

## Elektrochemie.

Elektrolytisches Niederschlagen von Metall. Nach H. Thofehrn (D.R.P. No. 73 563) leitet man zur Erzielung eines ebenen Niederschlages aus Kupfer oder einem anderen Metall auf einem Cylinder oder einem anderen Rotationskörper innerhalb eines elektrolytischen Bades oder zur Erzielung eines solchen Niederschlages auf einem in ein elektrolytisches Bad eingelegten Gegenstand während des elektrolytischen Vorganges auf die zu überziehenden Flächen einen elektrolytischen Flüssigkeitsstrom unter Druck. Die elektrolytische Flüssigkeit wird nach dem unteren Theil des Behälters abgezogen, hierauf zu ihrer Reinigung und um sie auf die ursprüngliche Dichte zurückzu bringen, in ein Reinigungsgefäß gedrückt, worauf sie von Neuem auf die Kathoden zurückgeleitet wird, um denselben Kreislauf zu beginnen. Die Anoden werden gerade oder geneigt stehend auf einem Leiter angeordnet, welcher — seitlich von den Stromanschlüssen für die Anoden — gegen die angreifende Flüssigkeit durch eine isolirende Schicht aus Kautschuk, Guttapercha u. dgl. isolirt oder einfach in Blei eingehüllt wird. Um Körper herzustellen, die zur allseitigen Ablagerung des Niederschlages, sowie zur Einwirkung des gegen sämmtliche Theilchen des letzteren gerichteten Flüssigkeitsstromes einer Drehung bedürfen, werden die Kathoden auf einer Achse angeordnet. Sollen Gegenstände hergestellt werden, die zu ihrer innigen allseitigen Berührung mit dem Flüssigkeitsstrom einer Drehung nicht bedürfen, so genügt es, dieselben auf einem Rahmen oder auf Querbalken aufzulegen, welche die Gegenstände an ihrem Platze halten.

Der elektrische Strom wird an die Anoden herangeleitet, geht von denselben durch die Flüssigkeit nach den Kathoden, um dann nach dem nächsten Bade zu gehen und endlich zu seinem Ausgangspunkt zurückzukehren. Fig. 116 zeigt im Schnitt die allgemeine Anlage eines elektrolytischen Bades mit den die vorliegende Erfindung bildenden Neuerungen, Fig. 117 im Querschnitt das zum Niederschlagen dienende Gefäß. Fig. 118 und 119 zeigen in zwei rechtwinklig zu einander liegenden Schnitten das Niederschlagsgefäß zum Niederschlagen von Metall auf ebenen Flächen.

Sollen Cylinder oder Dorne 1 mit dem bei der Elektrolyse sich ausscheidenden Metall überzogen werden, so ist dieses Verfahren dasselbe, als wenn eine beliebige Rotationsfläche mit Niederschlag überzogen werden soll. Die Cylinder oder Dorne werden zwischen

Zapfen 2 eingelegt und durch die Welle 3 von einem beliebigen Motor aus und durch eine geeignete Übertragung bez. durch einen oder mehrere Riemen 4 in Umdrehung versetzt. Der elektrische Strom wird bei 6 zugeführt und geht nach den gerade oder ge-

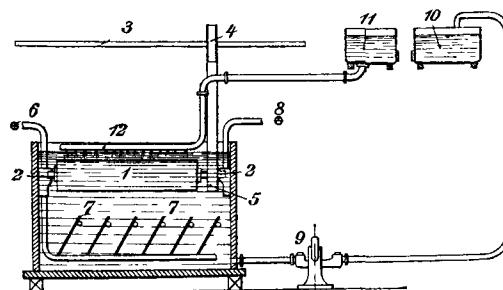


Fig. 116.

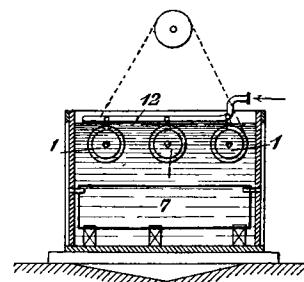


Fig. 117.

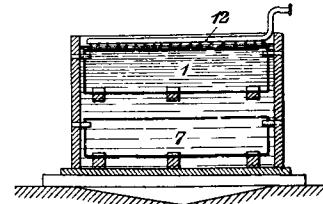


Fig. 118.

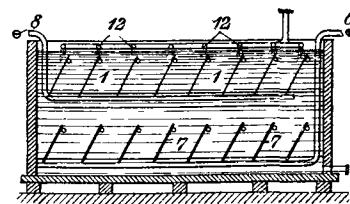


Fig. 119.

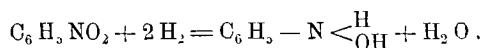
neigt gestellten Anoden 7 am Boden des Kastens; der Strom geht durch das Bad hindurch, schlägt das Metall auf den Kathoden nieder und tritt bei 8 aus, um zur Elektricitätsquelle zurückzukehren.

Die elektrolytische Flüssigkeit wird durch den Gang einer Pumpe 9 in beständigem Kreislauf erhalten, indem die Pumpe sie aus dem Kasten abzieht und in einen hochgestellten Kasten oder Bottich 10 überleitet, in welchem sie gereinigt, d. h. von der guten Beschaffenheit des Niederschlages schädlichen Beimengungen befreit wird. Aus diesem Bot-

tich gelangt die Flüssigkeit in einen daneben aufgestellten Bottich 11, in dem sie von Neuem filtrirt wird; von hier fällt die Flüssigkeit herab und benetzt die Kathoden unter einem nach der Höhenlage des Speisebottichs 11 sich richtenden Druck. Das Benetzen der Kathoden durch die elektrolytische Flüssigkeit erfolgt durch geeignete Spritzröhren 12, die eventuell in ihrer Längsrichtung hin- und herbewegt werden können, damit sämmtliche Theile der Kathode gleichmäßig benetzt werden. Bei Cylindern sind diese Spritzröhren gerade, während letztere sich bei Rotationsflächen diesen Flächen anschmiegen können. Die Löcher in den Spritzröhren 12 liegen sehr eng bei einander, damit sämmtliche Theilchen des metallischen Niederschlages der Wirkung des unter leicht veränderlichem Druck herabfallenden Flüssigkeitsstromes unterliegen. Ein in dem Rohr vorgesehener Längsspalt kann denselben Zweck verrichten. Soll das Benetzen unter sehr geringem Druck erfolgen, so kann das Spritzrohr durch einen einfachen Überlauf ersetzt werden. Durch die Vereinigung der Vorrichtungen soll man auf der Aussenfläche der Kathoden einen vollständig homogenen Niederschlag erzielen, mit welchem das Metall die von der Industrie gewünschte Beschaffenheit erhält.

In der Anordnung des Apparates nach Fig. 118 und 119, mit welchem man auf ebenen Flächen Niederschläge erzielen will, stehen die Kathoden 1 schräg und erhalten den Flüssigkeitsstrom aus den Spritzröhren 12, der wie im vorigen Falle den Niederschlag nach Maassgabe seiner Bildung benetzt.

Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung, der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 75 260). Wenn man die Reduction der Nitroverbindungen in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure vornimmt, so findet eine Reduction der Nitro- zur Amidogruppe statt, ausserdem wird aber noch das zur Amidogruppe in der p-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituirt, so dass z. B. aus Nitrobenzol p-Amidophenol entsteht. Man kann diese Reaction in der folgenden Weise erklären: Der Nitrokörper wird nicht direct zu seinem Amin, sondern intermedial zu einem Hydroxylaminiderivat reducirt:



Dieses scheint jedoch, wie auch die Versuche von Friedländer (Ber. 26, 177) ge-

zeigt haben, nicht beständig zu sein, sondern lagert sich zu Amidophenol um:



Die bei den unten einzeln aufgeföhrten Substanzen angegebenen Gewichtsmengen der Nitrokörper wurden in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die erhaltenen Lösungen in die Zelle eingefüllt, in welche der negative Pol eintauchte. Die Zellen standen in einem Gefäss, welches mit 75 bis 90 proc. Schwefelsäure gefüllt war, in welcher der positive Pol sich befand. Der zur Verwendung gelangte Strom besass eine Spannung von 4 bis 6 Volt und die Stromstärke betrug 1 bis 3 Ampère. Die Reduction war beendet, sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser keinen Nitrokörper mehr abschied. Die Anordnung des Versuchs kann natürlich auch eine andere sein und die Stärke des elektrischen Stromes kann wesentlich variiren. Diese Methode der Reduction lässt sich auf alle aromatischen Nitroverbindungen anwenden.

Es wurden bis jetzt folgende Nitrokohlenwasserstoffe reducirt:

**Nitrobenzol.** Zur Reduction wurde eine Lösung von 20 k Nitrobenzol in 150 k concentrirter Schwefelsäure verwendet. Die Flüssigkeit erstarrt im Verlauf des Processes zu einem Brei farbloser Krystalle, welche über Asbest abgesaugt wurden und sich als das bekannte schwefelsaure p-Amidophenol erwiesen.

