

452 [1936]. — (27) K. Shinohara, N. Kilpatrick, J. biol. Chemistry **105**, 241 [1934]; J. J. Routh, ebenda **126**, 147 [1938]. — (28) C. Voegelin u. Mitarb., ebenda **93**, 435 [1931]. — (29) Vgl. O. Warburg, Biochem. Z. **187**, 255 [1927]. — (30) F. G. Hopkins, Elliott, Proc. Roy. Soc. London Ser. B **109**, 50 [1931]. — (31) P. J. G. Mann, Biochemical J. **26**, 785 [1932]. — (32) N. U. Meldrum, H. L. A. Parr, ebenda **29**, 108 [1935]. — (33) A. Schöberl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **201**, 167 [1931]. — (34) Vgl. Th. Wagner-Jauregg, Möller, ebenda **236**, 222 [1935]. — (35) S. Edlbacher, H. Bauer, ebenda **254**, 275 [1938]. — (36) E. J. Bigwood, J. Thomas, C. R. Soc. Biol. **120**, 69 [1935]. — (37) F. G. Hopkins, Biochemical J. **19**, 987 [1925]. — (38) O. Meyerhof, K. Lohmann, Naturwiss. **20**, 389 [1932]; Biochem. Z. **254**, 322 [1932]. — (39) M. P. Schubert, J. biol. Chemistry **111**, 671 [1935]; vgl. Th. Berstin, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 560 [1936]. — (40) F. Dickens, Biochemical J. **27**, 1141 [1933]; C. V. Smythe, J. biol. Chemistry **114**, 601 [1936]. — (41) Zusammenfassungen: Th. Berstin, Ergebn. Enzymforsch. **4**, 68 [1935]; L. Hellerman, Physiol. Rev. **17**, 454 [1937]. — (42) Vgl. W. Graßmann, Biochem. Z. **279**, 131 [1935]. — (43) A. K. Balls, H. Lineweaver, R. R. Thompson, Science, New York **88**, 379 [1937]. — (44) A. K. Balls, H. Lineweaver, Nature **144**, 513 [1939]. — (45) A. Schöberl, M. Fischer, Biochem. Z. **302**, 310 [1939]. — (46) C. P. Ganapathy, B. N. Sastri, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B. **8**, 399 [1938]. — (47) C. Oppenheimer: Fermente u. ihre Wirkungen, Suppl. Lfg. **6**, S. 908. — (48) H. Jørgensen, Biochem. Z. **280**, 1 [1935]. — (49) E. Waldschmidt-Lätz u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **188**, 17 [1930]. — (50) W. Graßmann u. Mitarb., ebenda **194**, 124 [1931]. — (51) E. Waldschmidt-Lätz u. Mitarb., ebenda **198**, 260 [1931]. — (52) J. P. Sumner, Ergebn. Enzymforsch. **1**, 295 [1932]. — (53) J. P. Sumner, L. O. Poland, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**, 553 [1933]. — (54) L. Hellerman u. Mitarb. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19**, 855 [1933]. — (55) L. Pillemer u. Mitarb., J. biol. Chemistry **123**, 365 [1937]. — (56) K. Meyer u. Mitarb., ebenda **113**, 903 [1936]. — (57) H. Schneemann, L. Hellerman, P. Cohen, ebenda **107**, 257 [1934]. — (58) F. G. Hopkins, E. J. Morgan, C. Lutwak-Mann, Biochemical J. **32**, 1829 [1938]; H. v. Euler, H. Hellström, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 159 [1938]. — (59) J. J. Abel, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **12**, 132 [1926]. — (60) D. A. Scott, Biochemical J. **28**, 1592 [1934]. — (61) J. J. Abel, M. K. Geiling, J. Pharmacol. exp. Therapeutics **25**,

