

verschlossen, welcher in dem Gummirohr leicht beweglich ist.

Von dem zu untersuchenden Salze wird bei höherer Temperatur eine gesättigte Lösung in einem weiten Reagensglas gemacht. Dieses Reagensglas taucht man sodann in ein Becherglas mit warmem Wasser, welches in einem Sandbade steht und durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Die Salzlösung kühlt sich bald auf die Temperatur des Wasserbades ab. Stimmt die Temperatur des Bades mit der der Lösung überein, so hält sich die Temperatur der Lösung hinreichend lange constant. Sodann wird die Lösung mit dem oben beschriebenen Apparat durch Auf- und Abbewegen einige Minuten lang umgerührt und sodann der Glasstab für einen Moment aus dem Gummischlauch gezogen. Sofort fließen einige Tropfen der Lösung, von den ausgeschiedenen Salztheilchen befreit, in das Gläschen. Das Gummirohr wird wieder durch den Glasstab geschlossen, der Apparat aus der Lösung genommen, durch Eintauchen in Wasser von der anhaftenden Lösung befreit, das Wasser durch Fliesspapier abgetrocknet, der Kork entfernt und durch den eingeschliffenen Glasstopsel ersetzt. Die Temperatur der Lösung wird durch ein mit dem Apparat eingetauchtes Thermometer genau bestimmt. Aus dem Gewicht der erhaltenen Lösung und dem in dieser Lösung enthaltenen Salz lässt sich die Löslichkeit bestimmen.

Das Wasserbad mit dem die Lösung enthaltenen Reagensglas wird durch Verkleinerung der Flamme auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt und der Versuch mit einem anderen ähnlichen Apparat wiederholt. Auf diese Weise lassen sich in kurzer Zeit eine hinreichende Anzahl Bestimmungen erhalten, so dass daraus die Löslichkeitscurve construirt werden kann. Die mit dem Apparat für ein und dasselbe Salz zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuche stimmen untereinander, sowie auch mit den sonst angegebenen Resultaten sehr gut überein.

Ein Beitrag zur Schiff'schen Farbreaction.

Von

O. F. Müller.

Der Übergang der rothen Farbe einiger mit Fuchsinfärbter Lacke in's Violette veranlasste mich, die Wirkungsweise einiger Harze und deren Lösungsmittel, sowie einiger anderer Stoffe näher zu untersuchen.

Die als Reagens verwandte Fuchsinslösung war eine 0,025 prozentige und durch Einleiten von Schwefeldioxyd vollständig entfärbt. Geprüft wurden: Körnerlack, Rubin-, Orange- und gebleichter Schellack, ferner Sandarac, Kopal spritl., ord. amerik. Harz, engl. gelb. Harz, ord. und venet. Terpentin als Lösungen, bez. Emulsionen, in 7 prozentiger Boraxlösung, indem die festen Harze als feines Pulver mit der Boraxlösung gekocht wurden. Dammar, fein gepulvert, wurde mit Petroleumbenzin im Wasserbade gekocht. Ord. polnisches, feinstes amerik. und officinelles Terpentinöl, dann Ölsäure wurden nur mit dem Reagens tüchtig durchgeschüttelt. Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Glycerin, ferner Aldehyd und Aceton, alles chemisch rein, wurden nach Verdünnen mit dem gleichen Vol. Wasser und Abkühlen auf 15°, arabisches und Kirschgummi nach dem Quellenlassen mit kaltem Wasser ebenso behandelt. Benzoë wurde in entfärbter Äthylalkohol-Fuchsinslösung und Lanolin in Glycerinemulsion geprüft.

Es reagirten:

Körnerlack	Nach einigen Min. schwach purpur, ziemlich gleich bleibend.
Rubinschellack	Sofort purpur, später in Violett bis Blauviolett übergehend.
Orange-Schellack	Sofort purpur, später in Violett bis Rothstichblau übergehend.
Gebleichter „	Sofort purpur, später in Blauviolett übergehend.
Sandarac	Sofort purpur, später intensiver und blauästichiger werdend.
Kopal spritl.	Sofort rothviolett, später intensiver und in Violett übergehend.
Dammar	Nach einigen Min. schwach violett, später intensiver werdend.
Benzoë	Nach einigen Min. schwach violett, später intensiver werdend.
Ord. amerik. Harz	Sofort schwach purpur, später intensiver und in Rothviolett übergehend.
Gelb. engl. „	Sofort purpur, in Blauviolett übergehend.
Ord. Terpentin	Sofort schwach purpur, später intensiver und in Rothviolett übergehend.
Venetianer „	Nach einigen Minuten deutlich blauviolett, später intensiver.
Ord. poln. Terpentinöl	Nach 1 bis 2 Min. schwach rothviolett, dann sehr langsam beim Stehen intensiver werdend.
Fein. amerik. „	Nach 1 bis 2 Min. deutlich rothviolett, rasch intensiver und mehr violett werdend.
Offic. „	Nach 1 bis 2 Min. purpur, rasch in Violett übergehend.