**o- und m-Nitrotoluol.** Auf 30 k o-Nitrotoluol wurden zur Lösung 150 k Schwefelsäure verwendet. Auch hier scheidet sich das entstehende schwefelsaure Amidokresol im krystallisirten Zustande ab. Durch Umkrystallisiren aus einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron in Wasser erhält man das Amidokresol, das sich als identisch mit dem bekannten (as-) o-Amido-m-Kresol erwies, in reinem Zustande. Aus m-Nitrotoluol erhält man in gleicher Weise das Sulfat des bekannten (as-) m-Amido-o-kresols.

**m-Dinitrobenzol.** 10 k Dinitrobenzol wurden in 150 k Schwefelsäure gelöst. Das sich nach der Reduction abscheidende schwefelsaure Salz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grossen Blättern, die sich am Licht etwas violett färben. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid fuchsinroth. Der Körper ist identisch mit dem bekannten o-p-Diamidophenol. Hierbei hat demnach nur eine der beiden Nitrogruppen in dem oben beschriebenen Sinne reagiert, die andere ist in normaler Weise reducirt worden.

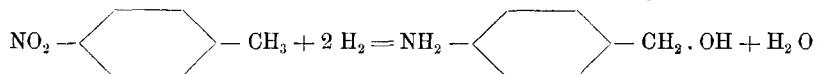
**o-p-Dinitrotoluol.** In analoger Weise,

wie aus m-Dinitrobenzol o-p-Diamidophenol entsteht, geht das homologe o-p-Dinitrotoluol in das entsprechende Diamidokresol über. Die Reduction wird hierbei zweckmässig bei etwas erhöhter Temperatur (Wasserbadtemperatur) vorgenommen. Wenn kein Dinitrotoluol mehr nachzuweisen ist, kühlt man den Zelleninhalt gut ab, wobei derselbe zu langen Nadeln erstarrt, welche über Asbest abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Das Sulfat ist in Wasser leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Das freie Diamidokresol schmilzt bei etwa 170°.

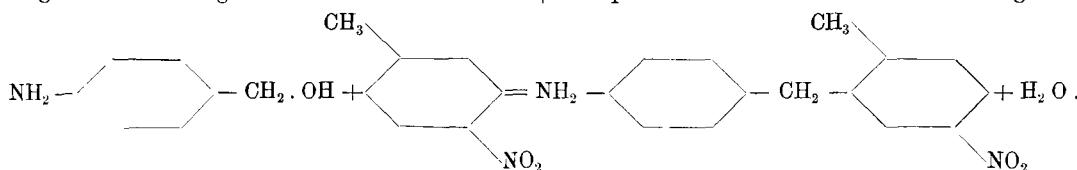
*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen und deren Derivaten, darin bestehend, dass man Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe in einer Lösung in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure am negativen Pol der Einwirkung eines elektrischen Stromes unterwirft.

Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduction von p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung, derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 75 261).

Nach den Angaben der Patentschrift No. 75 260 (S. 330 d. Z.) entsteht bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols in einer Lösung in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure p-Amidophenol. Offenbar tritt bei dieser Reduction Phenylhydroxylamin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—NHOH als Zwischenprodukt auf, welches sich aber sofort in p-Amidophenol umlagert. Ebenso entstehen aus o- und m-Nitrotoluol Amidokresole. Es hat sich nun gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduction des p-Nitrotoluols eine ähnliche Umlagerung der intermediär gebildeten Hydroxylaminverbindung stattfindet, und zwar entsteht hierbei p-Amidobenzylalkohol:



Die Reaction bleibt indessen bei der Bildung dieses Körpers nicht stehen, sondern es findet unter dem Einfluss der Schwefelsäure eine Condensation zwischen dem Alkohol und noch nicht reducirtem Nitrokörper statt, es entsteht ein Diphenylmethanderivat, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Das so entstehende Nitroamidophenyltolymethan kann isolirt werden, auch kann

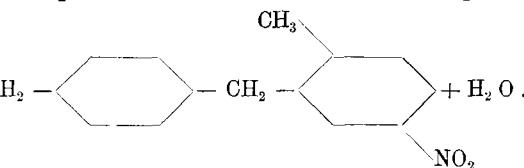
die Reduction noch weiter bis zum Diamidophenyltolymethan geführt werden.

p-Nitrotoluol wird z. B. in der 6 bis 8fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die erhaltene Lösung am negativen Pol elektrolytisch reducirt. Eine Abscheidung von Krystallen findet hierbei nicht statt. Die Reaction ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag absondert, der sich beim Erwärmen vollkommen in Wasser auflöst. Durch Eingießen der Reactionsmasse in die 2 bis 4fache Menge Eiswasser und Abfiltriren des ausgeschiedenen Niederschlages erhält man den neuen Körper in Form seines schwefelsauren Salzes, welches aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln kristallisiert. Durch Erwärmen mit Alkalien erhält man daraus die freie Base, das Nitroamidophenyltolymethan, welches sich aus seinen alkoholischen Lösungen in Form derber, orangeroter Krystalle abscheidet, die bei 119 bis 120° schmelzen. Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung der Base lieferten Werthe, die auf die Formel C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stimmten. Beim Abbau der Base wurde Anthracen erhalten. Ihre Salze werden durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt. Durch Zinnchlorür werden dieselben zu den Salzen der Diamidobase reducirt, die man auch erhält, wenn man in obigem Beispiel die Elektrolyse noch länger fortsetzt. Als dann nimmt die Menge des in der Schwefelsäure gelösten, auf Zusatz von Wasser jedoch ausfallenden schwefelsauren Salzes immer mehr ab und dafür erstarrt der Zellinhalt zu farblosen Krystallen des schwefelsauren Diamidophenyltolymethans.

Mit Alkali erhält man aus diesem Sulfat die freie Base, die besonders durch ein in langen Nadeln kristallisirendes Chlorhydrat

ausgezeichnet ist. Das Diacetyl derivat dieser Diamidobase schmilzt bei 220°. Ihre Tetrazooverbindung liefert beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure ein Phenol vom Schmelzpunkt 139°.

Das elektrolytische Reduktionsproduct des p-Nitrotoluols soll zur Darstellung von



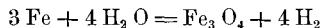
Farbstoffen und pharmaceutischen Producten Verwendung finden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivats, darin bestehend, dass man p-Nitrotoluol in concentrirter oder wenig verdünnter schwefelsaurer Lösung der elektrolytischen Reduction unterwirft.

### Brennstoffe, Feuerungen.

**Erzeugung bez. Regenerirung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgasen bei der continuirlichen Wasserstofferzeugung nach Friedr. Krupp (D.R.P. No. 73 978).** Die Patentschrift lautet:

Die Zerlegung des Wasserdampfes mit Hülfe metallischen Eisens unter Bildung von Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff nach der Gleichung:



ist in der Technik schon öfter zur Gewinnung von Wasserstoff benutzt worden. Dieses Verfahren liefert in der That technisch brauchbaren Wasserstoff; seine Anwendung in der bisher gebräuchlichen Weise hat jedoch den Nachtheil: erstens, dass nie-mals ein reines Gas gewonnen wird, weil das zur Verwendung kommende Eisen meist an und für sich kohlehaltig ist oder den benutzten Spänen Fetttheile und dergl. anhaftet; zweitens ist dabei eine verhältnissmässig hohe Temperatur erforderlich, bei welcher die Retorten sehr stark leiden, weil das Eisen in compactem Zustande in Form von Drehspänen und anderen Abfällen gebraucht wird, und drittens wird das Verfahren dadurch kostspielig, dass immer neue Mengen Eisen beschickt werden müssen und dadurch neben den Kosten für das Material viel Wärme ungenutzt verloren geht.

Obgleich nun schon einige Vorschläge, das Verfahren continuirlich zu gestalten, gemacht sind, so ist eine wirklich praktische Methode bisher nicht eingeführt, und dürfte der Hauptgrund hierfür darin zu suchen sein, dass die für den gedachten Zweck nothwendigen Reductionskörper in jedem Fall gasförmig sein müssen, und diese Gase nicht allein möglichst frei von Kohlenwasserstoffen, sondern auch möglichst stickstoffarm und wasserstoffreich anzuwenden sind.

Die Hauptbedingung, welche erfüllt werden muss, besteht ausserdem darin, die Temperatur so niedrig zu halten, dass erstens das bei der wiederholten Reduction entstehende Metall schwammförmig bleibt bez. ein lockeres Gefüge behält, zweitens die Retorten und Apparate möglichst wenig angegriffen werden und schliesslich die Brennmaterialien zur vollständigen Ausnutzung kommen.

Diese Bedingungen sind durch den nachfolgend beschriebenen Process erfüllt.

Derselbe basirt auf der abwechselnden Reduction und Oxydation schwammförmiger oder äusserst fein vertheilter Metalle, namentlich von Eisen, bei so niedrigen Temperaturen (etwa 800° für Eisen), dass das Metall diesen fein vertheilten Zustand bei behält und nicht zusammenschmilzt.

Zur Reduction wird über das in einer Retorte u. s. w. befindliche glühende Oxyd reines stickstoff-freies und kohlensäurearmes Wassergas geleitet und ausserdem durch Einschaltung von Generatoren in den Gasstrom dafür gesorgt, dass die bei der Re-

action gebildeten Verbrennungsproducte: Kohlen-säure und Wasser, sofort wieder zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden und somit das Reductionsgas thunlichst seine volle Wirksamkeit behält.