423 [1925]. — (62) G. L. Miller, V. du Vigneaud, J. biol. Chemistry **118**, 101 [1937]. — (63) T. Svedberg, Nature **127**, 438 [1931]. — (64) K. Freudenberg, W. Dirschel, H. Eyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **202**, 128 [1931]. — (65) V. du Vigneaud u. Mitarb., J. biol. Chemistry **94**, 233 [1931/32]. — (66) O. Wintersteiner, ebenda **102**, 473 [1933]; K. Freudenberg u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**, 226 [1932]; **233**, 159 [1935]. — (67) A. White, K. G. Stern, J. biol. Chemistry **119**, 215 [1937]. — (68) K. Freudenberg, A. Münch, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 1 [1940]. — (69) A. Schöberl, P. Rambacher, Liebig's Ann. Chem. **538**, 84 [1939]. — (70) R. R. Sealock, V. du Vigneaud, J. Pharmacol. exp. Therapeutics **54**, 433 [1935]. — (71) K. Freudenberg u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**, 172 [1935]; J. M. Gulland, S. St. Randall, Biochemical J. **29**, 378, 391 [1935]. — (72) F. Michel, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 68 [1939]. — (73) K. H. Slotta u. Mitarb., ebenda **71**, 1623 [1938]. — (74) H. Wieland, W. Konz, E.-B. math.-nat. Abt. bayer. Akad. Wiss. **1836**, 177. — (75) K. H. Slotta u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1076, 1082, [1938]. — (76) F. Michel, H. Schmitz, ebenda **71**, 703 [1938]. — (77) K. H. Slotta, H. L. Fraenkel-Conrat, ebenda **71**, 264, 1623 [1938]. — (78) F. Michel u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **249**, 157 [1937]. — (79) A. E. Mirsky, M. L. Anson, J. gen. Physiol. **13**, 307 [1935]. — (80) A. Todrick, E. Walker, Biochemical J. **31**, 292 [1937]. — (81) R. Kuhn, P. Desnuelle, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**, 14 [1938]. — (82) F. G. Hopkins, Nature **126**, 328 [1930]. — (83) J. P. Greenstein, J. biol. Chemistry **125**, 501 [1938], **128**, 233 [1939]. — (84) N. F. Burk, ebenda **120**, 63 [1937]. — (85) M. X. Sullivan u. Mitarb., ebenda **125**, 183 [1938]. — (86) P. Wels, M. Jokisch, Strahlentherapie **58**, 1 [1937]. — (87) W. T. Astbury, Kolloid-Z. **83**, 130 [1938]. — (88) Unveröffentlichte Versuche d. Vf. (Diss. P. Rambacher, Würzburg 1939); vgl. J. A. Crowder, M. Harris, J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 475 [1936]. — (89) A. Schöberl, Collegium **7**, 412 [1936]. — (90) J. P. Speakman u. Mitarb., J. Soc. Dyers Colourists **52**, 335, 380, 423 [1936]; **53**, 236 [1937]; **54**, 141, 159 [1938]. — (91) D. R. Goddard, L. Michaelis, J. biol. Chemistry **106**, 605 [1934]; **112**, 361 [1935]. — (92) F. F. Elsworth, H. Phillips, Biochemical J. **32**, 837 [1938]. — (93) M. Harris, A. S. Smith, J. Res. nat. Bur. Standards **20**, 563 [1938]; P. R. McMahon, J. P. Speakman, Trans. Faraday Soc. **33**, 844 [1937].

Eingeg. 27. Februar 1940. [A. 29.]

Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff

Von Dipl.-Chemiker Dr. W. WITT, Wuppertal-Elberfeld

Bei der Herstellung von Zellwolle, Kunstseide, Cellulosehydratfolien, von künstlichen Borsten, Zelljute oder Viscoseschwämmen werden, soweit die angeführten Gebilde nach dem Viscoseverfahren hergestellt werden, auf 100 Teile α -Cellulose, je nach dem angewandten Verfahren, 28—35 Teile CS_2 benötigt. Wenn man allein die Zellwolle-Produktionsziffern des vergangenen oder des laufenden Jahres betrachtet, kann man sich einen ungefähren Begriff von der in Deutschland zurzeit hergestellten CS_2 -Menge machen. Braucht doch ein mittelgroßes Zellwollewerk monatlich 500—600 t CS_2 , das sind 30—40 große Kesselwagen. Nicht unerhebliche Mengen werden zudem noch als Extraktionsmittel für Fette, als Schädlingsbekämpfungsmittel, zur Herstellung von Flotationmitteln (äthyl-xanthogene Alkalisalze) und als Lösungs- und Quellmittel bei der Vulkanisation von Kautschuk gebraucht. Alle diese zuletzt genannten Verwendungszwecke zusammen genommen reichen allerdings in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung bei weitem nicht an die in der Kunstseide-Zellwolle-Industrie verarbeiteten CS_2 -Mengen heran.

Es gibt in Deutschland nur einige wenige Fabriken, die sich mit der CS_2 -Herstellung befassen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß im Zuge der Rationalisierung der Zellwolleherstellung einige große Zellwollewerke jetzt dazu übergehen, CS_2 an Ort und Stelle selbst herzustellen. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: 1. Ersparnis der recht erheblichen Frachtkosten, 2. Ersparnis der Anschaffungskosten für Transporteinrichtungen (vor allem Spezialkesselwagen), 3. Unabhängigkeit von auftretenden Transportschwierigkeiten, 4. gestaltet sich die Herstellung von CS_2 in einem neu zu errichtenden modernen Werk wesentlich wirtschaftlicher, als in den zurzeit bestehenden teilweise recht veralteten Betrieben. Außerdem ist bei weiterem starken Anwachsen der Zellwolleherzeugung zu erwarten, daß die bestehenden CS_2 -Betriebe mit dieser Entwicklung nicht Schritt halten können.

Es gibt in der Literatur eine ganze Reihe von Verfahrens- und Vorrichtungspatenten, die die Herstellung von CS_2 betreffen, es sei aber an dieser Stelle schon gesagt, daß sie alle doch mehr oder weniger theoretisches Interesse haben oder über das Versuchsanlagestadium nicht hinausgekommen sind.

Retorten. Das wichtigste und in Deutschland fast ausschließlich angewandte Verfahren arbeitet mit stehenden bzw. hängenden gußeisernen Retorten, die mit Hartholzkohlestücken von Wallnuß- bis Faustgröße gefüllt und von außen mit Generatorgas beheizt werden. Von unten nach oben streicht dann durch die zu dunkler Rotglut erhitzte Holzkohlesäule dampfförmiger Schwefel. Am oberen Ende der Retorte entweicht CS_2 über eine mit flüssigem Schwefel gefüllte Vorlage und schlägt sich im gekühlten „Rohkessel“ nieder. Die Temperatur, auf die die Retorten erhitzt werden müssen, liegt zwischen 850 und 950°; infolgedessen korrodiert das Retorteneisen schnell. Zudem verhindert eine einmal gebildete Schicht von Schwefeleisen weiteren Angriff des Schwefels nicht, die

Reaktion schreitet vielmehr fort, bis schließlich die ganze Retortenwand von innen her korrodiert ist und die Retorte brüchig und undicht wird. Die Angaben über die Lebensdauer der Retorten schwanken in der Literatur in weiten Grenzen (2—14 Monate). Nach Erfahrungen des Verfassers liegen die Werte, die der Betrieb zeigt, um 5—6 Monate.

