

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 19.

Reactionen zur Erkennung von Farbstoffen auf der Faser.

Von
Dr. R. Lepetit.

Bei Anlass der Übersetzung ins Italienische des bekannten Handbuchs von J. J. Hummel „The dyeing of textile fabrics“, welches in Deutschland durch die vorzüliche Übersetzung von Knecht schnell in weiten Kreisen bekannt geworden ist, verbesserte ich mit freundlichster Zustimmung des Verfassers die italienische Ausgabe durch einige Beschreibungen der neuesten Verfahren und der in letzter Zeit ausgegebenen Farbstoffe.

Ausserdem habe ich die Tabellen zur Erkennung der Farbstoffe auf der Faser durch die Reactionen von etwa 60 künstlichen Farbstoffen vervollständigt.

Der grösseren Sicherheit wegen habe ich die Farbstoffe fast alle selbst im Laboratorium ausgefärbt.

Wenn diese Untersuchung nicht viel Neues bietet, da die Reactionen auf der Faser einer Anzahl dieser Farbstoffe bereits in dieser Zeitschrift (1887 Bd. 1 S. 302) schon von Martinon angegeben wurden, so glaube ich doch, dass es den deutschen Fachgenossen angenehm sein dürfte, zu den in einfacher Weise angegebenen Reactionen der Tabellen der „Bleicherei und Färberei der Ge- spinnstfasern“ auch diejenigen der noch fehlenden Farbstoffe, gleichartig ausgeführt, hinzufügen zu können, namentlich weil dieselben zum Theil thatsächlich schon eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben.

Die angewandten Reagentien sind:

Schwefelsäure 66° B.
Salzsäure 21° B.
10 proc. Natronlauge.
Conc. Ammoniac.
Gleiche Theile conc. Salzsäure und Zinnchlorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

[Tabellen S. 536 bis 547]

Zur Kenntniss der Wärmeausnutzung in der chemischen Industrie.

Von
Ferd. Fischer.

Die Thermochemie reicht zwar, wie auch G. Lunge S. 96 d. Z. hervorhebt, keineswegs aus, alle Zersetzung und Verbindungen in der Chemie zu erklären; sie bildet aber eine der wissenschaftlichen Grundlagen der Chemie und sollte daher schon aus diesem Grunde auch von den Vertretern der angewandten Chemie nicht ganz vernachlässigt werden. Sie hat aber auch unmittelbaren Werth für die chemische Industrie, welcher durchweg übersehen wird, da man ja doch nur dann beurtheilen kann, ob man durch Verbesserungen eines Schmelzofens, einer Zersetzungspfanne, eines Destillirapparates u. dgl. noch wesentlich an Brennstoff ersparen könnte, wenn man den tatsächlich erforderlichen Mindestbedarf an Wärme für den betreffenden Vorgang kennt. Wenn ferner auch auf Grund von Erfahrung die Grösse der Kühlfläche, die Menge des Kühlwassers bez. des Eises bei Herstellung von Salzsäure, Salpetersäure u. dgl., zur Mässigung bestimmter Vorgänge in den Farbenfabriken, Gährungsgewerben u. s. w. geschätzt werden kann, so werden doch oft in dieser Richtung Fehler gemacht, indem die Anlage viel zu gross, somit auch zu theuer veranschlagt, bez. hergestellt wird, oder — was meist noch schlimmer ist — viel zu klein. Die richtigen Grössenverhältnisse lassen sich nur dann voraus bestimmen, wenn man die Wärmemenge kennt, welche entwickelt oder beseitigt werden muss, wie z. B. S. 8 d. Z. an dem Kältebedarf einer Bierbrauerei gezeigt wurde¹⁾. Wie manche Anlage muss mit grossen Kosten geändert, ja beseitigt werden, weil sie nach Annahmen, nicht auf Grund von Berechnungen²⁾ ausgeführt wurde. Leider sind diese bis jetzt erst theilweise durchzuführen, da es noch vielfach an den erforderlichen Grundlagen fehlt.

[Fortsetzung S. 548.]

¹⁾ S. 9 Sp. 1 Z. 34 v. o. muss es heissen 4000 W. E. statt 3000 W. E.

²⁾ Nebenbei möge erinnert werden an:
„Den schlechten Mann muss man verachten,
Der nicht bedacht, was er vollbringt.“

Rothe

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Orsellin BB. Fr. Bayer & Co.	Faser zuerst schwarz-violett, dann schwarz; Lösung schwach indigo-blau.	Faser schwarzblau, Flüssigkeit indigo-blau, beim Verdünnen röthlich violett werdend.	Faser violett, Flüssigkeit röthlich violett.	Wie Na OH.
Congoroth Act.-Ges. Berlin.	Verd. HCl: Faser sofort blauschwarz. Conc. HCl: Faser sofort blauschwarz. Flüssigkeit farblos.	Faser blauschwarz: löst sich beim Umrühren mit dunkelblauer Farbe auf. Beim Verdünnen bleibt diese blauschwarz.	Faser kaum verändert, Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.
Benzopurpurin I B. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser rothbraun; Flüssigkeit farblos. Conc. HCl: Faser dunkelbraun.	Faserschwarzblau; Flüssigkeit schwarzblau; beim Verdünnen röthlich schwarz, dann violett.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Benzopurpurin II B. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser bläulich-schwarz; Flüssigkeit farblos. Conc. HCl: Faser blauschwarz.	Faser schwarzblau, Flüssigkeit dunkelblau; beim Verdünnen blau.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Deltapurpurin G. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser braunroth; Flüssigkeit farblos. Conc. HCl: Faser schmutzig grünlich-schwarz.	Faser blauschwarz; Flüssigkeit dunkelblau; beim Verdünnen zuerst grau, dann rothbraun.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Deltapurpurin 5 B. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser rothbraun. Conc. HCl: Faser olivschwarz.	Faser dunkel bräunlich olivenfarbig. Flüssigkeit schmutzig grün: beim Verdünnen rothbraun.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
BrillantCongo. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser braunroth; Flüssigkeit farblos. Conc. HCl: Faser röthlich schwarzviolett.	Faser blauschwarz; Flüssigkeit blau, beim Verdünnen purpurviolett.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Directroth. R. Geigy & Co.	Verd. HCl: Faser schwarzviolett. Conc. HCl: Faser blau, Flüssigkeit farblos.	Faserschwarzblau; Flüssigkeit schwarzviolett; beim Verdünnen graublau.	Faser dunkler und etwas blau-stichiger. Flüssigkeit ganz schwach braunroth.	Faser schön feuer-roth, Flüssigkeit kaum röthlich.
Naphtylenroth. B. A. S. F.	Faser dunkel schwarzgrün.	Faserblauschwarz; Flüssigkeit schwarzblau.	Beinahe keine Wirkung.	Laugt den Farbstoff ganz schwach aus, ohne die Farbe des Stoffes zu verändern.
Rosazurin B. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser dunkel purpurroth. Conc. HCl: Faser olivengrün.	Faser dunkelblau; Flüssigkeit dunkelblau; beim Verdünnen zuerst grünlich, dann rothviolett.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Congo-Corinth. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser schwarz. Conc. HCl: Faser ebenfalls schwarz.	Faser schwarz; Flüssigkeit dunkelblau; bleibt beim Verdünnen blau.	Faser bedeutend röthlicher, Flüssigkeit farblos; beim Waschen tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.	Faser röthlicher Flüssigkeit ganz, schwach rosaroth.