Das reducirete fein vertheilte oder schwammförmige glühende Metall verwandelt sich beim Überleiten von überhitztem Wasserdampf in das entsprechende Oxyd oder Oxyduloxyd unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff.

Sobald die Wasserstoffentwickelung beendet ist, wird der Wasserdampf abgestellt und das frisch gebildete Oxyd bez. Oxyduloxyd von neuem mit Wassergas reducirt. Der Process kann so lange continuirlich fortgesetzt werden, bis das Metall oder Oxyd den Zusammenhang verliert und unbrauchbar wird.

Das Eisen, welches man für den Process verwendet, kann man in der verschiedensten Form zur Anwendung bringen.

Nimmt man Drehspäne oder ähnliche Abfälle der Industrie, so wird, wie schon oben angedeutet, ein etwa vorhandener Kohlenstoffgehalt dazu Veranlassung geben, dass sich bei der ersten Oxydation Kohlenwasserstoffe mit dem Wasserstoff zugleich entwickeln und das Gas verunreinigen. Ausserdem bedarf dann die Anfangsoperation in Folge der dichten Structur des Metalles einer sehr langen Zeit, da es nothwendig ist, bei niederer Temperatur (etwa 800°) zu arbeiten, um ein Oxyd zu erzielen, welches zu schwammförmigem Metall reducirbar ist.

Es ist aus diesem Grunde meist vortheilhafter, statt der Metalle selbst direct die Oxyde, wie sie in der Natur vorkommen oder bei technischen Prozessen gewonnen werden, zur ersten Beschickung zu verwenden, da nach Versuchen eine Reduction dieser Körper mit Hülfe reinen Kohlenoxyd-Wasser-gases sehr leicht zu erreichen ist.

Diese Reduction geht um so schneller vor sich, je reicher das Reductionsgas an Kohlenoxyd und Wasserstoff und je ärmer es an Stickstoff, Kohlen-säure und Wasserdampf ist.

Ein solches fast ausschliesslich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gas wird in folgender Weise hergestellt.

Anschliessend an das durch Patentschrift No. 67 827 bekannt gewordene Verfahren, wonach unter der Einwirkung von Wasserdampf auf mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien imprägnirte Kohlen oder Koks ein aus Koblensäure und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch entsteht, welches fast kohlenoxydfrei erhalten werden kann, wenn die Temperatur während der Reaction auf 500 bis 600° gehalten wird, haben die weiteren Versuche gezeigt, dass andererseits bei demselben Verfahren ein möglichst kohlenoxydreiches Wassergas gewonnen wird, wenn man mit Temperaturen von 800 bis 900° arbeitet und dabei den Zutritt des überhitzten Wasserdampfes richtig leitet.

Bei Anwendung nicht imprägnirter Kohlen oder Koks tritt die Reaction erst bei höherer Temperatur (über 1000°) vollständig ein, und ist auch Qualität und Quantität des in der Zeiteinheit entwickelten Gases bei 800 bis 900° so gering, dass sich dieses Verfahren für die Technik nicht eignet.

Die Wirkung der Alkalien bei der Bildung

sowohl des Kohlensäurewassergases wie auch des hier in Betracht kommenden Kohlenoxydwassergases ist noch nicht genugend aufgeklärt.

That-sache bleibt, dass die mit Alkalien oder deren Carbonaten getrankten Kohlen die Reaction des Wasserdampfes bedeutend befördern, und dass das Kohlensäurewassergas bei den niederen Temperaturen von 500 bis 600°, das Kohlenoxydwassergas dagegen bei höheren Temperaturen von 800 bis 900° glatt gebildet werden.

Für die Gewinnung des Wasserstoffes im continuirlichen Prozess hat die Anwendung der letzten genannten Reaction insofern hohe Bedeutung, als es hierdurch möglich wird, sowohl die Erzeugung des Reductionsgases als die Oxydation und Reduction des Metall's, also die zur Entwicklung des Wasserstoffes nothigen Operationen und schliesslich auch die Reduction der Verbrennungsgase in ein und demselben Ofenraum neben oder nach einander zu vollziehen, da die Temperatur bei der

leitet wird. Die hierzu erforderliche Temperatur beträgt auch wieder etwa 800°, so dass irgend ein Temperaturwechsel in den Retorten und in der Feuerung nicht eintritt.

Das bei der niederen Temperatur von 800° reducirete Eisen hat eine schwammformige Structur, und dasselbe oxydiert sich in Folge dessen sehr schnell, während die Oxydation compacter Stücke, wie sie bei dem gebrauchlichen Prozess zur Verwendung kommen, ziemlich lange Zeit im Anspruch nimmt.

Eine Reihe von Versuchen hat dies bewiesen. Die frische Füllung mit Stahlspanen brauchte nicht weniger als 6 Stunden, um bei der Temperatur von 800° 3 cbm Wasserstoff zu liefern, während die Wasserstoffentwicklung aus dem reducireten Eisen stets in wenigen Minuten vollzogen war: dieselbe dauerte nur dann etwas länger, wenn die Temperatur unter 800° blieb oder wenn der Wasserdampf nur schwach überhitzt wurde.

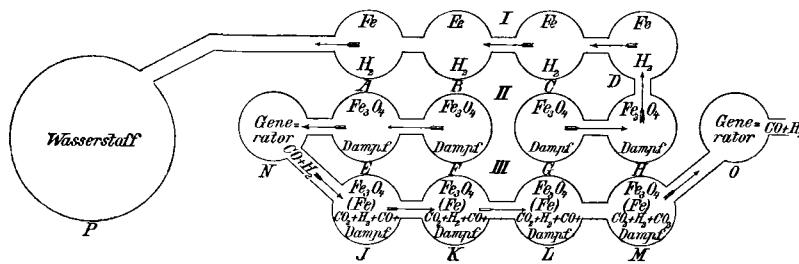
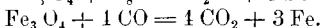
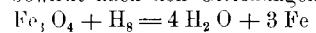


Fig. 120.

Herstellung des Kohlenoxydwassergases, Dank der Anwendung der impragnirten Kohlen bez. Koks, nunmehr so niedrig gehalten werden kann, dass das derselben Temperatur ausgesetzte Eisen ein lockeres Gefüge behält.

Leitet man also ein in der beschriebenen Weise erzeugtes Kohlenoxydwassergas über Eisenoxyduloxid, wie dies durch die Oxydation von Eisen mit Wasserdampf entsteht, so erhält man bei einer Temperatur von 750 bis 850° eine ganz glatte Reduction, bei welcher je nach den Temperatur- und Druckverhältnissen und der Geschwindigkeit des Durchganges bald der Wasserstoff des Gases allein oder dieser mit dem Kohlenoxyd gemeinsam die Reduction bewirkt nach den Gleichungen:



Um nun den schädlichen Einfluss der bei dem Reductionsprozess gebildeten Kohlensäure und des Wasserdampfes zu beseitigen, welche den weiteren Fortgang des Prozesses hindern, indem sie das reducirete Eisen wieder oxydiren, wird das Reductionsgas, sobald es zum Theil verbrannt ist, regenerirt, indem es durch einen mit impragnirtem Koks oder Kohle gefüllten Generator geschickt wird, wobei die Kohlensäure und der Wasserdampf wieder in Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt werden.

Auf diesem Wege wird es möglich, nicht allein mit demselben Gas eine sehr grosse Menge von Oxyden zu reduciren, sondern es kommt auch die Wärme, die in der Kohlensäure und dem Wasserdampf aufgespeichert war, zur vollen Ausnutzung.

Sobald die Reduction des Eisens vollendet ist, kann mit der Wasserstoffentwicklung begonnen werden, indem Wasserdampf über das Eisen ge-

leitet wird. Die hierzu erforderliche Temperatur beträgt auch wieder etwa 800°, so dass irgend ein Temperaturwechsel in den Retorten und in der Feuerung nicht eintritt.

Die Retorten können in beliebiger Anzahl in einem gemeinsamen Ofen angeordnet sein oder in Gruppen von je 2, 4, 6 n. s. w. vertheilt werden, welche besondere Feuerungen erhalten. Auch die Heizung der Retorten von innen kann sich unter Umständen als vortheilhaft herausstellen, obgleich auch in diesem Falle ein die Retorten umschliessender und auf entsprechend hoher Temperatur gehaltener Feuerungsraum zum Ersatz der in dem Einzelprozess verbrauchten Calorien unentbehrlich ist.

Die Zeichnung (Fig. 120) stellt schematisch einen zur Ausführung des Verfahrens geeigneten Apparat dar.

A bis M sind 12 Retorten, welche ursprünglich mit Eisenerz oder Eisenerz beschickt werden, und welche sämmtlich ebenso wie die Generatoren N und O von einem gemeinschaftlichen Feuerungsmantel umgeben sind und auf einer Temperatur von etwa 800° erhalten werden.

Die Retorten A bis D der Reihe I erhalten das frisch reducirete Eisen, wie es durch Reduction von Eisenerzen oder von Eisenoxyduloxid mit Wassergas gewonnen wird; in diesen Retorten wird das Eisen durch den von den Retorten G und H kommenden überhitzten Wasserdampf oxydiert und der entstandene Wasserstoff im Gasometer P aufgefangen.