Methylalkohol	Nach 1 bis 1½ Min. tritt ein violetter Schein auf, der sehr langsam stärker wird und nach 15 Min. am intensivsten: violett ist. Schwach aufgekocht: fuchsinfarben, beim Stehen wieder rasch und vollständig nachblauend; bei Schwefigsäure-Überschuss rasch verblasend.	producte gewonnenen und ihm daher näher stehenden Harze und Öle eine viel geringere Reactionsfähigkeit zeigen als die sorgfältiger raffinierten: so zeigt Körnerlack die geringste und träge, Orange- und gebleichter Schellack die grösste Reactionsfähigkeit; ebenso zeigt sich vom braunen zum gebleichten Harze, vom ord. braunen zum farblosen venetianischen Terpentin, vom ord. braunen zum wasserhellen offic. Terpentinöl eine Zunahme derselben.
Äthylalkohol	Nach ½ bis 1 Min. rothvioletter Schein, der rasch zunimmt und nach 8 bis 10 Min. am intensivsten: rothviolett ist. Schwach aufgekocht fuchsirroth, beim Stehenlassen nur schwach nachblauend, später, besonders bei Schwefigsäure-Überschuss, rasch bis zur Farblosigkeit verblasend.	Bei Prüfung von Terpentinöl jeder Art war stets nur das wässrige Reagens, wie das Öl ebenfalls gefärbt, und durch öfteres kräftiges Schütteln wurde die Reaction sehr beschleunigt. Da somit die Vermuthung nahe lag, es würde die Reaction durch einen in Wasser löslichen Bestandtheil oder Gemengtheil desselben erzeugt, so wurde Wasser mit Terpentinöl öfter kräftig durchgeschüttelt, sodann, nach Scheidung des Öles vom Wasser durch Abheben und mehrmaliges Abgiessen und Filtration, letzteres mit dem Reagens geprüft: es zeigte sich gar keine Färbung, wohl aber trat dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Terpentinöl auf; dabei zeigte keines der drei geprüften Sorten die Ozonreaction: also folglich jener von Kowalesky gefundene, übrigens in Wasser lösliche Körper ausgeschlossen ist, die Reaction zu bedingen.
Amylalkohol	Nach 1 bis 2 Min. bei öftrem Durchschütteln schwach rothviolett, bei öftmaligem Durchschütteln sehr langsam intensiver werdend. Gibt keine Reaction.	Übersättigung mit Schwefigsäurelösung, sowie Einleiten von Schwefeldioxyd hat auf die durch obige Harze und Öle erzeugte Reaction, also den hier entstehenden Farbstoff bez. Farblack keine Wirkung, ebenso tritt nach Aufkochen keine Farbenänderung und Stehenlassen kein Verblasen ein, im Gegentheil beschleunigt Wärme das Fortschreiten der Reaction.
Glycerin Aldchyd	Sofort intensiv rothviolett, nach und nach in Dunkel-Blauviolett bis Rothstichblau übergehend. Nach 15 bis 20 Min. höchste Intensität. Der wässrige Theil des Reagens, sowie der wasserunlösliche Theil des Aldehydes sind gefärbt. Beim Stehen, besonders bei Schwefigsäure-Überschuss, findet langsames Verblasen statt.	Durch ganz verdünnte Säuren wird aus der Lösung oder Emulsion der Harze in Boraxlösung erst der Harzlack des entstandenen Farbstoffes, dann erst das überschüssige Harz ausgeschieden, und ist ersterer in denselben Lösungsmitteln löslich wie das Harz, dem er seine Entstehung verdankt. Auf Zusatz von Salzsäure geht die violette Färbung der Reaction in Blau, Grün und endlich in's Farblose über, erscheint aber beim vollständigen Abstumpfen mit Ammoniak in ursprünglichem Tone wieder, erst grösserer Überschuss bewirkt abermalige Entfärbung.
Aceton	Erst sofort mässig violett, rasch intensiver und rothviolettert werdend. Nach 15 bis 20 Min. höchste Intensität: Rothviolett. Beim Stehen, besonders bei Schwefigsäure-Überschuss, ebenfalls langsam verblasend.	Was nun die Reactionen der oben beschriebenen Alkohole, sowie des Aldehydes und Ketons der Essigsäure anbetrifft, so ist die Reactionsfähigkeit von Aldehyd die grösste. Die Reaction tritt am schnellsten ein, erreicht am ehesten ihren Höhepunkt
Ölsäure	Erst sofort violett, durch Schütteln immer intensiver; der wässrige und ölige Theil sind gefärbt.	
Lanolin Gummi arab. Kirschgummi	Violette Reaction. Gibt keine Reaction. Die in Wasser am wenigsten quellbaren Theile, eckige, unregelmässige Kerne in der quellbaren Substanz zeigen sich nach kurzer Zeit, beim Stehen immer intensiver werdend, violett gefärbt.	