Farbstoffe.

Sn Cl ₂ + HCl	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser in der Kälte langsam, beim Kochen rasch entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Violetter Flecken, der beim Waschen verschwindet.
Faser zuerst blau-schwarz, dann blau, hierauf grau, endlich entfärbt, und zwar schon in der Kälte.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Schwarzblauer Flecken, mit NH ₃ wieder roth wie vorher. H NO ₂ : Faser rothbraun, mit NH ₃ tritt die ursprüngliche Farbe nicht mehr auf, sondern die Faser wird purpurbräunlich und die Flüssigkeit bläulich roth. Pikrinsäure: Faser blauschwarz.
Faser zuerst braunroth, dann rosa, schliesslich entfärbt.	Spuren von Farbstoff ausgelaugt.	H NO ₂ : Faser bräunlich schwarz. Pikrinsäure: Faser rothbraun. Bemerkung: Alle diese Farbstoffe, die gegen Na OH verhältnismässig beständig sind, werden durch heisse Seifenlösungen stark angegriffen, bez. ausgelaugt.
Faser zuerst blau-schwarz, dann hell-grau, schliesslich entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₂ : Faser bräunlichschwarz, dann mehr violett. Pikrinsäure: Faser dunkelbraun.
Faser zuerst dunkelbraun, dann heller, später rosaroth, schliesslich entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₂ : Faser violettschwarz, mit NH ₃ wird sie violettroth. Pikrinsäure: Faser braunroth.
Faser zuerst zinnumbraun, dann in der Kälte langsam entfärbt.	Etwas Farbstoff ausgelaugt.	
Faser zuerst rothbraun, dann entfärbt.	Spuren von Farbstoff ausgelaugt.	H NO ₂ : Faser schwarz, mit NH ₃ schwarzviolett. Pikrinsäure: Faser bräunlich.
Entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₂ : Faser rothbraun, durch NH ₃ unverändert. Pikrinsäure: Brauner Flecken.
Faser zuerst schwarz, dann sofort grau und in der Kälte ganz entfärbt.	Flüssigkeit ganz schwach rosaroth.	H NO ₃ : In der Mitte blauer Flecken mit grünem Rande. H NO ₂ : Faser gelblichbraun; wäscht man die Faser und bringt sie in Na OH, so wird sie dunkelbraun; die Flüssigkeit hellbraun.
Faser zuerst dunkel purpurroth, dann entfärbt.	Laugt etwas Farbstoff mit fuchsinrother Farbe aus.	H NO ₂ : Faser dunkel gelblichgrau, gewaschen und mit NH ₃ benetzt wird sie rothbraun.
Faser zuerst schwarz, dann blau, hierauf grau und schliesslich entfärbt.	Flüssigkeit kaum rosaroth gefärbt.	H NO ₂ : Faser dunkel schwarzblau; mit NH ₃ gewaschen wird die Faser dunkel fuchsinroth.

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Hessisch Purpur N. Leonh. & Co.	Verd. H Cl: Faser schwarz; Flüssigkeit farblos.	Faser schwarz, Flüssigkeit blau; beim Verdünnen graublau.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Hessisch Purpur B. Leonh. & Co.	Conc. H Cl: Faser dunkelgrau, fast schwarz.	Faser grauschwarz, Flüssigkeit schwach blau gefärbt.	Keine Wirkung; Flüssigkeit ganz schwach rosa.	Flüssigkeit ganz schwach rosa.
Azarin S. M. L. & Br.	Faser nach und nach dunkelbraunroth; Flüssigkeit kaum gefärbt. Beim Verdünnen tritt die ursprüngliche Farbe der Faser wieder auf.	Faser dunkler, Flüssigkeit schön roth. Beim Verdünnen werden Faser und Flüssigkeit gelb.	Faser mehr blau-roth. Lösung hell kirschroth.	Wirkt ähnlich aber schwächer als Na OH.
Azoeosin. Fr. Bayer & Co.	Faser dunkelroth violett; Flüssigkeit kaum lila. Beim Verdünnen tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.	Wie bei H Cl.	Faser schmutzig orange.	Faser scharlach-roth; Flüssigkeit kaum gefärbt.
Carmoisin. Fr. Bayer & Co.	Verd. H Cl: Keine Wirkung. Conc. H Cl: Faser dunkelroth violett; Flüssigkeit ganz schwach lila. Beim Waschen kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.	Faser schwarzviolett; Flüssigkeit ebenfalls.	Faser nur etwas brauner; Flüssigkeit hell rosa.	Faser unverändert; Flüssigkeit rosa.
Rhodamin. B. A. S. F.	Faser schmutzig ziegelroth; Flüssigkeit farblos. Beim Waschen tritt die ursprüngliche Farbe der Faser wieder auf.	Wie bei H Cl.	Faser etwas dunkler und etwas mehr blaustichig. Flüssigkeit ungefärbt.	Faser wie bei Na OH; Flüssigkeit schwach rosa und fluorescirend.
Primulinroth. Brook, Simpson u. Spiller.	Faser dunkel rothbrann; Flüssigkeit ganz schwach rothbraun.	Faser schwarzviolett, Flüssigkeit schmutzig dunkelviolett; beim Verdünnen roth.	Faser schmutzig dunkel braunroth.	Keine Wirkung.
Alizarin S (roth) mit Alaua.	Faser orangegelb; Flüssigkeit hell orange.	Faser orangebraun; Flüssigkeit orange, beim Verdünnen gelb.	Faser violett, Flüssigkeit ebenfalls violett.	Faser schön dunkelroth; Flüssigkeit farblos.
Alizarin S (purpuroth) mit Bichromat.	Faser bräunlich gelb; Flüssigkeit gelb.	Faser braun, Flüssigkeit hell braunroth; beim Verdünnen gelblich.	Faser violett, Flüssigkeit auch violett.	Keine Wirkung.

Gelbe

Chinolingelb. B. A. S. F.	Faser gelber, Flüssigkeit farblos; beim Verdünnen wird die ursprüngliche blassgelbe Farbe wieder hergestellt.	Wie mit H Cl.	Faser zuerst tiefer gelb, dann nach und nach entfärbt. Die gelbe Farbe tritt nach dem Waschen wieder auf.	Fast ohne Wirkung.
Auramin. B. A. S. F.	Faser fast entfärbt, Flüssigkeit farblos; beim Verdünnen wird die gelbe Farbe zum Theil wieder hergestellt.	Faser entfärbt, Flüssigkeit farblos.	Faser entfärbt, Flüssigkeit farblos; nach dem Waschen tritt die gelbe Farbe nur zum Theil wieder auf.	Faser blasser, Flüssigkeit farblos.