Die beiden anderen Retorten der Reihe II,

*E* und *F*, liefern den überhitzen Wasserdampf zur Bildung des Kohlenoxydwasergases, welche sich in dem mit impragnirten Koks oder Kohlen gefüllten Generator *N* vollzieht. Das in *N* gebildete Wasergas nimmt seinen Weg durch die Retorten *J K L M*, reducirt hier das darin enthaltene Oxyduloxyd, um nach theilweiser Verbrennung, beladen mit Kohlensäure und Wasserdampf, in den in gleicher Art wie *N* gefüllten Regenerator *O* einzutreten, in welchem die vollständige Reduction der Kohlensäure und des Wasserdampfes zu Kohlenoxyd und Wasserstoff stattfindet.

Das so zurückgebildete reine Kohlenoxydwasserstoffgas kann natürlich sofort zur weiteren Reduction von Oxyden in einer anschliessenden Retortenreihe verbraucht werden oder je nach Belieben auch zur Heizung des Ofens Verwendung finden.

Ist die Wasserstoffentwicklung der Reihe I beendet, so werden die Retorten dieser Reihe sofort an Stelle der Reihe II zur Überhitzung des Wasserdampfes eingestellt. Die Reihe II erhält die Reductionsgase, und die Eisenoxyduloxydfüllung der zugehörigen Retorten wird zu Eisen reducirt, während Reihe III für die Gewinnung des Wasserstoffes in Thätigkeit kommt.

Alle drei Systeme verbleiben in dieser Betriebsphase, bis eine neue Umstellung nothig wird. Der Process ist also in der That vollkommen continuirlich.

### Wasser und Eis.

Zum Sterilisiren von Wasser wollen V. und A. Babes (D.R.P. No. 73 604) mit gepulvertem Alaun mischen.

Wasser für die Gerberei. Nach W. Eitner (Gerber 1894 S. 39) werden in weichem Wasser die Felle im Allgemeinen schlank und dünn, was erwünscht ist, weil sich in diesem Zustand der fettige und schmutzige Inhalt löst und leicht entfernt werden kann; hartes Wasser hält den Fettstoff in der Erstarrung und löst sich derselbe, und im Zusammenhang damit der Schmutz, nur schwer. Jedoch muss der Gerber in jedem Wasser arbeiten können, nur muss er sich nach den besonderen Eigenschaften des Wassers einzurichten verstehen. Ist man auf hartes Wasser angewiesen, so beachte man die folgenden Regeln: Dasjenige Wasser, welches dazu benutzt wird, dass die Felle darin wässern und schlank werden, d. h. verfallen sollen, also für die Narben- und Fleischfaçons, suche man vorher in eine gewisse Temperatur zu setzen, die nicht unter  $12^{\circ}$  heruntersinkt, wohl aber kann diese bis zu  $22^{\circ}$  aufwärts steigen. Der von den Fellen gelöste Leim fällt die Kalsalze des Wassers. — Auffallend ist folgende Mittheilung (das. S. 51):

Eine bedeutende Lederfabrik, deren gutes Fabrikat seit langen Jahren in der Geschäftswelt

hoch geschätzt wurde, schrieb uns, dass seit ge- raumer Zeit alle ihre Waare mit zerfressenen Narben hervorgeing. Es wurde alles versucht, was die Wissenschaft an die Hand gab, um dem Ubel abzuholfen, aber vergebens, dasselbe zeigte sich unverändert vor wie nach, welche Änderungen in der Behandlung man auch vornehmen möchte. Endlich kam man auf den Gedanken, dass wohl doch das Wasser als solches der Grund des Fehlers sein konnte, woran man früher nicht glauben wollte, da ja jahrelang dasselbe Wasser die besten Dienste geleistet hatte. Aber es war doch so, dass das Wasser allein die Schuld des Fehlers sei, wie, da einmal der Gedanke erfasst, leicht festgestellt werden konnte. Offenbar hatten sich die inneren Wasserzuflüsse derart verändert, dass das Wasser selbst, sei es nun durch Aufnahme außersartiger Stoffe, mineralischer oder miasmenartiger Natur, ganz andere, und zwar für die Haut verderbliche Eigenheiten angenommen hatte. Alle Versuche einer künstlichen Reinigung des Wassers von diesen — übrigens für das Auge unsichtbaren — Fremdstandtheilen blieben erfolglos. Die Fabrikation von Leder in dieser Fabrik musste eingestellt werden und ist bis heute noch nicht wieder eröffnet. Glücklicherweise kommt solche auffällige und fast rathselhafte Umwandlung des Wassers nur höchst selten vor, aber sie ist auch doch nicht ganz vereinzelt.

Choleravibronen im Flusswasser. Dunbar (Arb. K. Ges. 9 S. 379) hat bei Untersuchung von 1100 Wasserproben aus dem Stromgebiete der Elbe, des Rheins, der Weser, der Oder und der Weichsel in über 100 Proben choleraähnliche Vibronen nachgewiesen.

Choleravibronen im Wasser. A. Maassen (Arb. K. Ges. 9 S. 122 u. 400) bespricht die Unterscheidung einiger dem Vibrio der asiatischen Cholera verwandter Vibronen. Nur unter genauer Berücksichtigung der sämmtlichen — biologischen und physiologisch-chemischen — Merkmale wird sich eine genügende Unterscheidung ermöglichen lassen.

Sandfiltration. In der Choleracommission sind jetzt unter Zuziehung einiger Wasserwerkstechniker die nachstehenden „Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration zu Zeiten der Choleragefahr“ aufgestellt.

§ 1. Bei der Beurtheilung eines filtrirten Oberflächenwassers sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

a) Die Wirkung der Filter ist als eine befriedigende anzusehen, wenn der Keimgehalt des Filtrats ein möglichst geringer ist und jene Grenze nicht überschreitet, welche erfahrungsgemäß durch eine gute Sandfiltration für das betreffende Wasserwerk erreichbar ist. Bevor man nicht bestimmte Kenntnisse über die örtlichen und zeitlichen Verhältnisse der einzelnen Wasserwerke, insbe-

sondere auch über den Einfluss des Rohwassers gesammelt hat, ist als Regel zu betrachten, dass ein befriedigendes Filtrat beim Verlassen des Filters nicht mehr als ungefähr 100 Keime im Kubikezentimeter enthalten darf.

b) Das Filtrat soll möglichst klar sein und darf in Bezug auf Farbe, Geschmack, Temperatur und chemisches Verhalten nicht schlechter sein als vor der Filtration.

§ 2. Um das Wasserwerk in bakteriologischer Beziehung fortlaufend zu controliren, muss vorläufig das Filtrat jedes einzelnen Filters täglich untersucht werden: hierbei ins- namentlich auf ein plötzliches Ansteigen des Keimgehalts zu achten, das den Verdacht einer Störung im Filterbetrieb begründet und die Betriebsleitung zu erhöhter Aufmerksamkeit mahnt.

§ 3. Um bakteriologische Untersuchungen im Sinne des § 1 zu a. veranstalten zu können, muss das Filtrat eines jeden Filters so zugänglich sein, dass zu beliebiger Zeit Proben entnommen werden können.

§ 4. Um eine einheitliche Ausführung der bakteriologischen Untersuchungen zu sichern, wird folgendes Verfahren zur allgemeinen Anwendung empfohlen:

Als Nährboden dient eine 10 procentige Fleischwasserpeptongelatine. Dieselbe kommt in Mengen von je 10 ccm zur Verwendung. Von dem zu untersuchenden Wasser werden stets 2 Proben zu je 1 ccm und  $\frac{1}{2}$  ccm mit der vorher bei 30 bis 35° verflüssigten Nährgelatine vermengt, durch vorsichtiges Neigen des betreffenden Reagensglases eine möglichst vollständige Mischung herbeigeführt und der Inhalt des Glases auf eine sterile Glasplatte ausgegossen. Die Platten werden in Glasschalen gelegt, deren Boden mit angefeuchtetem Fliesspapier bedeckt ist, und bei etwa 20° aufbewahrt.

Die Zählung der entstandenen Colonien erfolgt mit der Lupe, nachdem 48 Stunden verflossen sind.

Ist die Temperatur des Aufbewahrungraumes der Platten niedriger, als oben angegeben, so geht die Entwicklung der Colonien langsamer von statten, und kann die Zählung demgemäß erst später stattfinden.

Beträgt die Menge der Colonien in 1 ccm des untersuchten Wassers mehr als etwa 100, so hat die Zahlung mit Hülfe des Wolffhügel'schen Apparates zu geschehen.

§ 5. Die mit der Ausführung der bakteriologischen Controle betrauten Personen müssen den Nachweis erbracht haben, dass sie die hierfür erforderliche Befähigung besitzen. Dieselben sollen, wenn irgend thunlich, der Betriebsleitung selbst angehören.

§ 6. Entspricht das von einem Filter gelieferte Wasser den hygienischen Anforderungen nicht, so ist dasselbe vom Gebrauche auszuschliessen, sofern die Ursache des mangelhaften Verhaltens nicht schon bei Beendigung der bakteriologischen Untersuchung behoben ist.