Um die an sich recht kurze Lebensdauer der gußeisernen Retorten zu erhöhen, hat man zunächst versucht, die Retorten mit Schamottesteinen auszukleiden. Diese Retorten haben aber anscheinend nicht allen Erwartungen entsprochen; durch ungleichmäßiges Beheizen entstanden Spannungen, es bildeten sich Risse zwischen Eisenkern und Schamotte, und außerdem setzt ja das Schamotttematerial dem Wärmedurchgang doch einen recht erheblichen Widerstand entgegen. Dann versuchte man die Retorten ganz aus feuerfestem Material zu machen, also ohne Eisenkern. Die Erfahrung hat gezeigt, daß, wenn diese Retorten einigermaßen die Dimensionen der Gußeisenretorten haben, sie schon kurz nach dem Anheizen, also nach wenigen Betriebsstunden oder Tagen, Risse bekommen und auseinanderbrechen. Kleine Stücke kann man wohl gleichmäßig beheizen, nicht aber Retorten von 2—3 m Höhe und 50—90 cm Dmr.

Endlich hat man dann mit Erfolg versucht, durch Zusätze zum Eisen, wie Mo, W, V, Ni u. a. m., die Korrosion hintan zu halten. Die Lebensdauer der Retorten ist dadurch um mehrere Monate verlängert worden. Allerdings steht der hohe Anschaffungspreis noch nicht im rechten Verhältnis zum erzielten Erfolg. Es spricht aber nichts dagegen, daß bei weiteren Versuchen in dieser Richtung eine geeignete Legierung gefunden wird, die allen Ansprüchen bezüglich Korrosionsfestigkeit und Preiswürdigkeit gerecht wird.

Übrigens sind nicht nur die ausgemauerten, sondern auch die gußeisernen Retorten sehr empfindlich gegen Abkühlung. Würde man den CS_2 -Produktionsprozeß unterbrechen, die Retorten abkühlen lassen und wieder aufheizen, so würden die Retorten, wenn sie schon einige Zeit in Betrieb waren, als Folge des ungleichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Eisensulfid und Eisen in kürzester Zeit undicht werden. Das Anheizen der Retorten geschieht sehr vorsichtig und erstreckt sich über mehrere Tage. Sobald die Temperatur von etwa 800° erreicht ist, werden sie mit Holzkohle beschickt und dann Schwefel zugegeben. Im Verlauf einer Kampagne muß dann wegen der Bildung von Schwefeleisen im Innern der Retorte die Heiztemperatur bis auf 1000° gesteigert werden.

Ein zeitweiliges oder auch nur kurzes Erhitzen auf über 1000° hat fast immer ein Zerbrechen oder Undichtwerden der Retorte zur Folge, denn es wird dann nicht selten sogar die Schmelztemperatur des Eisens nahezu erreicht. Außerdem ist bei diesen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Eisen und dem überhitzten Schwefeldampf so groß, daß die Retortenwand fast augenblicklich zerstört wird. Wenn auch die Temperaturen der Öfen, in denen die Re-

torten erhitzt werden, i. allg. nicht sprunghaft in die Höhe schnellen, so ist doch ein dauerndes, am besten registrierendes Überwachen der Ofentemperaturen unerlässlich.

Schwefel. Die Zuführung des Schwefels geschieht i. allg. in der Weise, daß der Schwefel über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird und dann in kontinuierlichem Strahl am Boden der Retorte zufließt. Es gibt in Deutschland aber auch noch Betriebe, in denen der flüssige Schwefel, wie vor 100 Jahren, von Hand aus einem Schmelzkessel geschöpft und in eine trichterförmig erweiterte Öffnung des Bodens eingegossen wird! Zwischen Einfüllöffnung und Retorte befindet sich ein siphonartiger mit flüssigem Schwefel gefüllter Verschuß.