$\text{Sn Cl}_2 + \text{HCl}$	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser zuerst schwarz, dann entfärbt.	Flüssigkeit kaum gefärbt.	H NO_2 : Faser violettschwarz, mit NH_3 wird sie dunkel braunroth. Pikrinsäure : Faser braun.
Faser zuerst röthlichgrau, dann entfärbt.	Keine Wirkung.	Mit H NO_2 : Faser dunkel purpurviolet, mit NH_3 dunkel rothbraun.
Beim Kochen wird die Faser gelb und die Flüssigkeit gelb.	Flüssigkeit kaum rosa gefärbt.	Das Gewebe oder das Garn riecht häufig nach Türkisrothöl, die Asche enthält Zinn. HNO_2 : Keine Wirkung. HNO_3 : Orangerother Flecken. Fügt man NH_3 zur gelben Lösung, die man mit Sn Cl_2 und HCl erhält, so werden Faser und Flüssigkeit violett.
In der Kälte nur sehr schwache Wirkung; beim Erhitzen Faser vollständig entfärbt. Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.	HNO_3 : Brauner Flecken der beim Waschen wieder verschwindet.
In der Kälte schwache Wirkung; beim Kochen Faser vollständig entfärbt.	Keine Wirkung.	HNO_3 : Braunvioletter Flecken, der beim Waschen verschwindet.
In der Kälte keine Wirkung; beim Erhitzen Faser schmutzig braunroth. Flüssigkeit ganz schwach rosa.	Lufttrocken ganz schwach aus und gibt eine fluorescirende Lösung.	HNO_2 : Keine Wirkung. HNO_3 : Orangerother Flecken, der beim Waschen wieder ganz verschwindet. Rhodamin widersteht dem Kochen mit Seife sehr gut.
Faser nur sehr langsam zu hellem Rothbraun entfärbt.	Keine Wirkung.	HNO_2 : Keine Wirkung. (Dieser Farbstoff wird von R. Geigy als Polychromin verkauft).
Faser nach und nach orange, Flüssigkeit gelb. (Schon in der Kälte.)	Keine Wirkung.	Die gelbe Farbe der Sn Cl_2 -Lösung wird durch NaOH schön violett.
In der Kälte keine merkliche Wirkung. Beim Erhitzen Faser braunroth; Flüssigkeit schwach braunroth.	Keine Wirkung.	HNO_3 : Orangegegelber Flecken.
In der Kälte keine Wirkung, beim Erhitzen Lösung gelb, Faser etwas blasser.	Keine Wirkung.	HNO_3 gibt einen tiefgelben Flecken, wahrscheinlich nur von der Wirkung der HNO_3 auf die Wolle herrührend.
Entfärbt in der Kälte langsam, beim Erhitzen sehr rasch.	Keine Wirkung.	HNO_3 gibt einen farblosen bez. weissen Flecken, der nach und nach in der Mitte orange wird und nur einen weissen Rand hat. (S. Chinolingelb.)

Farbstoffe.

In der Kälte keine Wirkung, beim Erhitzen Lösung gelb, Faser etwas blasser.	Keine Wirkung.	HNO_3 gibt einen tiefgelben Flecken, wahrscheinlich nur von der Wirkung der HNO_3 auf die Wolle herrührend.
Entfärbt in der Kälte langsam, beim Erhitzen sehr rasch.	Keine Wirkung.	HNO_3 gibt einen farblosen bez. weissen Flecken, der nach und nach in der Mitte orange wird und nur einen weissen Rand hat. (S. Chinolingelb.)

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Chrysamin. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser blass-gelb. Conc. HCl: Faser rothbraun, Flüssigkeit hell rosa. Beim Verdünnen gelb.	Faser fuchsinsroth; Flüssigkeit rothviolett.	Faser dunkelorange, Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser hellorange; Flüssigkeit farblos.
Chrysophenin. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser schwarzviolett; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser braun, dann dunkel rothviolett. Beim Verdünnen blau.	Faser unverändert, Flüssigkeit kaum gelblich.	Keine Wirkung.
Hessisch Gelb. Leonh. & Co. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser heller. Conc. HCl: Faser schwarzblau, Flüssigkeit violett.	Faser dunkel violett; Flüssigkeit rothviolett.	Faser schön dunkelroth; Flüssigkeit hell rosa.	Faser dunkelorange, Flüssigkeit kaum orangeroth.
Brillant Gelb. Leonh. & Co. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser dunkel violett; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser schwarzviolett, Flüssigkeit violett.	Faser kirschroth, Flüssigkeit kaum rosa.	Wie mit Na OH.
Curcumin W. Act.-Ges. Berlin. Leonh. & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser schwarzviolett; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser schwarzviolett, Flüssigkeit schön violett; beim Verdünnen blau.	Wie bei Brillantgelb.	Wie bei Brillantgelb.
Tartrazin B. A. S. F.	Faser etwas mehr orange, Flüssigkeit gelb.	Wie HCl.	Faser etwas mehr orange, Flüssigkeit orangegegelb.	Wie Na OH, nur etwas schwächer.
Citronin. Gerber & Uhlmann.	Faser dunkel rothviolett, beim Verdünnen wird die rothviolette Flüssigkeit fuchsinsroth.	Faser dunkel violett; Flüssigkeit violett.	Faser schmutzig grünlichgelb, Lösung farblos; wird beim Verdünnen gelb.	Faser unverändert, Flüssigkeit farblos.
Primulingelb. Brook, Simpson & Spiller.	Keine merkliche Wirkung.	Zuerst wird die Faser etwas lebhafter und dunkler gelb, dann blassgelb.	Faser etwas lebhafter und mehr orangegegelb; Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.
Toluylen Orange G. K. Öhler & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser violett, Flüssigkeit röthlich. Beim Verdünnen nehmen Faser und Flüssigkeit die ursprüngliche Farbe wieder an.	Faser fuchsinsroth, Flüssigkeit nicht stark gefärbt.	Faser hell orangeroth, Flüssigkeit kaum merklich gefärbt.	Keine Wirkung.
Toluylen Orange R. K. Öhler & Co.	Verd. HCl: Faser mehr rosaroth. Conc. HCl: Faser blässer, Flüssigkeit gelb. Beim Verdünnen wird die Lösung fleischfarbig, die Faser rosa-roth.	Faser gelblich, Flüssigkeit gelb.	Faser etwas mehr orangeroth; Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.
Primulinorange Brook, Simpson & Spiller.	Faser rothbraun; Flüssigkeit auch rothbraun.	Faser orangebraun, Flüssigkeit dunkelroth.	Faser dunkel rothbraun; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Keine Wirkung.

$\text{Sn Cl}_2 + \text{HCl}$	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser zuerst schmutzig-gelb, nur langsam entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO_3 : Brauner Flecken, der nach und nach röthlichgrau wird.
Faser zuerst bräunlich-gelb, dann entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO_2 : Keine Wirkung. H NO_3 : Violetter Flecken.
Faser zuerst blassgelb, dann nach und nach vollständig entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO_3 : Bräunlicher Flecken mit hellgelbem Rande. H NO_2 : Wirkt wie verdünnte H Cl .
Faser zuerst schmutzig-gelb, dann rasch und vollkommen entfärbt.	Keine Wirkung.	
Faser zuerst bräunlich-gelb, dann entfärbt.	Keine Wirkung.	
Beim Erhitzen entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO_3 : Keine Wirkung.
Faser zuerst gelblich-braun, beim Erhitzen entfärbt; Flüssigkeit etwas gelblich.	Laugt sehr schwach aus.	H NO_3 : Zuerst rothvioletter Flecken, dann in der Mitte fuchsinroth, am Rande violett.
Schwache Wirkung.	Keine Wirkung.	H NO_2 : Die Faser wird ziemlich dunkelorange; mit NH_3 behandelt orangebraun. Mit β -Naphtol roth.
Faser zuerst mehr rosa-roth, beim Kochen entfärbt. Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.	H NO_2 : Die Faser wird grau, mit NH_3 verwandelt sich die graue Farbe in schmutzig gelb.
Faser zuerst rosaroth, wird beim Kochen erst ziemlich langsam entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO_2 : Die Faser wird lila grünlich, mit NH_3 verwandelt sich die Farbe in röthlich grau. H NO_3 : Anfangs schmutzig röthlich violetter Flecken, der nach und nach grau wird.
Faser zuerst orange-braun, dann entfärbt.	Laugt etwas Farbstoff aus.	H NO_3 : Rothbrauner Flecken.

