verhältnisse am Munde der Muffel, dort, wo letztere in der Ofenwand lagert und von Masse umhüllt ist, etwas anders als da, wo das Gefäß andauernd der Flamme und daher der vollen Hitze derselben ausgesetzt ist. Die Temperatur ist natürlich an der Stelle, wo die Muffel vor dem Feuer geschützt ist, immer niedriger als in der Verbrennungskammer, und darum verlaufen auch dort die Reaktionen zum Teil etwas anders oder bleiben sogar ganz aus. Zwar zeigt der Scherben des sich in der Ofenbrust befindlichen Muffelteils überall da, wo die Hitze groß genug ist, ebenfalls noch dieselbe Farbe und Schichtung wie die davon entfernteren in der Verbrennungskammer liegenden Teile der Muffel; an solchen Stellen, wo jedoch der Muffeldampf nicht hindringen kann, oder wo die zur Hervorbringung der Farben nötige hohe Temperatur fehlt, behält der Scherben, selbst nach langem Aufenthalte der Muffel im Ofen, die schon im Temperofen angenommene grauweiße Farbe bei. Auch ist der Scherben an der schmalen nur wenige Quadratcentimeter großen Stirnfläche der Muffeln niemals und da, wo er von der Ofenwand umgeben ist, selten oder nur teilweise glasiert und deshalb gerade dort in ziemlich hohem

<sup>9)</sup> Vgl. R. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 289 [1877].

<sup>10)</sup> Vgl. O. Mühlhaeuser, Angew. Chem. 16, 1055 [1903].

<sup>11)</sup> Vgl. auch C. Barus, Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 1890, 148.

<sup>12)</sup> Vgl. O. Mühlhaeuser, Metall und Erz 15, 303 u. 393 [1918].

<sup>13)</sup> Vgl. M. Liebig's Zink und Cadmium 1913, 328.

Grade durchlässig. Die Folge dieses Umstandes ist, daß das blaue Pigment der sich bis in den Muffelhals hinein ausbreitenden Scherbenpartien durch den Sauerstoff der an der Stirnfläche und deren Umgebung eindringenden Luft oxydiert wird und Ockerfarbe annimmt, weil die Temperatur an der betreffenden Stelle verhältnismäßig niedrig ist.

Gewöhnlich dringt auch Luft, nach erfolgtem Ausräumen der Asche, an der zuletzt erwähnten Stelle durch die darüber gelagerte Schlackenhaut bis tief in den porösen Scherben hinein. Der unter normalen Verhältnissen blau, blaugrau oder blaugrün geschichtete Scherben erscheint dann an der von Luft beeinflusst gewesenen Stelle ockergelb. Oft sind es größere ockergelbe Auskeilungen, welche von der grauweißen, grau oder braun ausschenden Schlackenkruste ausgehen und in das Blau eindringen. In anderen Fällen bemerkt man innerhalb des der Luftinfusion ausgesetzt gewesenen Gebietes ockergelbe oder orangefarbige Flecken und Streifen sporadisch verteilt, wieder ein anderesmal begegnet man umgekehrt blauen Flecken und Punkten auf gelbem Grunde, welche als die Überreste des der Oxydation anheim gefallenen blauen Grundes anzusehen sind. Man muß glauben, daß die am Munde der Muffel eindringende Luft zu gewissen Zeiten auch ins Innere des Gefäßes gelangt und dann zur Vermehrung des Zinkstaubes beiträgt.

Zum Schluß sei noch eines außergewöhnlichen Falles gedacht, den ich während des Krieges an einem Zinkofen beobachtet habe. Die Muffeln des letzteren wurden, ohne beschickt zu werden, längere Zeit bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unter Feuer gehalten. Die Farbe des Scherbens dieser Muffeln, welche ursprünglich blau gewesen war, ging bei der infolge des Nichtbeschickens der Gefäße extra niedrig gehaltenen Temperatur, wahrscheinlich unter dem Einfluß der sauerstoffhaltigen Ofenflamme und der andauernd von außen in die Muffeln diffundierenden Luft zum Teil in Blaurot, zum Teil in ein fuchsiges Gelbrot oder auch in Gelb über.