Mineralische Verunreinigungen, wie sie z. B. immer im italienischen Schwefel vorkommen (0,2–0,8%) stören den Produktionsgang wenig, da sie sich zum größten Teil schon im Schmelzkessel absetzen und durch ein engmaschiges Sieb vom flüssigen Schwefel getrennt werden. Unangenehmer sind die bituminösen Begleitstoffe des Schwefels, der aus Gasreinigungsmasse gewonnen wurde, da sie beim Eintritt in die hochoverhitzte Retorte verkohlen, sich dort anhäufen und dem Schwefel bald den weiteren Zutritt versperren. Fast unverarbeitbar soll Schwefel mit einigen Promille Arsen sein. Die Arsensulfide reichern sich in der hinter der Retorte befindlichen Vorlage mit flüssigem Schwefel an und bilden dort eine äußerst zähe Masse, die bald zur Verstopfung der Vorlage führt, so daß der Herstellungsprozeß unterbrochen und die Vorlage ausgewechselt werden muß.

Holzkohle. Die Holzkohle wird von oben in die Retorte eingefüllt. In 8–10 Betriebsstunden ist etwa ein Drittel bis die Hälfte der Kohle verbraucht; dann wird nachgefüllt. Man wartet also nicht, bis die Holzkohle völlig „niedergebrannt“ ist, sondern sorgt durch zeitiges Nachfüllen dafür, daß immer eine gewisse Holzkohlensäule in der Retorte vorhanden ist, da sonst der größte Teil des Schwefels abdestillieren würde, ohne mit der Kohle in Reaktion getreten zu sein.

Die Holzkohle enthält immer etwa 2–3% mineralische Asche, die sich im Laufe der Zeit an den Wandungen und vor allem am Boden der Retorte absetzt. Nach 25–30 Beschickungen muß daher die Retorte außer Betrieb genommen, geöffnet und gereinigt werden. Aus den oben näher erörterten Gründen ist dabei möglichst darauf zu achten, daß keine unnötige Abkühlung eintritt. Die Reinigung erfolgt so, daß zunächst mit einer eigens zu diesem Zweck konstruierten Kratze die Innenwandungen der Retorte abgeschabt werden und dann die zu Boden fallende Schlacke zusammen mit dem abgeschabten Eisensulfid dort entfernt wird. Da das Retortenauskratzen an sich schon mehrere Stunden in Anspruch nimmt und außerdem von der letzten Schwefelzugabe bis zum Öffnen der Retorte einige Stunden verstreichen müssen, bis nämlich der in der Retorte sich befindende Schwefelkohlenstoff möglichst weitgehend abdestilliert ist, bedeutet das Retortenreinigen einen erheblichen Produktionsausfall.

Außer der Asche enthält Buchenholzkohle neben Wasser noch etwa 15–20% sog. flüchtige Bestandteile, d. s. vor allem Kohlenwasserstoffe und adsorbierte Gase. Da diese „flüchtigen Bestandteile“ mit dem überhitzten Schwefeldampf zu lästigen Nebenprodukten reagieren würden, treibt man sie soweit wie möglich aus, indem man die Holzkohle, bevor sie in die Retorten eingefüllt wird, ausglüht. Geschieht dies aus irgendwelchen Gründen nicht, so sind erhebliche Betriebsschwierigkeiten oder Störungen zu erwarten. Durch das Ausglühen kann man jedoch die „flüchtigen“ Bestandteile, vor allem wasserstoffreiche Substanzen und Wasserstoff selbst, nicht restlos entfernen. Der Wasserstoff erscheint in Form von H_2S stets als lästiger Begleiter des Rohschwefelkohlenstoffs und muß von diesem getrennt und später vernichtet werden.

Rektifikation. Roh- CS_2 enthält, wie oben schon erwähnt, stets bis zu 10% gelösten Schwefel und außerdem beträchtliche Mengen H_2S . Von beiden Stoffen wird er durch Destillieren getrennt. Man füllt den Rohschwefelkohlenstoff in einen Destillierkessel mit Dampfmantel und destilliert zunächst eine gewisse Zeit CS_2 über einen Kühler in den Rohkessel zurück. Durch dieses „Auskochen“ wird H_2S quantitativ in den Rohkessel geleitet, von wo er mittels Gebläse abgesaugt und im Claus-Ofen verbrannt wird. Ist der Schwefelkohlenstoff von H_2S befreit, was mit einer 5%igen Pb-Acetat-Lösung festgestellt wird, so wird die Destillation zum Reinkessel ge-

leitet. Der dorthin destillierende Schwefelkohlenstoff ist chemisch rein, er siedet innerhalb $0,2^\circ$ bei etwa 46° und hinterläßt einen in der Hauptsache aus elementarem Schwefel bestehenden Rückstand von höchstens 0,008%.