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Oriol. J. R. Geigy & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser dunkelrot, Flüssigkeit hellrot. Beim Verdünnen wieder gelb.	Wie bei HCl.	Faser orangeroth, Flüssigkeit farblos.	Faser orangegelb, Flüssigkeit kaum gefärbt.
Croceinorange. Fr. Bayer & Co.	Faser röthlich braun; Flüssigkeit rosaroth.	Faser dunkler; Flüssigkeit orange. Beim Waschen wird die Faser wieder orange.	Faser orangebraun; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Keine Wirkung.
Anthracin. J. R. Geigy & Co. Aus natürlichen gelben Farbstoffen abgeleitet.	Faser etwas grünlicher gelb; Flüssigkeit ebenfalls. Versetzt man mit Wasser, so werden Faser und Flüssigkeit farblos.	Wie bei HCl.	Faser etwas tiefer gelb; Flüssigkeit schwach gelb.	Faser unverändert; Flüssigkeit kaum gelb gefärbt.
Xanthaurin. J. R. Geigy & Co. Aus natürlichen gelben Farbstoffen abgeleitet.	Wie Anthracin.	Wie Anthracin.	Wie Anthracin.	Wie Anthracin.
Galloflavin. B. A. S. F. (Garn mit Alaun, Weinstein und SnCl ₂ gefärbt).	Faser etwas dunkler; Flüssigkeit gelb; beim Verdünnen Faser und Flüssigkeit fast farblos.	Wie bei HCl.	Faser etwas dunkler und mehr orangegelb; Flüssigkeit gelb.	Faser dunkler und eher schwach olivengrün; Flüssigkeit fast ungefärbt.

Grüne

Resorcingrün. Durand & Huguenin.	Faser gelbgrau; Flüssigkeit orangeroth.	Faser hellbraun, Flüssigkeit ebenfalls. Beim Verdünnen keinen Farbenumschlag.	Faser schwach dunkler, Flüssigkeit ganz schwach grün.	Keine Wirkung.
--	---	---	---	----------------

Blaue

Victoriablau. B. A. S. F.	Faser zuerst blauschwarz; Flüssigkeit röthlich. Beim Verdünnen wird die Faser zuerst grün, dann wieder blau.	Wie bei HCl.	Faser dunkelbraunroth; Flüssigkeit farblos.	Faser schwarzblau; Flüssigkeit farblos.
Azoblau. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Keine Wirkung. Conc. HCl: Faser schwarzblau; Flüssigkeit farblos.	Faser blauschwarz; Flüssigkeit blau.	Faser kirschroth, Flüssigkeit ganz schwach rosa.	Faser dunkelvioletroth; Flüssigkeit rosaroth.
Benzoazurin G. Fr. Bayer & Co.	Faser blauschwarz; Flüssigkeit farblos.	Faser schwarzblau; Flüssigkeit grünlich-blau; beim Verdünnen mehr röthlichblau.	Faser dunkelcarmoisinroth; Flüssigkeit schwach rosa.	Faser dunkelviolet; Flüssigkeit schwach kirschroth.
Baslerblau. Durand & Huguenin.	Faser dunkelgrau; Flüssigkeit gelb. Beim Verdünnen wird die Faser wieder blau.	Faser zuerst blauschwarz, dann grün, endlich gelblich. Flüssigkeit gelb. Beim Verdünnen beide wieder blau.	Faser dunkler.	Keine Wirkung.

$\text{Sn Cl}_2 + \text{HCl}$	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser zuerst schwach gelb, dann nach und nach entfärbt. Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.	HNO_2 : Keine Wirkung. HNO_3 : Schwach orangerothe Flecken. (Der Farbstoff zeichnet sich durch verhältnissmässig bedeutende Lichtechtheit aus.)
In der Kälte fast keine Wirkung; beim Kochen rasch und vollständig entfärbt.	Keine Wirkung; oder kaum orange roth gefärbt.	HNO_3 : Schwarzblauer Flecken. Chlorkalk: Faser bräunlich, dann entfärbt.
Faser etwas heller; Flüssigkeit ebenfalls. Beim Kochen findet keine weitere Entfärbung statt.	Keine Wirkung.	HNO_3 : Brauner Flecken, der nach und nach in der Mitte hellbraun wird, und am Rande dunkler bleibt. Fe_2Cl_6 : Faser und Flüssigkeit olivengrün. Alaun gab die charakteristische grüne Fluorescenz des Gelbholzes nicht. Die Asche enthält Chrom oder Thonerde.
Wie Anthracin.	Wie Anthracin*).	(Anthracin und Xanthaurin dürften beide von Kreuzbeeren abstammen?)
Keine besondere Wirkung.		Mit Fe_2Cl_6 erwärmt, Faser schmutzig olivengrün.

Farbstoffe.

Entfärbt schwach, Flüssigkeit bräunlich.	Keine Wirkung.	HNO_3 : Gelbbrauner Flecken. Die Asche enthält Eisen.
--	----------------	---

Farbstoffe.

In der Kälte Faser dunkler blau; beim Kochen grünlich blau; Flüssigkeit in der Wärme grünlich, beim Erkalten hellblau.	Laugt etwas Farbstoff in der Kälte aus, reichlich beim Kochen.	HNO_3 : Zuerst schwarzer Flecken, der nach und nach rotbraun wird; durch NH_3 in braungelb verwandelt; letztere Farbe bleibt nach dem Waschen.
Faser zuerst schwarzblau, dann langsam entfärbt.	Keine Wirkung.	Pikrinsäure: Faser schwärzlich braun.
Entfärbt nur langsam.	Keine Wirkung.	Durch Kochen mit Seifenlösung färbt sich die Flüssigkeit stark blau.
Keine Wirkung.	Flüssigkeit ganz schwach blau.	HNO_3 : Schwarzer Flecken.

*) Bemerkung: Diesen Versuchen nach scheinen beide Farbstoffe, wenn nicht identisch, jedenfalls sehr nahe verwandt zu sein. Die Proben, mit welchen die Reactionen vorgenommen wurden, waren mit Aluminiumacetat gebeizt; Anthracin und Xanthaurin werden besonders mit Chromacetat für Dampffarben benutzt. Zum Färben gibt Chromacetat keine guten Resultate.

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Neublau. Casella & Co.	Faser rothlich violett.	Faser dunkel grau; Flüssigkeit grau.	Faser braunlich violett; Flüssigkeit schwach rosaroth.	Wie bei Na OH.
Nilblau. B. A. S. F.	Faser zuerst grünlich, dann orangegelb; Flüssigkeit orangegelb.	Faser und Flüssigkeit braunrot; beim Verdunnen zuerst gelb, dann grün, endlich wieder blau.	Faser rot; Flüssigkeit rosa.	Faser violett.
Naphtylenblau G. Fr. Bayer & Co.	Faser bräunlich violett; Flüssigkeit braunlich-orange.	Faser schwarzbraun, Flüssigkeit dunkelbraun; beim Verdunnen schmutzig blau.	Faser braun; Flüssigkeit braunlich orange.	Faser braunlich violett; Flüssigkeit hell rothlich.