Es geht also, je grösser die Reactionsfähigkeit der zu prüfenden Körper ist, desto rascher und vollständiger die Umwandlung von Roth in Blau über und tritt die Färbung um so tiefer auf, je grösser die Menge des reactionsfähigen Körpers in der Substanz ist.

Es muss bei Betrachtung obiger Reactionstabelle sofort auffallen, dass gerade die auf die einfachste Weise aus dem Roh-

und zeigt das blaueste Violett. Bei Aceton tritt dieselbe langsamer ein, verläuft langsamer und zeigt ein rothstichigeres Violett als Aldehyd. Bei den einwerthigen Alkoholen der Fettsäurereihe ist die Reactionsfähigkeit noch geringer und zwar nimmt dieselbe mit der Grösse des Moleküls ab. So zeigt Methylalkohol ein rothstichigeres Violett als Aceton, der Eintritt und Verlauf der Reaction ist bedeutend träger als bei vorigem. Bei Äthylalkohol geht zwar die Reaction rascher vor sich, aber die Färbung ist noch rothstichiger und verblassen auf Zusatz von überschüssiger Schwefligsäurelösung noch schneller. Amylalkohol zeigt die trägeste Reactionsfähigkeit und gibt das rötheste Violett. Glycerin als dreiwerthiger Alkohol zeigt gar keine mehr.

Alle obige Reactionen verblassen bei Überschuss von Schwefligsäure und zwar um so rascher, je grösser derselbe und je höher die Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit ist, daher unter diesen Umständen dieselbe unvollständig vor sich gehen oder selbst ganz ausbleiben kann; deshalb soll die Temperatur vor Zusatz des Reagens 18° nicht übersteigen, andernfalls mindestens auf obige abzukühlen ist.

Der durch angeführte Reaction entstehende Farbstoff ist leicht löslich in Wasser, Methyl- bis Amylalkohol und Glycerin, Aldehyd, Aceton, Chloroform und Ölsäure, schwerer löslich in Äthyläther, ganz unlöslich in Terpentinöl und Petroleumäther.

Von anderen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe geben ähnliche Farbreactionen nur noch Methylviolet R und B. Die Eintrittsdauer, sowie der Farbenton der Reaction mit den einwerthigen Alkoholen, Glycerin, Aceton und Aldehyd ist vollkommen gleich der mit Fuchsin; bei den Terpentinölen und Harzen dagegen erhalten die Färbungen einen bläulicherem, bez. violetteren Stich. Ihr Verhalten gegen überschüssige Schwefligsäure ist dasselbe wie das der Fuchsirreaction, und scheint eine ganz analoge Verbindung zu entstehen, bei der die vermehrte Anzahl der Methylgruppen eine kaum merkbare Verschiebung des Tones nach Blau hin bewirkt.

Äthylviolet reagiert mit Methyl- und Äthylalkohol gar nicht mehr und mit Aldehyd und Aceton kaum noch.

Brennstoffe, Feuerungen.