Liefert ein Filter nicht nur vorübergehend ein ungenügendes Filtrat, so ist es ausser Betrieb zu setzen, und der Schaden aufzusuchen und zu beseitigen.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen kann es aber unter gewissen unabwendbaren Verhältnissen (Hochwasser etc.) technisch nicht möglich sein, ein den im § 1 angegebenen Eigenschaften entsprechendes Wasser zu liefern. In solchen Fällen wird man sich mit einem weniger guten Wasser begnügen, gleichzeitig aber je nach Lage der Dinge (Ausbruch einer Epidemie etc.) eine entsprechende Bekanntmachung erlassen.

§ 7. Um ein minderwertiges, den Anforderungen nicht entsprechendes Wasser beseitigen zu können (§ 6), muss jedes einzelne Filter eine Einrichtung besitzen, die es erlaubt, dasselbe für sich von der Reinwasserleitung abzusperren und das Filtrat abzulassen. Dieses Ablassen hat, soweit die Durchführung des Betriebes es irgend gestattet, in der Regel zu geschehen.

1. unmittelbar nach vollzogener Reinigung des Filters und
2. nach Ergänzung der Sandschicht.

Ob im einzelnen Falle nach Vornahme dieser Reinigung bez. Ergänzung ein Ablassen des Filtrats nötig ist, und binnen welcher Zeit das Filtrat die erforderliche Reinheit wahrscheinlich erlangt hat, muss der leitende Techniker nach seinen aus den fortlaufenden bakteriologischen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen ermessen.

§ 8. Eine zweckmässige Sandfiltration bedingt, dass die Filterfläche reichlich bemessen und mit genügender Reserve ausgestattet ist, um eine den örtlichen Verhältnissen und dem zu filtrirenden Wasser angepasste mässige Filtrationsgeschwindigkeit zu sichern.

§ 9. Jedes einzelne Filter soll für sich regulirbar und in Bezug auf Durchfluss, Überdruck und Beschaffenheit des Filtrats controlirbar sein: auch soll es für sich vollständig entleert, sowie nach jeder Reinigung von unten mit filtrirtem Wasser bis zur Sandoberfläche angefüllt werden können.

§ 10. Die Filtrationsgeschwindigkeit soll in jedem einzelnen Filter unter den für die Filtration jeweils günstigsten Bedingungen eingestellt werden können und eine möglichst gleichmässige und vor plötzlichen Schwankungen oder Unterbrechungen gesicherte sein. Zu diesem Behufe sollen namentlich die normalen Schwankungen, welche der nach den verschiedenen Tageszeiten wechselnde Verbrauch verursacht, durch Reservoirs möglichst ausgeglichen werden.

§ 11. Die Filter sollen so angelegt sein, dass ihre Wirkung durch den veränderlichen Wasserstand im Reinwasser-Behälter oder -Schacht nicht beeinflusst wird.

§ 12. Der Filtrationsüberdruck darf nie so gross werden, dass Durchbrüche der obersten Filterirschicht eintreten können. Die Grenze, bis zu welcher der Überdruck ohne Beeinträchtigung des Filtrats gesteigert werden darf, ist für jedes Werk durch bakteriologische Untersuchungen zu ermitteln.

§ 13. Die Filter sollen darauf construit sein, dass jeder Theil der Fläche eines jeden Filters möglichst gleichmässig wirkt.

§ 14. Wände und Böden der Filter sollen wasserdicht hergestellt sein, und namentlich

soll die Gefahr einer mittelbaren Verbindung oder Undichtigkeit, durch welche das unfiltrirte Wasser auf dem Filter in die Reinwasserkanäle gelangen könnte, ausgeschlossen sein. Zu diesem Zwecke ist insbesondere auf eine wasserdichte Herstellung und Erhaltung der Luftsächäfte der Reinwasserkanäle zu achten.

§ 15. Die Stärke der Sandschicht soll mindestens so beträchtlich sein, dass dieselbe durch die Reinigungen niemals auf weniger als 30 cm verringert wird; es empfiehlt sich, diese niedrigste Grenzzahl, sofern es der Betrieb irgend gestattet, zu erhöhen.

Besonderes Gewicht ist darauf zu legen, dass die obere Filtrirschicht in einer für die Filtration möglichst günstigen Beschaffenheit hergestellt und dauernd erhalten wird: hierfür ist es zweckmässig, vor jeder frischen Sandauffüllung nach Beseitigung der alten Schlammsschicht die unmittelbar darunter befindliche dünne Schicht gefärbten Sandes abzuheben und demnächst auf die durch Auffüllung ergänzte Sandfläche aufzubringen.

§ 16. Es ist erwünscht, dass von sämtlichen Sandfilterwerken im Deutschen Reiche über die Betriebsergebnisse, namentlich über die bakteriologische Beschaffenheit des Wassers vor und nach der Filtration, dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, welches sich über diese Frage in dauernder Verbindung mit der seitens der Filtertechniker gewählten Commission halten wird, vierteljährlich Mittheilung gemacht wird, um bei einer erneuten Besprechung nach Ablauf von etwa zwei Jahren geeignetes Material zur Beurtheilung zu beitragen. Der erstmaligen Einsendung ist thunlichst eine Beschreibung des Werks beizufügen.

§ 17. Die Frage, ob und unter welchen Verhältnissen eine fortlaufende staatliche Beaufsichtigung der öffentlichen Wasserwerke angezeigt ist, wird am zweckmässigsten nach Einsicht des gemäss § 16 gesammelten Materials zu beantworten sein.

### Unorganische Stoffe.

**Herstellung von Cyanalkalien.** Nach G. Th. Beilby (D.R.P. No. 74554) werden Cyanide dadurch erzeugt, dass Ammoniak über oder durch ein Gemisch von wasserfreiem Alkali und Cyanalkali mit fein vertheilter Kohle bei einer Temperatur geleitet wird, die ausreichend hoch ist, um das Gemisch flüssig zu erhalten und das Ammoniak zu zersetzen. Das geschmolzene Cyanid, welches erhalten wird, erhält einen kleinen Procentsatz fein zertheilter Kohle, welche durch Filtration oder Absetzen lassen entfernt werden kann.

Da es erwünscht ist, dass die Operation bei einer möglichst niedrigen Temperatur ausgeführt und ein Materialverlust oder eine Beschädigung des Apparates vermieden wird, so werden die Verhältnissmengen der ver-

schiedenen Materialien so bemessen, dass das Gemisch bei einer Temperatur flüssig ist, die unter derjenigen Temperatur liegt, bei welcher Eisen schnell zerstört werden würde. Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass ein Gemisch, welches etwa 20 Proc. Cyankalium, 20 bis 25 Proc. Kohlenstoff und 55 bis 60 Proc. Kaliumcarbonat enthält, bei einer genügend niedrigen Temperatur schmilzt.

Wenn das Gemisch geschmolzen ist, wird Ammoniak damit in innige Berührung gebracht, dadurch, dass das Ammoniak in Blasen durch die flüssige Masse hochsteigen gelassen oder die flüssige Masse durch mechanische Vorrichtungen bewegt wird, während das Ammoniak durch das Gefäß geleitet wird.

Sobald das Gemisch durch die Bildung von weiteren Mengen von Cyanid flüssiger wird, können neue Mengen Alkali und Kohlenstoff von Zeit zu Zeit zugesetzt werden, bis das Gefäß so weit als möglich gefüllt ist. Es kann auch die volle Post in den Behälter eingeführt werden, ehe mit der Zuführung von Ammoniak begonnen wird. Die Zuführung von Ammoniak wird alsdann so lange aufrecht erhalten, bis die gewünschte Menge Cyanid erhalten ist, worauf man das geschmolzene Salz absetzen lässt oder filtrirt oder direct in die Formen oder Trommeln ablässt.

Bei Ausführung des Verfahrens führen, selbst wenn die Schmelzgefäße auf einer Temperatur gehalten werden, die etwas unter dem Schmelzpunkt von Natriumcarbonat und deshalb erheblich unter dem Schmelzpunkt des Cyanalkalis liegt, die Gase, sobald sie das Schmelzgefäß verlassen, eine erhebliche Menge von Cyanalkali mit sich. Bei höheren Temperaturen werden entsprechend grössere Mengen von Cyanid durch die Gase weggeführt. Man wendet deshalb eine geeignete Kammer an, durch welche die Gase auf ihrem Wege nach den Scrubbern behufs Wiedergewinnung des Ammoniaks streichen. In diesen Kammern verdichten sich die Cyaniddämpfe und setzen sich ab, und das condensirte Product wird von hier von Zeit zu Zeit entfernt.

Im Apparat Fig. 121 wird das geschmolzene Gemisch von Sieb zu Sieb tropfen gelassen und bei seinem Niedergange mit einem ansteigenden Strom von Ammoniak in Berührung gebracht. Das Schmelzgefäß A aus Gusseisen ist in einen Ofen eingebaut, der durch eine Feuerung B und Canäle C erhitzt wird. Das Schmelzgefäß ist mit einem oder mehreren Abstichlöchern a versehen, die von aussen durch Propfen geöffnet oder geschlossen werden können. L

ist eine mittlere Welle, die in dem Schmelzgefäß *A* angeordnet ist und Siebe oder Scheiben *M* trägt, welche geeignete Öffnungen erhalten. *N* sind Abstreicher, die an der Wandung des Schmelzgefäßes befestigt sind und auf den rotirenden Sieben oder Scheiben entlang fahren. *O* ist ein Beschickungstrichter mit Speisevorrichtung für das Rohmaterial. *D* ist das Ammoniakrohr. *K* ist das Auslassrohr für die Gase und *P* eine Öffnung für die Einführung von neuem Rohmaterial in den Beschickungstrichter.