Violette

Echtviolett.	Faser dunkel blau-schwarz, Flüssigkeit schwach blaulich.	Faser schwarz, Flüssigkeit graublau; beim Verdunnen zuerst grunblau, dann roth. Faser wieder violett.	Faser schwärz-blau, Flüssigkeit schwach violett.	Faser unverändert, Flüssigkeit ganz schwach violett.
Azoviolett.	Verd. HCl: Faser blau. Conc. HCl: Faser schwarzblau; Flüssigkeit farblos.	Faser schwarzblau; Flüssigkeit blaugrun.	Faser carmoisin-roth, Flüssigkeit farblos.	Faser dunkel-violet; Flüssigkeit schwach fuchsin-roth.
Hessischviolett.	Faser dunkelblau, Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser dunkel violettblau, Flüssigkeit schwarzblau; beim Verdunnen blauviolett.	Faser rother, Flüssigkeit farblos.	Faser rother, Flüssigkeit schwach rothlich violett.
Heliotrop.	Verd. HCl: Faser dunkel violett. Conc. HCl: Faser schwarzblau, Flüssigkeit hellblau, beim Verdunnen violett.	Faser schwarzblau, Flüssigkeit blau.	Faser dunkel carmoisinroth, Flüssigkeit farblos.	Keine besondere Wirkung.
Säureviolett 7 B. Fr. Bayer & Co.	Faser grün, Flüssigkeit gelblich braun, beim Verdunnen grunblau.	Faser zuerst schwärzlich, dann braun, dann braunroth; Flüssigkeit braunroth. Beim Verdunnen grünblau.	Faser gleich entfarbt, Flüssigkeit farblos.	Wie Na OH.
Gallocyanin. Durand & Huguenin.	Faser violett, Flüssigkeit schon violett.	Faser dunkel blau-schwarz. Flüssigkeit intensiv Berlinerblau; beim Verdunnen hell fuchsinroth.	Faser schwar-zviolet, Flüssigkeit schmutzig purpurviolett.	Wie Na OH, nur etwas schwacher wirkend.
Muscarin. Durand & Huguenin.	Faser blauschwarz, Flüssigkeit schmutzigblau.	Faser grünlich schwarz, Flüssigkeit grünlich, b. Verdunnen schmutzig violett.	Faser bräunlich-schwarz; Flüssigkeit kaum gefärbt.	Faser violettblau, Flüssigkeit kaum violett.

Sn Cl ₂ + HCl	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser zuerst grün, dann fast entfärbt. Flüssigkeit farblos, wird an der Luft rasch wieder grünlich, dann blau.	Flüssigkeit ganz schwach blau.	
Faser zuerst grün, dann entfärbt; Flüssigkeit farblos, wird an der Luft grünlich blau.	Flüssigkeit ganz schwach blau	H NO ₃ . Zuerst gelber Flecken, dann in der Mitte grün, am Rande gelb.
Faser entfärbt, Flüssigkeit farblos	Flüssigkeit ganz schwach violett.	Dampfe von H Cl genügen schon, um die blaue Farbe der Faser in chocolatebraun zu verwandeln. (Dieser Farbstoffe eignet sich besonders zum Drucken, nicht so gut zum Färben)

Farbstoffe.

Faser in der Kälte langsam, beim Kochen rasch entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₃ . Blauschwarze Flecken
Entfärbt nur langsam.	Keine Wirkung.	Pikrinsäure: Faser schwarz. Durch verdünnte Essigsäure geht die violette Farbe schon in blau über.
Faser zuerst schon blau, erst durch ziemlich fortgesetztes Kochen entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₂ . Die Faser wird schmutzig grauviolett, durch Na OH in schmutzig carmoisinioth verwandelt H NO ₂ . Grosser Flecken mit flachsblauem Rande.
Faser zuerst dunkelgrau, dann entfärbt	Keine Wirkung	H NO ₂ : Die Faser wird grünlichgrau, gewaschen und mit NH ₃ behandelt wird sie braunlich orange, Flüssigkeit schwach braunlich Pikrinsäure: Faser dunkelbraun.
Faser schon grün, Flüssigkeit blaugrün. Beim Verdunnen Faser und Flüssigkeit blau.	Keine Wirkung	H NO ₂ . Keine Wirkung H NO ₃ . Anfangs olivengrüner, dann schmutzig gelber Flecken. Beim Waschen bleibt seine Farbe unverändert.
Faser schon in der Kälte gelblich grau werdend, Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung	H NO ₂ : Faser schmutzig grauviolett; Flüssigkeit zuerst blau-grün, dann grün, schliesslich gelb.
Faser schwarzlich, beim Erhitzen blau, dann grün, endlich gelblich grau.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Schwarzer Flecken. (Muscarin wird vermutlich durch Einwirkung eines Nitroso-körpers auf ein Dioxy-naphthalin dargestellt; es zieht direct auf Wolle und Baumwolle und gibt dunkelviolette Tone.)

Braune

Farbstoff	H Cl	H ₂ SO ₄	Na OH	NH ₃
Benzobraun. Fr. Bayer & Co.	Verd. HCl: Faser mehr rothbraun. Conc. HCl: Faser viel dunkler; Flüssigkeit purpurroth.	Faser braunschwarz, Flüssigkeit dunkelbraun.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Anthracenbraun. B. A. S. F.	Faser gelber und heller; Flüssigkeit bräunlich-gelb.	Faser heller und röther, Flüssigkeit kastanienbraun, beim Verdünnen gelb.	Faser schwarz, Flüssigkeit grau.	Faser bräunlich grau; Flüssigkeit kaum gefärbt.
Echtbraun R G. Act.-Ges. Berlin.	Faser dunkel rothviolett; Flüssigkeit violett. Beim Verdünnen wird die Faser wieder braun.	Wie bei HCl.	Faser lebhaft dunkel carmoisinroth; Flüssigkeit kirschoth.	Wie NaOH.

Schwarze

Cachou Laval.	Faser ziemlich unverändert; Flüssigkeit ganz schwach grau.	Faser etwas gelbstichiger; was namentlich nach dem Auswaschen hervortritt.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.
Alizarinschwarz. B. A. S. F.	Faser bleibt schwarz, Flüssigkeit ganz schwach grünblau.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit ganz schwach grünblau.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit schwach hellblau.	Keine Wirkung.
Brillantschwarz. B. A. S. F.	Faser bleibt schwarz, Flüssigkeit ganz schwach rothviolett.		Faser scheint etwas grünlicher schwarz; Flüssigkeit violett-schwarz.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit schwarz-violett.
Naphtolschwarz. M. L. & Br.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit röthlich.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit olivengrün.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit kaum röthlich.	Keine Wirkung.
Resorcin-schwarz. Durand & Huguenin.	Faser gelbgrau; Flüssigkeit orangebraun.	Faser braun; Flüssigkeit braun.	Faser unverändert; Flüssigkeit ganz schwach grünlich.	Keine Wirkung.
Wollschwarz. Act.-Ges. Berlin.	Faser bleibt schwarz; Flüssigkeit hellblau; beim Verdünnen rosa-roth.	Wie bei HCl.	In der Kälte keine Wirkung; beim Kochen Faser dunkel violett; Flüssigkeit violett.	Keine Wirkung.