Farben ähnlicher Art beobachtet man auch in Muffeln, welche zur Herstellung von Cadmium gedient haben, das bekanntlich bei sehr niedriger Temperatur überdestilliert und daher zum Abtreiben keines starken Ofenfeuers bedarf.

Die Zahl der Farben, welche man unter normalen Verhältnissen an einem Muffelscherben beobachten kann: Blau, Grün, Grau, Braun, Ockergelb, Orange, muß daher um die Farben Blaurot und Fuchsröt vermehrt werden. [A. 166.]

## Geteerte Ziegel als Fußbodenbelag von Fabrikräumen.

(Eingeg. 7./1. 1919.)

Unter den Baukosten von Fabrikgebäuden nimmt der in Ansatz gebrachte Posten für die Herstellung des Fußbodens meistens einen recht erheblichen Betrag in Anspruch. Erfahrungsgemäß wird dieser Posten oft heiß umstritten, oft stark vernachlässigt, obgleich in vielen Fällen die Güte des Fabrikats — so eigenartig dies auch klingen mag — nicht unwesentlich von der Art und Ausführung des Fußbodens beeinflusst wird. Die Wahl einer geeigneten Fußbodenart ist während des Krieges und auch jetzt noch sehr erschwert worden, nachdem es nicht nur an einzelnen Rohstoffen mangelte, sondern auch die Preise allgemein stark in die Höhe gegangen sind. Man hat sich infolgedessen oft mit einem Ersatz- oder Aushilfsboden begnügen müssen, besonders dann, wenn ursprünglich Holzklotzpflaster vorgesehen war. Dieses Material in erstklassiger Ausführung, aus schwedischer Kiefer, ist zur Zeit fast überhaupt nicht mehr zu haben, andererseits aber als Bodenbelag für mechanische Werkstätten sowie für viele andere Fabrikräume geradezu unentbehrlich geworden.

Der verhältnismäßig teure Preis hat bereits vor dem Kriege manche Bauherren davon abgehalten, diesen sonst nach jeder Richtung hin vorzüglichen Bodenbelag zu wählen, und es hat daher an Versuchen nicht gefehlt, einen billigeren Ersatz herzustellen. Unter diesen verdienen die Fußbodenausführungen mit geteerten Ziegeln

besondere Erwähnung. Die Versuche haben durchweg ein gutes Ergebnis gezeigt, sofern einwandfreies Material Verwendung fand und auch bei der Verlegung der Ziegel genügende Sorgfalt angewendet wurde. Als Ziegel kommen besonders hartgebrannte Klinker in Betracht, die jedoch vollständig trocken sein müssen. Sofern dies in ihrer normalen Beschaffenheit bezweifelt werden muß, sind dieselben vor dem Imprägnieren mit Teer zu trocknen. Das Imprägnieren erfolgt am besten unter Druck in der Weise, daß größere Zieglmengen in einem Imprägnierkessel gebracht werden und hier mit Hilfe von Druckluft einige Stunden in der Imprägnierflüssigkeit bei einem Druck von einigen Atmosphären verbleiben. Da derartige Vorrichtungen jedoch nicht überall zu haben sind, genügt auch eine Imprägnierung im Flüssigkeitsbade ohne Druck. Im letzteren Falle empfiehlt es sich jedoch, die Ziegel mindestens 72 Stunden im Teerbade zu lassen, damit dieselben sich kräftig mit der Imprägnierflüssigkeit vollsaugen können. Als Imprägnierflüssigkeit kommen 4 Teile Kreosot und 1 Teil dünnflüssiger Teer in Betracht und in Ermangelung des ersteren auch nur Teer. Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß erfahrungsgemäß schwach gebrannte Ziegel, weniger Erfolg versprechen, da nicht nur die mechanische Abnutzung des weichen Materials einen schnelleren Verschleiß des Pflasters hervorrufen, sondern auch die Imprägnierflüssigkeit selbst dieses feine Material ungünstig beeinflusst, was bei Verwendung hart gebrannter Klinker nicht der Fall ist.