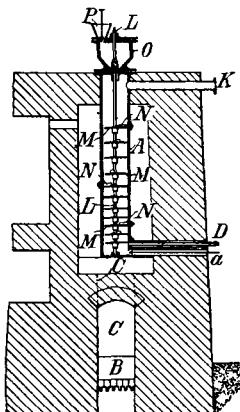


Fig. 121.

Nachdem die Temperatur bis zu einer geeigneten Höhe gebracht worden ist, wird der Beschickungstrichter *O* mit dem trocknen Alkali und der Kohle gemeinsam mit einem Theil Cyanid beschickt, darauf wird das Ammoniakrohr *D* geöffnet und die Welle *L* langsam in Drehung gesetzt. Das Gemisch von Alkali, Cyanid und Kohle fällt nunmehr zuerst auf das obere Sieb *M*, wo es durch den nach oben steigenden, Ammoniak enthaltenden Gasstrom getroffen wird. Die Abstreicher *N* veranlassen das Hindurchfallen der Masse durch die Siebe *M*. Da auf diese Weise das Gemisch von Sieb zu Sieb fällt, so wird es immer flüssiger, und indem es über die Fläche der Siebe in flüssigem Zustande sich verbreitet, wird es der Einwirkung des Ammoniaks unterzogen. Die Erhitzung und der Antrieb des Apparates erfolgt mit solcher Geschwindigkeit, dass man sicher sein kann, dass das Gemisch, welches sich am Boden des Kessels sammelt, einen genügenden Anteil Cyanid enthält. Die fertige Masse wird von Zeit zu Zeit durch den Abstich *a* unten am Schmelzkessel abgelassen.

Wenn das benutzte Alkali Kaliumcarbonat ist, so hat sich herausgestellt, dass das Verfahren in zufriedenstellender Weise bei einer Temperatur durchführbar ist, welche etwas unter der Schmelztemperatur von

reinem Natriumcarbonat liegt. Erforderlichfalls kann das Product, welches sich an dem Boden der Retorte *A* sammelt, mit einer weiteren Menge Ammoniak behandelt werden, wenn der Anteil des Cyanids, welches durch Vertheilung des Flüssigkeitsgemisches über die Bleche erzeugt wird, nicht ausreichend sein sollte.

Wenn es erwünscht ist, die Anwendung von bewegten Theilen in den stark erhitzten Theilen des Apparates zu vermeiden, so kann die aus Fig. 122 ersichtliche Ausführungsform benutzt werden. Nach derselben ist der Schmelzkessel *A* mit Siebpäaren *l* ausgestattet, die concavē erhalten ein oder mehrere Löcher *l<sup>1</sup>* in der Mitte und die convexen Ausschnitte oder Löcher *l<sup>2</sup>* am Umfang. In Öfen *F* werden die Rohstoffe

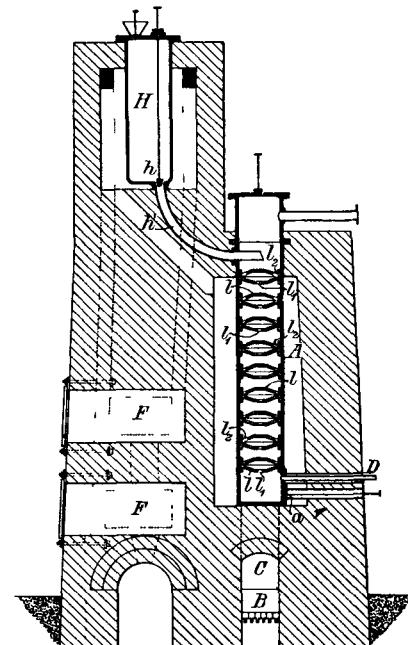


Fig. 122.

getrocknet oder vor der Einführung in den Schmelzkessel *H* angewärmt. In dem Schmelzgefäß *H* wird das flüssige Gemisch von Alkali, Cyanid und Kohle erzeugt. *h* ist ein Kegelventil, durch welches das flüssige Gemisch allmählich durch das Rohr *h<sup>1</sup>* in den oberen Theil des Kessels *A* abgelassen werden kann. Nachdem der Apparat bis auf eine geeignete Arbeitstemperatur gebracht worden ist, werden die Rohstoffe zusammen mit einem Theil Cyanid in das Schmelzgefäß *H* eingeführt. Darauf wird Ammoniak durch das Rohr *D* treten gelassen und ein mässiger Strom der flüssigen Masse durch das Rohr *h<sup>1</sup>* in die Retorte *A* eingelassen, in welcher die Masse von Sieb zu Sieb durch die Öffnungen *l<sup>1</sup>* *l<sup>2</sup>* fliesst

und hierbei den nach oben steigenden Gasen eine grosse Oberfläche darbietet, so dass Cyanid erzeugt wird. Die Geschwindigkeit, mit welcher das flüssige Gemisch niedergeht, wird durch die Beschaffenheit des sich an dem Boden der Retorte ansammelnden Productes geregelt.

Verfahren zur Nitrirung von Cellulose der Actiengesellschaft Dynamit Nobel (D.R.P. No. 74 736). Die Nitrirung erfolgt nach dem alten Verfahren in offenen Gefässen aus Gusseisen, Blei oder Thon. Das Eintragen der Baumwolle (500 g bis 5 k) in die 22 bis 25fache Menge einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure geschieht in kleinen Partien mit der Hand, und werden diese kleinen Posten mittels einer Eisenkrücke unter das Säuregemisch hineingearbeitet. Die Zeitdauer des Eintragens richtet sich nach der Menge der auf einmal zur Nitrirung gelangenden Baumwolle, und ist das Eintragen so langsam vorzunehmen, dass eine Überhitzung nicht stattfindet. Solche locale Überhitzungen sind aber selbst bei der sorgfältigsten Durchführung nicht zu umgehen, da die Säure in die unter derselben gepressten Baumwollklumpen nicht rasch genug einzudringen vermag und auch ganz besonders, weil die im Innern der mittleren Bohrung der Baumwollfaser (dem Lumen) befindliche Luft nur ausserordentlich schwer von der Säure verdrängt wird. Dadurch bleibt der gerade eindringende Theil der Säure zu lange und ungekühlt mit der Cellulose in Berührung; es tritt örtlich eine Überhitzung ein, und es wird statt der Nitrirung eine Zersetzung herbeigeführt. Trotzdem durch ein kräftiges Tauchen diese Zersetzung in der Regel in ihrer Fortpflanzung unterdrückt werden können, sind solch zersetzte Partien doch als käsig, wasserunlösliche Masse in jeder auf diese Weise nitrierten Cellulose nach dem Auswaschen zu finden, ein anderer Theil dieser Zersetzungspoducte ist aber wasserlöslich und involvirt daher einen Verlust an Salpetersäure und an zu gewinnender Substanz. Die colloidalen Zersetzungspoducte verhindern auch ein weiteres Vordringen der Säure in das Lumen der Baumwollfaser und beeinträchtigen auch noch dadurch die Gleichmässigkeit der Nitrirung.

Da zum Schluss des Tauchens einer Post zufolge der immer dichter werdenden Masse die grösste Kraftanstrengung des betreffenden Arbeiters nötig ist, mit diesem Zeitpunkt aber auch schon eine Erschöpfung infolge Einathmens von Säuredämpfen zusammenfällt, so ist einzusehen, dass die

meisten Zersetzung in diesem Stadium ihren Ursprung haben. Man erzielt daher in ein und derselben Post Nitrocellulosen von verschiedener Beschaffenheit, welche ausserdem mehr oder weniger durch die erwähnten Zersetzungspoducte verunreinigt sind. Nachdem nun höchstens 5 k Baumwolle in einer Operation getaut werden und, um eine grössere Production zu erzielen, das Tauchen mehrerer Posten neben einander von mehreren Arbeitern vorgenommen wird, kann eine solche Tagesproduction, weil von den verschiedensten Einflüssen abhängig, nichts weniger als einen einheitlichen Körper ergeben, und stellt überdies eine solche Arbeit an die Arbeiter eine grosse Zumuthung.

Um diese Übelstände nach Möglichkeit zu vermeiden und bei reinerer und weniger lästiger Arbeit ein Product von grösserer Gleichmässigkeit und ausserdem eine grössere Arbeitsleistung zu erzielen, ist es nötig, die Gesamtoberfläche der auf einmal zur Nitrirung gelangenden Substanz möglichst gleichzeitig dem Einfluss der Nitritsäure auszusetzen. Dies wird dadurch erreicht, dass aus der ganzen Baumwollpartie, die auf einmal zur Nitrirung gelangen soll, die Luft gesaugt wird, dass man hierauf die Imprägnirung mit dem Säuregemisch vornimmt, dann aber durch einen Durchzug frischer und kalter Säure durch die ganze Baumwollpartie einer Überhitzung vorbeugt und durch Aufrechterhaltung der Concentration des Säuregemisches die Nitrirung nach Wunsch gestaltet. Darnach wurde der Apparat (Fig. 123 bis 126) construirt, der für eine Post von etwa 50 k Baumwolle berechnet ist.