Farbstoffe.

Sn Cl ₂ + HCl	Alkohol	Sonstige Reactionen und Bemerkungen.
Faser gelblicher und heller, Flüssigkeit braungelb.	Luigt nur spurenweise Farbstoff aus.	(Benzobraun widersteht dem Licht sehr schlecht.)
Faser bräunlich gelb; Flüssigkeit ebenfalls.	Luigt spurenweise Farbstoff aus.	H NO ₃ : Schwarzer Flecken.
Faser anfangs dunkler, beim Kochen rasch entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Schwarzer Flecken, der rasch hell rothbraun wird.

Farbstoffe.

Faser schwach röthlicher oder bräunlicher.	Keine Wirkung.	Man wird selten Zeug oder Garn finden, die mit Cachou Laval allein gefärbt sind; als Grundfarbe kann es natürlich schwer entdeckt werden. Doch gelingt es, wenn es mit Auramin, Gelbholz, Fuchsin u. s. w. nachgefärbi wurde.
Erst beim Kochen wird die Faser bräunlich; Flüssigkeit gelb.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Erst nach einigen Minuten entsteht ein dunkler oliven-grüner Flecken.
Beim Kochen Faser dunkel granatrot, schliesslich fast entfärbt. Flüssigkeit farblos.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Dunkel rothbrauner Flecken.
Beim Kochen Faser bis zu hellgrün entfärbt. Beim Waschen wird sie blau.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Nach einiger Zeit brauner Flecken. Dieser Farbstoff stellt eine sinnreiche Mischung von Grün, Violett, Orange, Indulin u. s. w. vor; trotzdem erhält die Wolle eineziemlich schwarze Farbe, die etwas violettsichtig ist.
Faserhellbraun; Flüssigkeit hellbraun.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Braungelber Flecken. Die Asche enthält Eisen.
Faser entfärbt.	Keine Wirkung.	H NO ₃ : Nach einem Augenblick hell rothbrauner Flecken.

Die Lehre von den Wärmevorgängen, welche durch chemische Vorgänge bedingt sind, die Thermochemie, ist i. J. 1840 durch Hess (Poggend. 50 S. 385) dadurch begründet, dass derselbe zeigte: die einem chemischen Vorgange entsprechende Wärmeentwicklung ist stets dieselbe, ob der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen Abschritten verläuft. Sie wurde dann namentlich durch Thomsen³⁾ und Berthelot⁴⁾ weiter ausgebildet.

Als Einheit gilt meist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen. In der Chemie wählt man als Gewichtseinheit 1 g, und bezeichnet diese Wärmeeinheit mit cal. Auf den Vorschlag Berthelot's wird oft eine 1000 mal grössere Einheit: Cal verwendet. Ostwald wählt dagegen, entsprechend dem Vorschlage von Schuller und Wartha (1877), als Wärmeeinheit: K, diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser zwischen dem Siedepunkte und dem Gefrierpunkte abgibt; dieselbe ist 100 mal so gross, als die spec. Wärme des Wassers zwischen 15 und 18°. Unter Berücksichtigung der veränderlichen spezifischen Wärme des Wassers⁵⁾ ist K etwa = 100,6 cal. Man kann jedoch meist setzen:

$$1 \text{ Cal} = 10 \text{ K} = 1000 \text{ cal.}$$

Für technische Zwecke ist es vorzuziehen, das Kilogramm als Gewichtseinheit zu nehmen; ob man außerdem die spec. Wärme des Wassers bei 0° oder bei 18° wählt, ist bei den hier in Frage kommenden Berechnungen wohl selten wesentlich, wenngleich letzterer Werth den Vorzug hat, dass bei 15 bis 18° die Bestimmungen in der Regel tatsächlich ausgeführt werden. Da ferner bei Verwendung von Cal fast immer, bei K oft noch Decimalstellen erforderlich sind, so verzichtet man besser auf die verschiedenen Einheiten und rechnet (mit entspr. Abrundung), um jeden Irrthum zu verhüten, lediglich mit der Wärmeeinheit (W. E.) als derjenigen Wärmemenge, welche 1 k Wasser von 0 auf 1° (bez. von 17 auf 18° erwärmt)⁶⁾. Da dann

³⁾ J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen (Leipzig 1882 bis 1888).

⁴⁾ Berthelot: Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermocheinie (Paris, Dunod 1879). Vgl. ferner

Al. Naumann: Handbuch der Thermochemie (Braunschweig 1882).

Horstmann: Theoretische Chemie.

W. Ostwald: Verwandtschaftslehre (Leipzig 1887).

⁵⁾ Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 65 u. 403.

⁶⁾ 1 Cal ist allerdings = 1 W. E. Bei den Rechnungen werden die in Cal angegebenen Werthe aber stets auf 1 Grammmol., die in W. E. ange-

alle Rechnungen für Kilogrammmoleculargewichte, bei cal aber für Grammmoleculargewichte ausgeführt werden, so sind die betreffenden Zahlen gleich. (Vgl. S. 370 d. Z.)

Nach der allgemeinen Gleichung der mechanischen Wärmetheorie⁷⁾:

$$dQ = dU + dW,$$

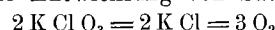
in welcher dQ die aus- oder eintretende Wärme, dU die Änderung der inneren Energie und dW die äussere Arbeit bedeutet, ist bei bedeutenden Raumveränderungen auch die mechanische Arbeit zu berücksichtigen. Bei Gasentwickelungen muss der Druck der atmosphärischen Luft überwunden werden. Bei 760 mm Barometerstand ist der Atmosphärendruck auf je 1 qc Fläche $76 \times 13,6 = 1033,6$ g, auf 1 qm somit 10336 k. Da 425 mk das mechanische Wärmeäquivalent, so erfordert die Ausdehnung um 1 cbm

$$10336 : 425 = 24,3 \text{ W. E.}$$

Da das Kilogrammmoleculargewicht aller Gase = 22,3 cbm, so werden bei 0° bei der Entwicklung eines Kilogr.-Mol. eines Gases $22,3 \times 24,3 = 542$ W. E. verbraucht, bei t° aber

$$542 (1 + 0,00367 t) \text{ W. E.}$$

Bei der Entwicklung von Sauerstoff:



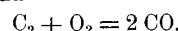
sind (wenn sich der Sauerstoff im Apparate auf 0° abkühlte) zur Überwindung des Atmosphärendrucks für die $3 \times 32 = 96$ k oder $3 \times 22,3 = 66,9$ cbm Sauerstoff $3 \times 542 = 1626$ W. E. erforderlich; entweicht der Sauerstoff mit 20°, aber 1745 W. E.⁸⁾.

Diese Wärme wird natürlich wieder frei, wenn die Gase gebunden werden, z. B. bei der Oxydation des Weldonschlammes, der Herstellung des Chlorkalkes u. dgl.