Die geteerten Ziegel werden nach der Imprägnierung, je nach Beanspruchung des Fußbodenbelages, entweder auf eine Kies-, Sand- oder billiger Weise auch Schüttung von gesiebter Asche flach oder hochkantig, oder aber bei hoher Beanspruchung in gleicher Weise wie Holzklotzpflaster auf eine Betonunterlage entsprechender Stärke verlegt. Letztere Ausführung verdient selbstverständlich überall dort den Vorzug, wo abgesehen von hoher Beanspruchung auch eine lange Lebensdauer verlangt wird und sich insbesondere keine Einsenkungen bilden sollen. Für Fahrdämme, — also auch für Fabrikstraßen — auf welchen schwere Fuhrwerke verkehren, empfiehlt es sich gegebenenfalls, die geteerten Ziegel mit der Schmalseite nach oben zu verlegen, so daß ein derartiges Pflaster mithin eine Höhe von 25 cm ohne Bettung erhält, während für weniger beanspruchte Wege ein einhalb Stein starkes Pflaster in vielen Fällen genügen wird. Selbstverständlich empfiehlt es sich, die einzelnen Ziegel mit versetzten Fugen zu verlegen. Die letzteren werden ebenfalls mit einem Teer aus einem Gemisch von 15 Teilen Teer und 1 Teil Kreosot oder sofern das letztere nicht zu haben sein sollte, aus der gleichen Mischung wie die Holzklotzpflaster vergossen. Es ist darauf zu achten, daß die Vergußmaße genügend flüssig zur Anwendung gelangt, damit diese auch bis in die untersten Hohlräume gelangen kann. Erfahrungsgemäß hat sich ferner gut bewährt, unmittelbar im Anschluß an den letzten Teeraufstrich die ganze Oberfläche des Pflasters mit gebeuteltem, hydraulischem Kalk zu bestreuen, wobei auf 1 qm Pflaster mit einem Verbrauch von etwa 1 l Kalk zu rechnen ist. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß keinerlei Feuchtigkeit in das Pflaster hineindringen kann, indem der hydraulische Kalk sich mit dem heißen Teer zu einem dauerhaften Estrich verbindet. Wenn, wie bei Innenräumen, dieser letzte Punkt nicht in Betracht zu ziehen ist, so genügt es auch nach dem letzten Teeren körnigen, fein gesiebten Sand aufzustreuen. Ebenso wird es zur Erzielung einer hohen Lebensdauer sich immer empfehlen, alljährlich das Pflaster nach vorangegangener Reinigung frisch zu teeren und zu besanden.

Abgesehen von der angestrebten Ersparnis an Kosten hat das vorstehend beschriebene Pflaster den Vorzug hoher Geräuschlosigkeit. Je nach dem Grade der aufgetragenen Teeroberfläche ist das Betreten ebenso angenehm wie auf Asphalt oder Holzklotzpflaster. Harte, leicht springende Gegenstände, wie gußeiserne Maschinenteile usw. werden beim Fall oder Stoß auf diesem Pflaster weniger leicht dem Bruch ausgesetzt sein, wie bei Beton oder anderen Fußböden aus harten Materialien, wenn auch in letzter Beziehung sich das Holzklotzpflaster immerhin noch günstiger stellt. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß ein Pflaster aus geteerten Ziegeln auch in sanitärer Beziehung Vorzüge aufweist, weil keine wesentliche Staubentwicklung stattfinden kann, während beispielsweise der sich bildende Staub von Holzklotzpflaster bekanntlich für die Atmungsorgane eine gewisse Gefahrenquelle bedeutet.

rau. [A. 4.]