Das Gefäss A ist entweder ein mit Blei ausgeschlagener Holzbottich oder ein Behälter aus Eisen oder Thon und auf einem Gestell anzurodnen. Das Nitriggefäß B ist am besten etwa 15 mm stark aus Gusseisen herzustellen und sind auch die in dasselbe eingesetzten gelochten Cylinder R und R<sub>1</sub> von ähnlicher Stärke zu nehmen. Das Gefäss B ist auch auf einer Unterlage derart aufzustellen, dass der Hahn b leicht zugänglich ist. Der grosse Deckel hat entsprechende Ausnehmungen mit dem umgebogenen Oberrand des Gefäßes und ist an dasselbe mittels einer Bleidichtung durch Kopf- und Mutterschrauben zu befestigen. Der Deckel der Arbeitsöffnung o kann mittels Kautschuk oder einer anderen Dichtung durch einen starken Bügel luftdicht aufgesetzt werden. C ist ein gewöhnliches gusseisernes Montejus und in die Erde einzubauen. Die grossen Hähne a b c und d sind aus Thon und in Bleidüsen eingementirt. So beschlagen werden sie an die Rohrstützen

der Apparate angeflanscht und ausserdem der Wirbel durch Bügelschrauben fixirt. Die kleinen Hähne der Luftleitungen können aus Gussmetall hergestellt sein.

Die zur Nitrirung nöthige Menge Sal-petersäure und Schwefelsäure wird entweder in dem Gefäss *A* direct zusammengegossen oder aus dem einen Montejus (bei geschlossenem Hahn *a*) mittels Druckluft nach *A* gedrückt, wo das Säuregemisch durch Luft innig durchgerührt werden kann. Durch die Arbeitsöffnung wird der Nitrirapparat mit gereinigter, trockener, bez. gekrempelter Baumwolle, die möglichst fest gepresst wird, gleichmässig beschickt und dann die Arbeitsöffnung vollständig abgedichtet verschlossen.

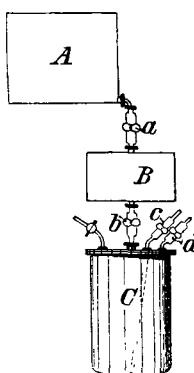


Fig. 123.

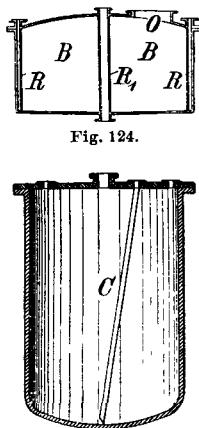


Fig. 124.

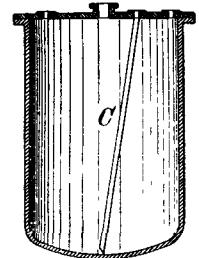


Fig. 125.

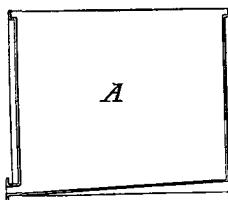


Fig. 126.

Nun wird der Hahn *b* geöffnet und mittels eines Dampfstrahlgebläses, einer WasserstrahlLuftpumpe, einer gewöhnlichen Luftpumpe oder auch eines mit comprimirter Luft zu betreibenden thönernen „Körtings“ nicht nur in *C*, sondern auch in *B* ein Vacuum erzeugt, wodurch natürlich auch selbst aus dem Lumen der Baumwollfaser die Luft entfernt wird. Zeigt nun ein an geeigneter Stelle angebrachtes Vacummeter nahe die Luftleere an, so wird *b* geschlossen und *a* geöffnet. Dadurch dringt die Säure durch ihr Eigengewicht, unterstützt durch das erzeugte Vacuum, in den mit Baumwolle gefüllten, aber luftleeren Raum von *B*, und es füllt sich *B* in sehr kurzer Zeit bis oben. Je nach der Grösse des Apparates theilt sich vom Hahn *a* ab das Säurezuströmrohr in

zwei oder vier Rohre, welche an die entsprechenden, diagonal an dem Apparatdeckel angebrachten Flantschenstützen befestigt werden, so dass die Säure von zwei oder vier Seiten gleichzeitig eindringt.

Es wurde ermittelt, dass hierauf ein geringes oder auch nur zeitweises Öffnen von *b* genügt, um durch die damit hervorgerufene Verdrängung erschöpfter Säure durch frische und kalte nicht nur jede Überhitzung hintanzuhalten, sondern dass man es dadurch auch ganz in der Hand hat, die Nitrirung durch Zuzug frischer Säure nach Wunsch zu gestalten. Die Temperatursteigerung ist hierbei so gering, dass von einer Kühlung ganz abgesehen werden kann. Übrigens kann man durch an verschiedenen Orten des Deckels eingesetzte Thermometer die im Nitrirgefäß herrschende Temperatur ermitteln. Mit der letzten, also ganz frischen Säure bleibt die Baumwolle nach Schliessung von *b* so lange stehen, bis der gewünschte Stickstoffgehalt der Nitrocellulose erreicht ist, was aber viel eher eintritt, als wenn nach der alten Methode gearbeitet wird. Hierauf wird bei geöffneten Hähnen *a* und *b* ebenfalls mittels des erzeugten Vacuums die überschüssige Säure abgesaugt. Die Säure in *C* wird mit der nöthigen Menge Zusatzsäure gemischt, je nach der Einrichtung entweder nach *A* oder nach *A*<sub>1</sub> einer zweiten Apparatanordnung für eine nächste Operation gedrückt. Nun kann entweder nach Öffnen der Arbeitsöffnung von *B* unter Absaugung der Säuredämpfe durch die Pumpe die noch saure Nitrocellulose herausgenommen und in Waschholländer oder Rührbottich gebracht werden, oder es kann die Fabrikation so eingerichtet werden, dass nach Entleerung von *C* in ein anderes Gefäß man *A* bei geschlossenem Hahn *a* mit Wasser füllt, in *C* und *B* wieder ein Vacuum erzeugt und durch denselben Vorgang, wie früher die Säure, nun das Waschwasser durchsaugt, nur dass hierbei *b* stets geöffnet bleibt.

Falls die Entsäuerung in demselben Apparat vorgenommen wird, empfiehlt es sich, alle Gefässe aus säurebeständigem Emailgusseisen oder Thon zu erzeugen und an *C* am tiefsten Punkt ein Rohr mit Hahn anzuflanschen, um die Säure, sowie auch das Wasser jeweilig vollständig abzapfen zu können. Es ist dann aber der Zugang zu diesem Hahn durch eine in die Erde eingehauene Treppe zu ermöglichen. Es kann auf dieselbe Weise auch die Entfernung der letzten Spuren Säure leicht und sicher durch Durchsaugen einer verdünnten Sodalösung bewerkstelligt werden. Die nun durch die Arbeitsöffnung dem Apparat zu entnehmende

Nitrocellulose kann dann sofort in die Schneidholländer gelangen.

Infolge ihrer Reinheit und Gleichmässigkeit sollen so erhaltene Nitrocellulosen nicht allein zur Verwendung von photographischen und medicinischen Zwecken, sondern auch zur Herstellung von Celluloid, sowie besonders von Gelatinedynamiten und rauchschwacher Schiesspräparate grosse Dienste leisten.

### Farbstoffe.

**Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_4$ -naphtylendiamin der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 75 044).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_4$ -naphtylendiamin, darin bestehend, dass man  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphthalin mit p-Amidodimethylanilin bei 200 bis 220° verschmilzt.

**Secundäre Diazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo- $\alpha$ -amidonaphthalin derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 75 099).**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 72 394, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Componenten hier mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzolazoamido- $\alpha$ -naphthalins die folgenden verbindet: Dioxynaphthalinmonosulfosäure R,  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure (Chromotropsäure),  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthalinmonosulfosäure (aus  $\alpha$ -Naphylamindisulfosäure des Patentes No. 40 571).

**Amidonaphtholdisulfosäure derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 75 142).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer  $\beta_1\beta_4$ -Amidonaphtholdisulfosäure, darin bestehend, dass die  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphthalindisulfosäure, welche durch Sulfuriren von  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphthalin entsteht, nach dem durch das Patent No. 62 964 geschützten Verfahren mit Ammoniak erhitzt wird.

**Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylierten Indulinen, Badische Anilin- und Sodaefabrik (D.R.P. No. 75 017).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Überführung von am Azinstickstoff alkylierten Indulinen, welche sich von Phenyleurhodin ableiten, sowie von in Wasser ungenügend löslichen Sulfoderivaten derselben in wasserlösliche und zum Färben von Wolle geeignete werthvolle, gelbrothe bis rothe Sulfosäuren, darin bestehend, dass man dieselben mit sulfirenden Mitteln behandelt, bis der gewünschte Löslichkeitsgrad erreicht ist.

2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, welche zu höheren Sulfosäuren des Phenyleurhodins  $C_{24}H_{19}N_3$  führen, darin bestehend, dass man

a) die Paramonosulfosäure desselben in die Paradisulfosäure überführt durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bis eine mit kaltem Wasser ge-

fällte und gewaschene Probe sich in heissem Wasser vollständig löst;

b) die Metadisulfosäure oder die zugehörige Metamonosulfosäure des Indulins  $C_{24}H_{19}N_3$  oder dieses selbst weiter sulfonirt durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 100°, bis eine Probe der Sulfurirungsmasse mit der zehnfachen Menge kalten Wassers verdünnt und mit Ammoniak übersättigt beim Schütteln mit Kochsalz keine Ausscheidung von Farbstoff mehr gibt.