Für Koksöfen empfiehlt O. Dilla (D.R.P. No. 53 860) folgende Neuerungen. In der Anordnung Fig. 277 sind für jeden Ofen Heizräume an einer Seite, in der Anordnung Fig. 278 zu beiden Seiten des Ofens gewählt. Fig. 273 und 274 sind Längsschnitte durch den Ofenraum; Fig. 275 und 276 stellen Längsschnitte durch die Heizräume und Fig. 277 und 278 Querschnitte durch Ofen und Heizräume dar.

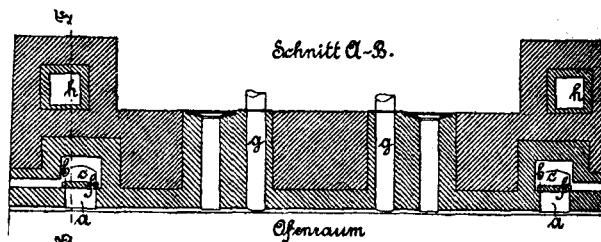


Fig. 273.

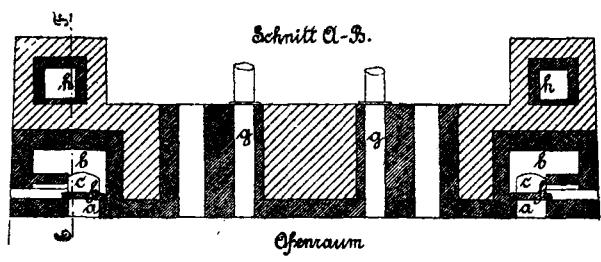


Fig. 274.

Bei dem Betriebe ohne Gewinnung von Theer und Gaswasser treten die aus den Kohlen entwickelten Gase bei Abschluss der Gaswege *g* durch die Gewölböffnungen *a* in die Gaseintrittsräume *b*, gelangen von dort aus durch die Öffnungen *c* in die über den Seitenzügen liegenden ersten Verbrennungs-kanäle *d*, welche sie durch die Öffnungen *e* den Seitenzügen zuführen. Werden die Gewölböffnungen *a* von der Stirnseite des Ofens aus mit dem Schieber *f* geschlossen, so kann der Betrieb mit Gewinnung von Theer und Gaswasser aufgenommen werden. Die Ofengase werden dann durch die Öffnungen *g* abgesaugt und gelangen nach Abscheidung der Nebenproducte durch die Leitung *i* in die Heizräume *d*, von wo aus dieselben in die Seitenzüge eintreten. Die Leitung *h* führt bei den gewählten Anordnungen Luft, welche durch Abzweigungen in regelbarer Menge in die Heizräume *d* gelangt. Die über den Seitenzügen befindlichen Verbrennungsräume *d* sollen sowohl bei dem Betriebe mit, als auch ohne Gewinnung der Nebenproducte unbedingt die ersten Verbrennungsräume bilden, also auch dann, wenn dieselben für jeden Ofen zu

beiden Seiten desselben angeordnet werden. Auf den Beginn der Ausnutzung der Gase in den über den Seitenzügen liegenden Kanälen *d* wird deshalb besonderes Gewicht

Entlüftungsventil *L*, Manometer *E*, Wasserstandsanzeiger *H* und Thermometer *T* ausgestattet; das Wasser fliesst beständig in Form eines Regens zu und in demselben

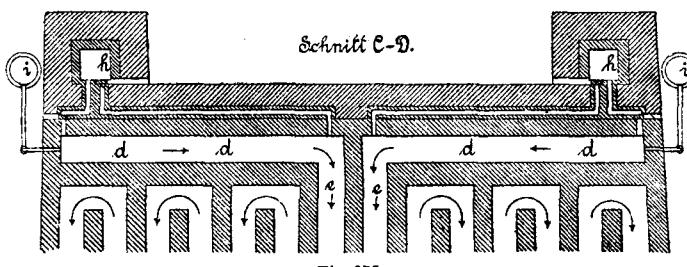


Fig. 275.

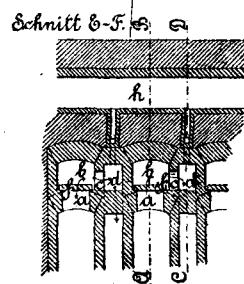


Fig. 277.