Destilliert wird bei etwa 50° . Das Ende der Destillation gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Temperatur plötzlich stark ansteigt. Nach einer Reihe von Destillationen hat sich im Destillierkessel soviel Schwefel angesammelt, daß er daraus entfernt werden muß. Zu diesem Zweck läßt man die Temperatur des Dampfmantels über die Schmelztemperatur des Schwefels steigen, so daß dieser flüssig wird und abgestochen werden kann. Neuerdings hat man alle drei Arbeitsgänge — Abtreiben des Schwefelwasserstoffs, Destillieren des Schwefelkohlenstoffs und Entfernen des ausgeschiedenen Schwefels — zu einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren vereinigt.

Die Reinkessel, in die der Schwefelkohlenstoff destilliert, können gleichzeitig als Lagerkessel dienen, wenn sie groß genug sind. Man legt sie vorteilhaft so hoch, daß der Schwefelkohlenstoff, wenn er abgefüllt werden soll, in freiem Gefälle in die Kesselwagen oder sonstigen Behälter fließen kann. Liegen die Lagerbehälter auf oder unter der Erde, so wird der Schwefelkohlenstoff mit einem inerten Gas in die Transportbehälter gedrückt. Auch verfährt man gelegentlich so, daß man den nötigen Druck im Lagerkessel dadurch erzeugt, daß man während des Destillierens die Kühlung zwischen Destillationskessel und Lagerkessel abstellt und so den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs ausnutzt, um den im Lagerkessel befindlichen Schwefelkohlenstoff nach einer höheren Stelle zu bringen. Letzteres Verfahren birgt eine Reihe Gefahren, wird aber immer noch angewandt.

Rückgewinnung. Bei dem enormen Verbrauch an CS_2 , den die Viscose-Zellwolle-Industrie hat, hat man natürlich versucht, den eingesetzten Schwefelkohlenstoff ganz oder zum Teil wiederzugewinnen. Durch die Säurebehandlung der Xanthogenatfäden wird ja der größte Teil des Schwefelkohlenstoffs als solcher abgespalten und entweicht dann, da die Spinnbäder meistens heiß sind, an den Spinnmaschinen, oder er wird vom Spinnkabel mitgeschleppt und entweicht im darauffolgenden Heißwasserbad der Nachbehandlungsmaschine. Da aber an diesen Stellen immer gewisse Mengen H_2S und andere übelriechende, vor allem organische Schwefelverbindungen entbunden werden, und gerade die Spinn- und Waschmaschinen den Arbeitern in der Zellwolleindustrie erfahrungsgemäß die größten Schwierigkeiten bereiten können, muß hier für eine tadellose Absaugung gesorgt werden. Dabei wird aber der Schwefelkohlenstoff mit Luft und Wasserdampf derartig verdünnt, daß eine Wiedergewinnung völlig aussichtslos erscheint. Auch eine Wiedergewinnung aus den heißen Waschwässern hat sich als undurchführbar erwiesen.