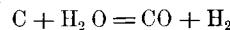
Bei der Entgasung der Kohlen⁹⁾ im Generator sind zur Überwindung des Druckes für je 1 k Kohle entspr. 0,3 cbm Gas, wenn dasselbe mit 600° den Generator verlässt,

$$0,3 \times 24,3 \times (1 + 0,00367) = 24 \text{ W. E.}$$

erforderlich. Bei der Vergasung des Koks zu Kohlenoxyd findet ebenfalls Volumenzunahme statt, da



ebenso nach



gebenen auf ein Kilogrammmol. bezogen. Die Zahlen für W. E. sind also 1000 mal grösser als für Cal.

⁷⁾ Vgl. auch R. Rühlmann: Handbuch der mechanischen Wärmetheorie (Braunschweig 1885).

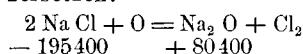
⁸⁾ Bei den gewöhnlichen Berechnungen wird diese durch die Temperatur bedingte Arbeit der Ausdehnung der Gase meist durch die spec. Wärme derselben mit berücksichtigt.

⁹⁾ Vgl. Z. 1887. 2. S. 149; Jahrest. 1887 S. 158.

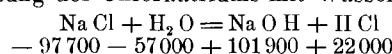
bei der Vergasung mit Wasserdampf; doch darüber später.

Betrachten wir z. B. die Chlorverbindungen. Bei der Vereinigung von 1 k Wasserstoff mit 35,5 k Chlor zu 36,5 k Chlorwasserstoff werden nach Thomsen 22000 W. E. frei, bei der Bildung von festem Chlornatrium aus 23 k Natrium und 35,5 k Chlorgas 97700 W. E., bei der Bildung von Natriumhydrat aus 23 k Natrium, 1 k Wasserstoff und 16 k Sauerstoff aber 101900 W. E., während die Reaction $\text{Na}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}$ 80400 W. E. liefern.

Der Versuch Chlornatrium durch Sauerstoff zu zersetzen:

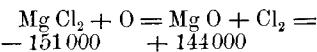


erscheint bei dem gewaltigen Wärmebedarf von 115000 W. E. aussichtslos. Die Zersetzung des Chlornatriums mit Wasserdampf:



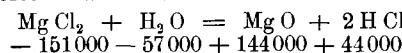
würde dagegen nur 30800 W. E. erfordern. Dass sie trotzdem bis heute nicht praktisch ausführbar ist, hat schon Lunge (S. 96 d. Z.) hervorgehoben.

Allgemeine Beachtung findet augenblicklich die Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium durch Glühen im Luftstrom:



Es sind also nur 7000 W. E. erforderlich. Nimmt man aber an, dass sich aus dem feuchten Chlormagnesium erst Magnesiumhydrat bildet, dessen Bildungswärme = 149000 W. E., so wären nur 2000 W. E. erforderlich. Pechiney (S. 148 d. Z.) verwendet Oxychlorid. Da nach André (Ann. chim. ph. 1884) ein geschmolzenes Gemenge von $\text{Mg O} + \text{Mg Cl}_2$ 15400 W. E. gibt, $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Mg O}$ dagegen — 600 W. E., so dürfte sich daraus theilweise erklären, weshalb das Pechiney'sche Gemenge bei der Herstellung nicht über 300° erhitzt werden darf¹⁰⁾.

Soll aus Chlormagnesium Salzsäure hergestellt werden:

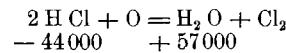


so sind 20000 W. E. erforderlich; dieses Verfahren stellt sich also im Wärmebedarf ungünstiger als die Herstellung von Chlor, weil eben die Bildungswärme des Wasserdampfes grösser ist, als die des Chlorwasserstoffes. Noch ungünstiger stellt sich die Sache, wenn man vom krystallisierten Chlor-

¹⁰⁾ Vielleicht auch theilweise dadurch, dass das Wasser als Magnesiumhydrat vorhanden ist, welches sich beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

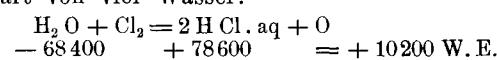
magnesium ausgeht, da bei der Bildung von $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus Mg Cl_2 noch 33000 W. E. frei werden, welche bei der Zersetzung wieder zugeführt werden müssen. Die Entwicklung von Salzsäure beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlormagnesium ist somit durch thermochemische Vorgänge allein bis jetzt nicht erklärlich¹¹⁾.

Einfach stellt sich dagegen die Oxydation des Chlorwasserstoffs durch atmosphärischen Sauerstoff beim Deacon'schen Verfahren und den Versuchen von Kingzett (S. 330 d. Z.):



Für je 71 k Chlor werden somit in der Deacon'schen Zersetzungskammer 13000 W. E. frei. Bei guter Isolirung der Wände dürfte diese Wärme genügen, die erforderliche Temperatur der Thonfüllung zu erhalten, ohne besondere Erhitzung des Chlorwasserstoff- und Luftgemisches. Wie gross die nachfolgende Kühlvorrichtung sein muss, hängt natürlich von der Zusammensetzung des Gasgemenges und dessen Temperatur ab.

Die Angabe von Mond (S. 448), dass bei der Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium Chlor und Wasserdampf wieder Chlorwasserstoff zurückbilden, erscheint unwahrscheinlich. Dass Chlorwasser leicht in Salzsäure übergeht, erklärt sich aus der grossen Lösungswärme derselben; in Gegenwart von viel Wasser:



Um die Berechnung des Wärmebedarfes des Pechiney'schen Zersetzungsofens übersichtlicher zu machen, sei angenommen, die Zusammensetzung des bei 1000° zersetzenen Gemisches sei

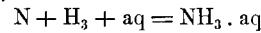
Chlormagnesium	47,5 Proc.
Magnesia	30,0
Wasser	22,5

Die Hälfte des Chlores entweiche als Salzsäure; 200 k der Masse würden dann geben:

Chlor	35,5 k
Chlorwasserstoff	36,5
Wasserdampf	36,0
Magnesia	100,0
	208,0

Dazu sind 8 k Sauerstoff aus der eingesetzten atmosphärischen Luft verbraucht. Man darf wohl annehmen, dass 200 cbm Luft mit hindurchgehen (die 8 k Sauerstoff brau-

¹¹⁾ Bei der Bildung von Ammoniak in wässriger Lösung aus 14 k Stickstoff, 3 k Wasserstoff und viel Wasser:



werden 20400 W. E. frei, und doch ist die Reaction praktisch unausführbar.

chen hier nicht weiter berücksichtigt zu werden). Die Erhitzung derselben auf 1000° erfordert nun

$$200 \times 0,31 \times 1000 = 62000 \text{ W. E.}$$

Die 100 k Magnesia:

$$100 \times 0,244 \times 1000 = 24400 \text{ W. E.}$$

Das Chlor:

$$35,5 \times 0,12 \times 1000 = 4260 \text{ W. E.}$$

Der Chlorwasserstoff:

$$36,5 \times 0,19 \times 1000 = 6935 \text{ W. E.}$$

Das Wasser:

$$36 [620 + (900 \cdot 0,48)] = 37872 \text{ W. E.}$$

Für die Entwicklung von 35,5 k Chlor aus Chlormagnesium sind 3500, für Chlorwasserstoff 10000 W. E. erforderlich. Somit ergibt sich folgende Wärmevertheilung für je 35,5 k Chlor:

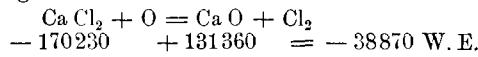
Chemische Arbeit	13500 W. E.
Lufterhitzung	62000
Magnesia	24400
Wasserdampf	37900
Chlor und Chlorwasserstoff	11200
	149000 W. E.