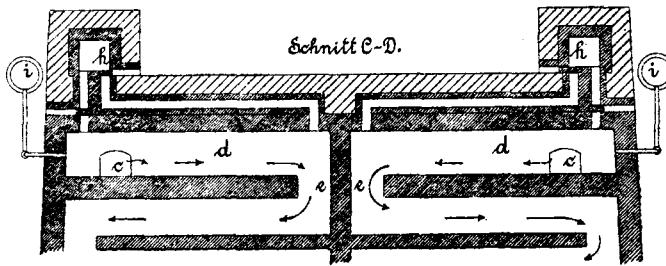


Fig. 276.

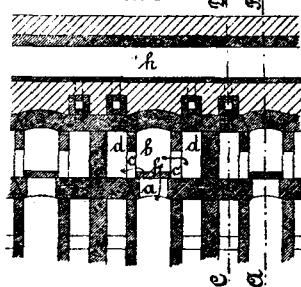


Fig. 278.

gelegt, weil dann den unteren, meist an und für sich durch die Anordnung der Züge begünstigten Ofenraum vorher schon wesentlich ausgenutzte Gase umspülen.

Die Gewinnung harter Schwarzkohle aus Torf, Holz, Schlempe, Braunkohle u. dgl. unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenproducten will L. Zwillinger (D.R.P. No. 53776) durch Vermittelung von Luft erzielen, welche durch Waschen mit Wasser sauerstoffärmer gemacht ist. Zu diesem Zwecke wird atmosphärische Luft durch Rohr *K* (Fig. 279) in

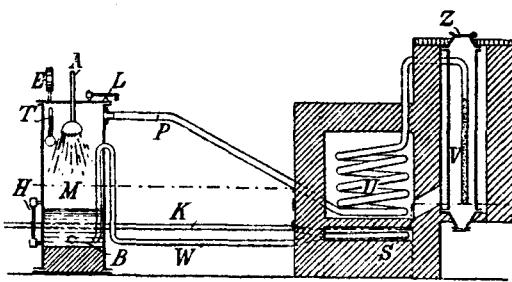


Fig. 279.

ein geheiztes Schlangenrohr *S* getrieben, von wo sie, auf etwa 90° erwärmt, durch ein Rohr *W* in den unteren Theil eines bis etwa zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllten Mischgefäßes *M* tritt. Dieses ist mit brauseähnlichem Wasserzulauf *A*, Wasserablauf *B*,

Massen wieder ab. Die so sauerstoffärmer gewordene und mit etwa 270 bis 295 g Wasserdampf in 1 cbm beladene Luft wird mit 1 bis 1,25 Atm. Spannung durch ein Rohr *P*, Überhitzer *U*, Siebrohr *V* in den erwärmten und mit Holz, Torf, Braunkohle, Knochen, Schlempe u. dgl. gefüllten Verkohlungscylinder *Z* gepresst, welcher mit Kühlvorrichtungen in Verbindung steht. In dem Überhitzer *U* wird die aus dem Mischbehälter *M* kommende Luft auf etwa 320 bis 400° erhitzt, gleichzeitig wird die Ummauerung des Verkohlungscylinders genügend angewärmt. Durch die so überhitzte, wasserdampfreiche, sauerstoffarme Luft fällt nun das Verkohlungsmaterial in dem Cylinder verkohlt werden.

Auf diese Weise sollen etwa 800 bis 1200 k Retortenfüllung in etwa 5 bis 6 Stunden verkohlt werden. Hiernach wird der Kohleninhalt in schmiedeiserne Kühlgefässe entleert und der Verkohlungscylinder sofort auf's Neue mit frischem Material beschickt. Die sich während der Verkohlung entwickelnden Dämpfe werden durch starke Wasserkühlung kondensiert, die Gase dagegen durch Verbrennung zur Beleuchtung und Beheizung benutzt. Für je 800 k des zu verkohlenden Materials werden etwa 40 bis 42 cbm mit Wasserdampf gesättigter Luft während 6 Stunden verbraucht. Aus 100 k trockenem Buchenholz soll man 50 bis 55 k Holz-

säure mit 5,8 k 95 proc. Essigsäure und 2,2 k 93 proc. Holzgeist (letzterer mit 72 Proc. CH_4O und 28 Proc. $(CH_3)_2CO$ erhalten, während mittels überhitzten Wasserdampfes die gewonnene Holzsäure auf 85 bis 100 k verdünnt ist und die Ausbeute nur 5,2 k 85 proc. Essigsäure und 1,8 k 90 proc. Holzgeist einschl. Aceton beträgt.