Aussichtsvoller erschien folgender Weg: Man schaltet zwischen Spinnmaschinen und Heißwassernachbehandlung einen allseitig geschlossenen, am Eintritts- und Austrittsende mit Wasserverschlüssen versehenen langgestreckten Trog. Darin wird das Kabel unter Wasser von 80–100° durchgezogen und dem Schwefelkohlenstoff Gelegenheit gegeben, zu entweichen. Um zu verhindern, daß die CS_2 -Bläschen zwischen den Einzelfäden festgeklemmt werden, sorgt man für eine möglichst lockere Führung des Kabels und baut außerdem in den Trog noch Ablenk- bzw. Abstreifstäbe ein. Der entbundene Schwefelkohlenstoff wird nun nicht abgesaugt, sondern verdichtet sich, da ihm keine andere Möglichkeit zum Entweichen gegeben ist, zusammen mit dem Wasserdampf in einem an den Trog angeschlossenen Kühler. Da Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen unter -3° mit dem Wasser ein kristallisiertes Hydrat ($2 CS_2 \cdot 2 H_2O$) bildet, wird die Kühltemperatur auf $0-5^\circ$ gehalten. Je nach der angewandten Badtemperatur, der Troglänge und der Geschwindigkeit, mit der das Kabel durch das Heißwasser hindurchfährt, erhält man so ein CS_2 -Wasser-Gemisch, das sich leicht in zwei Schichten trennt und bis zu 65% CS_2 enthält. Auf diese Weise ist es möglich, bis zu 10% des eingesetzten Schwefelkohlenstoffs zurückzugewinnen. Das so erhaltene Produkt ist verhältnismäßig frei von störenden Verunreinigungen und kann ohne Rektifikation wieder zum Sulfidieren verwendet werden.

Zum Schluß noch ein Wort über die **Unfallgefahren***) in einem CS_2 -Betrieb. Da sich die Explosionsgrenzen von

*) Über einige spezielle Unfälle soll in einer späteren Arbeit ausführlicher berichtet werden.

CS₂-Dampf-Luft-Gemischen von 4% bis annähernd zum Sättigungspunkt erstrecken und die Entzündungstemperaturen der explosiblen Gemische sehr niedrig liegen — schon heiße Dampfleitungen können eine Explosion auslösen —, ist beim Arbeiten an Behältern, Leitungen oder Armaturen, die CS₂ enthalten oder auch nur enthalten haben, stets größte Vorsicht am Platze. Es ist zu bedenken, daß elementarer Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff in Berührung war, diesen hartnäckig festhält. Behälter, die CS₂ geführt haben, müssen mit Wasserdampf gründlich ausgedämpft werden, ehe daran gearbeitet wird. Ist in ihnen am Boden eine Schicht Schwefel vorhanden, so muß das Ausdampfen mehrere Tage geschehen. Aber auch dann kann es

vorkommen, daß der Schwefelkohlenstoff in den unteren Schwefelschichten nicht vollkommen entfernt ist. Der Schwefel muß in diesem Fall mit funkenfreiem Werkzeug umgewendet und der Behälter von neuem ausgedämpft werden, bis objektiv durch die Cu-Xanthogenat-Reaktion CS_2 nicht mehr nachweisbar ist. Im übrigen konnte festgestellt werden, daß selbst Meister, die jahrelang in diesem Industriezweig tätig waren, oft offensichtliche Gefahren nicht erkennen und ziemlich ahnungslos an Reparaturen herangingen, was dann zu schwersten Unfällen geführt hat. Es sollte daher bei allen Arbeiten, bei denen eine auch nur geringfügige Gefahr besteht, stets ein Chemiker oder Ingenieur zugegen sein.

Eingel. 7. März 1940. [A. 36.]

Eingeg. 7. März 1940. [A. 36.]

Die Ursachen der Säure- und Alkaliunechtheit der organischen Farbstoffe und deren Behebung*)

Von Dipl.-Ing. Dr. HERMANN EICHLER, Sternberg (Ostsudetenland)

Die Säure- bzw. Alkaliunechtheit gewisser organischer Farbstoffe und ihrer Färbungen hat konstitutionelle Ursachen. Außerdem scheinen Art und Größe der in die Fasern eingelagerten Farbstoffteilchen von Einfluß zu sein, im Falle der tierischen Fasern auch die chemischen Verbindungen, die zwischen Farbstoffsäure und den Aminogruppen enthaltenden Faserbestandteilen beim Färben gebildet werden. Die Säure- bzw. Alkaliwirkung ist neben mechanischen Einflüssen auch bei anderen Beanspruchungen der Färbungen ausschlaggebend, wie sie in der Prüfung auf Walk-, Schweiß-, Laugen-, Sodakochechtheit festgelegt sind.