Dazu kommen die Verluste durch Leitung und Strahlung des Mauerwerkes. Da fast die Hälfte des Wärmeverbrauches auf die Erhitzung der Luft entfällt, so ist die Regelung der Luftzufuhr sehr wesentlich. Es wäre auch sehr zu empfehlen, die Luft in ähnlicher Weise wie es beim Heissblasen des Ofens geschieht¹²⁾, durch die abziehenden Gase möglichst hoch vorzuwärmen. Gleichzeitig würde dadurch der Kühler entlastet, welcher jetzt

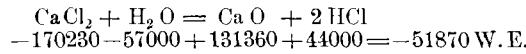
$$62000 + 37900 + 11200 = 111100 \text{ W. E.}$$

zu bewältigen hat.

Bei der Verarbeitung von Chlorcalcium ergeben sich:

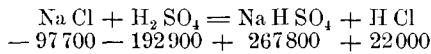


und

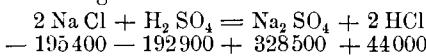


Chlorcalcium stellt sich also bezüglich des zur Zersetzung erforderlichen Wärmebedarfes wesentlich ungünstiger als Chlormagnesium.

Bei der Herstellung von Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure bildet sich zunächst Bisulfat:



Der Wärmebedarf ist also fast Null. Bei der Bildung von Monosulfat:



sind dagegen 15800 W. E. erforderlich; zur Beendigung der Reaction muss somit das

¹²⁾ Vgl. F. Fischer: Wagner's Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 450.

Gemenge erhitzt werden, wie ja auch die Erfahrung zeigt.

Zur Berechnung des Gesamtwärmebedarfes eines Sulfatofens sei angenommen, dass die zur Zersetzung von 117 k Chlornatrium erforderlichen 98 k Schwefelsäure mit 30 k Wassergehalt verwendet werden, dass der Chlorwasserstoff im Mittel mit 400°, der Wasserdampf im Durchschnitt mit 500° entweichen, während das Sulfat auf 600° erhitzt wird.

Die spec. Wärme des Sulfates zu 0,232 angenommen, sind zur Erhitzung der 142 k Sulfat

$$142 \times 0,232 \times 600 = 19766 \text{ W. E.}$$

erforderlich.

Die spec. Wärme des Chlorwasserstoffes ist im Mittel 0,19, somit

$$73 \times 0,19 \times 400 = 5548 \text{ W. E.}$$

Um Wasser von etwa 17° in Dampf von 500° überzuführen, sind 812 W. E. erforderlich, für 30 k somit 24360 W. E.

Unter Berücksichtigung des Schornsteinzuges u. dgl. u. dgl. mögen für die von dem entwickelten Chlorwasserstoff geleistete Arbeit (S. 548) rund 500 W. E. gerechnet werden. Somit für

Erhitzung des Sulfates	19766 W. E.
- des Chlorwasserstoffes	5548
- des Wasserdampfes	24360
Chemische Arbeit	15800
Mechanische Arbeit d. HCl	500
	zusammen rund 66000 W. E.

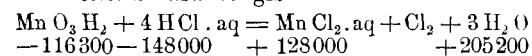
Bei der Salzsäurecondensation sind durch Abkühlung zu beseitigen für

Wasserdampf	24360 W. E.
Chlorwasserstoff, Eigenwärme	5548
- Lösungswärme	
etwa rund	15000
	zusamm. rund 45000 W. E.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass zwar der Wasserdampf, nicht aber die Feuergase in die Condensation gelangen.

Selbstverständlich sollen diese Zahlen nur andeuten, in welcher Weise — auf Grund von entsprechenden Analysen — derartige Rechnungen ausgeführt werden können.

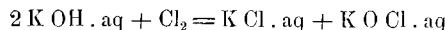
Der leichten Ausführbarkeit der Oxydation des Weldon schlammes entsprechend, ist dieselbe mit Wärmeentwicklung verbunden, indem die Bildung von Oxydulhydrat 94770, die des Superoxyhydrates 116280 W. E. liefert. Die Zersetzung des letzteren mit conc. Salzsäure gibt:



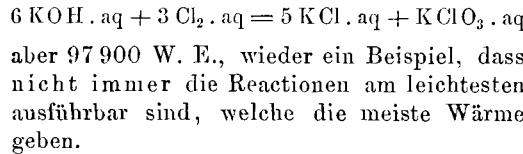
rund 69000 W. E. Sobald daher das Gemisch auf die Reactionstemperatur gebracht ist, geht die Chlorentwicklung leicht vor sich.

Die Wärmeverhältnisse der Chlorkalk-

fabrikation sind m. W. noch nicht festgestellt, wohl aber, dass nach der Reaction



bei Bildung von Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung 24600 W. E. frei werden, bei Bildung von Kaliumchlorat in wässriger Lösung:



Neue Farbstoffe.¹⁾

Darstellung von Oxydiphenylbasen. Wird nach L. Casella & Co. in Frankfurt (D.R.P. No. 44770) dem Verfahren des Hauptpatentes No. 44209 (S. 428 d. Z.) der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α -Diazonaphthalin und p-Phenolsulfosäure entsteht, so erhält man in entsprechender Weise Alkominlinge des Diamidoxyphenyl-naphtyls. Es werden z. B. 37,8 k naphtalinazophenetolsulfosäures Natron in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 k Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendetem Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt.

Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässigter Einwirkung von Reduktionsmitteln in glatter Weise die Diamidoxydiphenylsulfosäure bez. die Diamidoxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über.

Beispiel 1. 30 k benzolazophenolsulfosäures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmählich eine saure Lösung von 19 k Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das salzaure Salz der Diamidoxydiphenylsulfosäure in Krystallen aus. Dasselbe wird in einem

¹⁾ Vgl. S. 60, 83, 121, 153, 174, 206, 305, 394 411, 428, 468, 530 d. Z.

geschlossenen Gefäß 8 Stunden auf 170° erhitzt. Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidoxydiphenyls.

Beispiel 2. 31,4 k toluolazophenolsulfosäures Natron werden in angegebener Weise reducirt und das Zinn mit Zink entfernt. Durch essigsäures Natron wird die schwer lösliche Diamidoxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidoxyphenyltolyls entsteht.

Patent-Ansprüche: 1. Verwendung der Naphthalinazophenolsulfosäure an Stelle der Benzolazophenolsulfosäure in dem im Haupt-Patent beschriebenen Verfahren.

2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Diamidoxydiphenyls und des Diamidoxyphenyltolyls durch Reduction der Benzol- bez. Toluolazophenolsulfosäure.

3. Verfahren zur Darstellung des Diamidoxydiphenyls und des Diamidoxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 2. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld (D.R.P. No. 44779). Von Griess (Ber. deutsch. G. 14 S. 300) ist ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt, und alsdann in den Patenten No. 27954 und 33088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden. Ferner ist durch das Patent No. 38664²⁾ gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung als auch besonders bei dem 1½ständigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, unterscheidet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° erhitzt.

²⁾ Jahresb. 1884 S. 588; 1885 S. 517; 1887 S. 750. Um Verwechslungen zu vermeiden, möge ausdrücklich hervorgehoben werden, dass diese Quellenangaben sich auf den Jahresb. d. chem. Technologie von Fischer beziehen.