Bunsenbrenner. Die Firma Carl Meissner in Leipzig hat der Red. d. Z. eine neue Form des Bunsenbrenners zugeschickt, bei welchem das durch Schraube *d* (Fig 280)

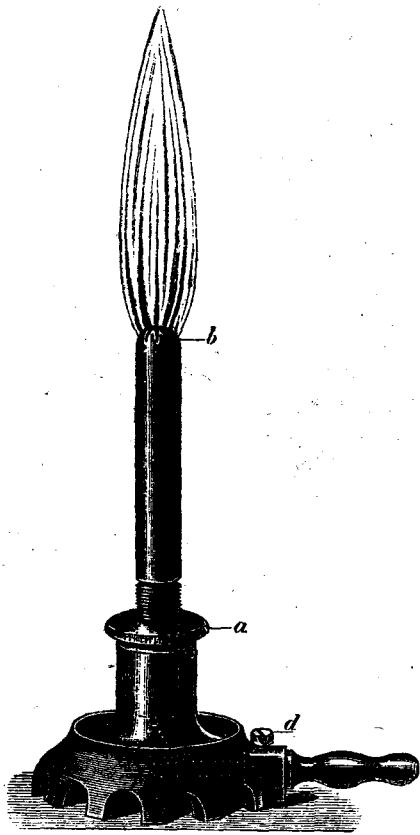


FIG. 280.

befestigte Gaszuführungsrohr mit einer kegelförmigen Spitze *c* versehen ist. Durch Scheibe *a* kann das oben mit Schlitten versehene Brennrohr *b* auf- und niedergeschraubt und dadurch die Menge der von unten zutretenden Luft geregelt werden. In Folge dieser Einrichtung kann man das Zurückschlagen der Flamme viel leichter verhüten als bei den gewöhnlichen Brennern.

Für die Herstellung von Zündhölzern empfiehlt G. Kassner (Bayer. Ind. G. 1890 S. 458), an Stelle von Bleisuperoxyd bleisauren Kalk zu verwenden.

Hüttenwesen.

Kohlung von Eisen. Phönix, Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb (D.R.P. No. 53784) findet ferner, dass für einige Stahlsorten die directe Kohlung am vortheilhaftesten kurz vor dem Eintritt oder während desselben in die Gussform vorgenommen wird. Das zerkleinerte Kohlungsmittel (vgl. S. 623 d. Z.) gelangt aus dem Behälter *A* (Fig. 281) in die Gänge

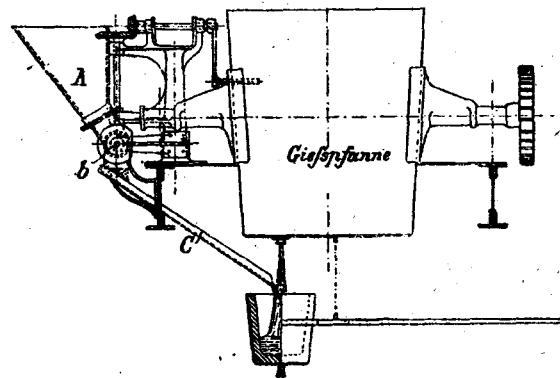


FIG. 281.

der Transportschnecke *b* oder die Fächer eines Fächerrades. Die Windungen des Blattes der Transportschnecke sind derart eingerichtet, dass bei jeder Umdrehung genau die gleiche Menge Kohlungstoff in die Leitrinne *C* tritt und von hier aus in ununterbrochenem, stets gleich starkem Strom sich mit dem Strom des zu kohlenden Eisens kurz vor Eintritt desselben in die Gussform vereinigt.

Die Gewinnung von Silber durch Amalgamation in Bolivia beschreibt A. Gmeiling (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 294). Beachtenswerth ist besonders, dass elektrische Ströme ohne Spannung die Amalgamation in keiner Weise fördern. Ein elektrischer Strom von 70 V. Spannung kürzte die Arbeitsdauer ab, die Ausbeute wurde aber nicht verbessert. Die Verwendung der Elektricität wurde daher aufgegeben.

Den Davis - Colby'schen Schachtrösten mit Gasfeuerung empfiehlt St. G. Valentine (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 370).

Secunda-Roheisen bespricht C. A. Jacobsson (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 453).

Caledonische Nickelerze enthalten nach Th. Moore (Chem. N. 62 S. 180) 15,6 bis 48,4 Proc. Nickeloxydul, wesentlich als Silicat.