Vergleicht man die Ergebnisse der Säure- und Alkaliechtheitsprüfungen der Färbungen organischer Farbstoffe, so ergibt sich, daß die niedrigstmolekularen Glieder jeder Farbstoffklasse, welche gleichzeitig die geringste Anzahl Chromophore und auxochromer Gruppen enthalten, die geringsten Echtheitseigenschaften besitzen. Die meisten dieser Farbstoffe dienen zufolge ihrer geringen Säure- und Alkaliechtheit in der analytischen Chemie als Farbindicatoren. Ihre Farbumschläge in Lösung und deren Ursachen sind die gleichen wie die Farbänderung bei der Säure- oder Alkalibehandlung ihrer Färbungen. Die Erkenntnisse und Verhältnisse, welche die Farbumschläge der Farbenindicatoren bedingen, stellen also gleichzeitig die Ursachen der Säure- und Alkaliunechtheit gewisser organischer Farbstoffe und ihrer Färbungen dar. Aus den konstitutionellen Unterschieden zwischen den Indicatoren und den echten Farbstoffen der gleichen Reihe ergeben sich nachstehende Richtlinien für die Erzielung größerer Säure- und Alkaliechtheit der Färbungen, wie sie bisher

teilweise größtenteils unbewußt von Farbstoffherzeugern und Färbem eingeschlagen wurden. Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lage des Umschlagsintervalls sowie deren Veränderung mit der Konstitutionsänderung und Substitution wurden von verschiedenen Forschern in den Reihen der Azoidiatoren, Phthaleine, Sulfonphthaleine festgelegt (siehe die Arbeiten von Hantzsch, A. Thiel, Acree u. a. m.).

Der durch das Überwiegen der Hydroxyl- oder Wasserstoffionen ausgelöste Farbumschlag der Indicatoren wird durch die nachstehenden Gruppierungen (a) im Molekül bedingt. Der vom Auge empfundene Farbumschlag erfolgt bei zahlenmäßig steigendem p_H von Farbtönen größerer zu solchen kürzerer Wellenlänge, entspricht also einer Farbänderung der Lösung oder Färbung im hypsochromen (negativen) Sinne, bedingt durch die Bildung von Säuresalzen.

Der von den folgenden Gruppierungen (b) durch das Überwiegen der Hydroxylionen, also durch die Bildung von Alkalisalzen ausgelöste Farbumschlag, welcher bei zahlenmäßig steigendem p_H von Farbtönen kürzerer zu solchen längerer Wellenlänge erfolgt, entspricht einer Farbänderung der Lösung bzw. der Färbung im bathochromen (positiven) Sinne.

Die Fähigkeit dieser Gruppierungen im Molekül, die verschiedenen Umschlagsfarben der Indicatoren zu bilden, ist an das gleichzeitige Vorhandensein und Zusammenwirken von Chromophoren und auxochromen Gruppen 1. Ordnung (OH^- , NH_2^-) gebunden. Diese Gruppierungen bilden durch Änderung der Struktur, der Ionisationsverhältnisse, in einigen Fällen vielleicht auch durch Änderung des Dispersitätsgrades nach Ansicht verschiedener Forscher (*Hantzsch, Thiel, Acree, Harrison, W. Ostwald*) die verschieden gefärbten Grenzformen aus, verursachen also dadurch den Farbumschlag.

* Literatur: H. Eichler, *Mh. Chem.* **70**, 79 [1937].