**Disazofarbstoffe derselben Badischen Fabrik (D.R.P. No. 75 327).**

**Patentansprache:** 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol.  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von Diamidocarbazol (Patent No. 46 438), Diamidodiphenylenketoxim (Patent No. 52 596 und No. 57 394), Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren.

**Disazofarbstoffe aus Amidonaphtholsulfosäure derselben Fabrik (D.R.P. No. 75 469).**

**Patentansprache:** 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, darin bestehend, dass man entweder

a) 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol.  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, oder

b) 1 Mol. der Diazoverbindung eines Amidobenzolazofarbstoffs von der Formel  $NH_2-C_6H_4-N=N-X$  auf 1 Mol. der genannten Amidonaphtholsulfosäure

in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von

a) Diamidocarbazol, Diamidodiphenylenketoxim, Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1a),

sowie diejenige von

b) Amidobenzolazo- $\alpha_1$ -naphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure in dem durch Anspruch 1b) geschützten Verfahren.

**Überführung von dialkylirten Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe derselben Fabrik (D.R.P. No. 75 528).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von neuen Rhodaminfarbstoffen aus Dialkylrhodaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Haupt-Patentes (73 573) die dort verwendeten Dialkylrhodamine hier durch die entsprechenden Homologen (Monomethyl- bez. -äthyl-o-amido-p-kresolphthaleine) ersetzt.

**Desgl. D.R.P. No. 75 529.**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von neuen Rhodaminfarbstoffen aus Dialkylrhodaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Haupt-Patentes (73 880) die dort verwendeten Dialkylrhodamine hier durch die entsprechenden Ho-

mologen (Monomethyl- bez. -äthyl-o-amido-p-kresol-phthaléine) ersetzt.

### Amidonapholsulfosäure von Casella & Cp. (D.R.P. No. 75066).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer  $\alpha_1 \beta_4$ -Amidonapholsulfosäure durch Behandeln des Amidonaphols des Patentes No. 69 458 mit Schwefelsäure bei Temperaturen unter 30°.

### Nahrungs- und Genussmittel.

**Conserviren von Fleisch.** Nach F. W. Scheele (D.R.P. No. 73 851) wird das Fleisch, nachdem man in dasselbe Canülen, die mit einer Anzahl seitlicher Löcher versehen sind, gesteckt hat, einer Pressung unterworfen, um die Gase und die überflüssigen Säfte daraus zu entfernen, sodann mit Pergamentpapier umwickelt und in ein Stück Leinen eingenäht, das vorher auf der dem Fleisch zugekehrten Seite mit einem Gemisch aus Mehl und Blut etwa 5 mm dick bestrichen wurde. Diese Hülle wird nach dem Trocknen mit Kalk oder Ölfarbe überzogen.

**Quantitative Bestimmung der Cacao-Alkaloide** beschreibt W. E. Kunze (Z. anal. 1894 S. 1).

Zur Bestimmung von Mutterkorn in Mehlen und Kleien werden nach H. Lauck (Landw. Vers. 43 S. 303) 10 g der Probe mit 20 cc über Natrium destillirten Äthers übergossen. Nach Zusatz von 1,2 cc 5 proc. Schwefelsäure wird die Masse gut durchgeschüttelt und in wohlverschlossenem Glaskolben 6 Stunden der Ruhe überlassen. Hierauf bringt man den Kolbeninhalt auf ein nicht zu grosses, zuvor mit Äther angefeuchtetes, doppeltes Filter und wäscht den Filterinhalt mit Äther aus, bis das Filtrat 40 cc beträgt. Dieses in einem farblosen, bei 40 cc mit Marke versehenen Glascylinder mit rundem Boden enthaltene Filtrat wird mit 1,8 cc einer gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natrium versetzt. Nach tüchtigem Schütteln sondert sich in wenigen Minuten ein Theil der Flüssigkeit am Boden des Cylinders ab, der bei dem Vorhandensein von Mutterkorn je nach der Menge desselben eine schwache hell- bis stark dunkel-violette, der äusseren pigmentreichen Partie des Dauermycels entstammende Färbung annimmt, bei Abwesenheit grösserer Mengen von Mutterkorn jedoch vollkommen farblos erscheint. Die Beobachtung der Farben-reaction ist etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde nach dem Schütteln vorzunehmen, da dieselbe einerseits erst dann deutlich hervortritt, andererseits nach längerer Zeit abnimmt, nach mehreren Stun-

den sogar sich verändert, bez. fast ganz verschwindet. Man kann so noch 0,5 Proc. Mutterkorn nachweisen.

### Verschiedenes.

#### Wasserrecht. (Schluss v. S. 189 d. Z.)

Aus Abschn. 2; Benutzung und Veränderung der Wasserläufe sind besonders folgende Bestimmungen hervorzuheben:

§ 37. Unter Benutzung der Wasserläufe ist verstanden:

der Gebrauch des in ihnen befindlichen Wassers und die Verwendung der Wasserläufe zur Ableitung oder Zuleitung von Wasser oder anderen flüssigen Stoffen (zu Abwasserungs-zwecken).

Als Veränderung der Wasserläufe gilt im Sinne dieses Gesetzes:

die dauernde Senkung oder Hebung des Wasserspiegels oder eine durch Hemmung des Wasserablaufes erfolgende dauernde Ansammlung von Wasser, sowie

die Verlegung oder Veränderung des Bettens.

§ 38. Eine Benutzung oder Veränderung der Wasserläufe, durch welche das zum Trinken für Menschen oder Vieh oder zu Haushaltungszwecken unentbehrliche Wasser diesem Bedarf entzogen, oder ein sonstiges öffentliches Interesse, insbesondere das der Schiffahrt, der Flösserei, des Hochwasserschutzes, der Reinhal tung der Gewässer oder der Heilquellen, gefährdet wird, ist nicht gestattet.

Diese Vorschrift findet auch auf unterirdische Wasseradern Anwendung.

§ 44. Der Eigenthümer eines Wasserlaufes ist verpflichtet, dessen Benutzung sowie eine zum Zwecke der Benutzung vorzunehmende Veränderung gegen vollständige Entschädigung zu gestatten, wenn der aus dem Unternehmen zu erwartende Nutzen den Nachtheil des betroffenen Eigenthümers erheblich überwiegt, und das beabsichtigte Unternehmen anders nicht zweckmässig ausgeführt werden kann.

Unter denselben Bedingungen müssen sich bei Unternehmungen zur Ent- oder Bewässerung von Grundstücken oder zu Triebwerkszwecken die Eigenthümer der Ufergrundstücke und der sonst von dem Unternehmen betroffenen Grundstücke die Anlage der erforderlichen Ableitungen oder Zuleitungen, Stauanlagen und sonstigen Werke gefallen liessen. Auf Gebäude und eingefriedigte Hof- und Gartenräume findet diese Vorschrift keine Anwendung.

§ 52. Folgende Anlagen und Benutzungsarten bedürfen der Genehmigung:

1. Alle Anlagen an Strömen und Schiffahrtskanälen;
2. eine über die Grenzen des Gemeingebräuches (§§ 59 flgde.) hinausgehende dauernde Benutzung der Wasserläufe zu Abwasserungszwecken, wenn dadurch zum Nachteil anderer Betheiliger der Wasserstand des zur Aufnahme benutzten Wasserlaufes erhöht, oder dessen Wasser verunreinigt, oder die Unterhaltung des Wasserlaufes erschwert wird.

§ 54. Wesentliche Veränderungen einer

genehmigten Anlage bedürfen der Genehmigung, namentlich wenn sie eine vermehrte Nutzung oder Verunreinigung des Wassers, oder eine Veränderung des Wasserstandes oder der Richtung oder der Gefällverhältnisse des Wasserlaufes zur Folge haben.

§ 58. Die Genehmigung kann ohne Entschädigung zurückgenommen werden, wenn die für deren Ertheilung gesetzlich im Betracht kommenden öffentlichen Interessen die Zurücknahme erfordern, sowie wenn nicht innerhalb Jahresfrist, vom Tage der Behändigung der Genehmigung an den Unternehmer an gerechnet, mit der Ausführung des Unternehmens begonnen, oder das Verleihungsverfahren nachgesucht ist.

§ 59. Gemeingebräuch. Die Benutzung der Wasserläufe zur gewöhnlichen Abwässerung, zum Baden, Waschen, Viehtränken und Schwemmen, und das Schöpfen daraus zu häuslichen und wirtschaftlichen Zwecken ist Jedermann gestattet, soweit es ohne rechtswidrige Benutzung fremder Grundstücke geschehen kann.

#### Theil V handelt von den Behörden.

§ 266. An der Spitze der wasserwirthschaftlichen Verwaltung eines Stromgebietes steht der Oberpräsident.

§ 267. Zur Mitwirkung bei den Geschäften der wasserwirthschaftlichen Verwaltung wird nach näherer Vorschrift dieses Gesetzes ein Wasseramt am Amtssitze des Oberpräsidenten für das ihm zugewiesene Stromgebiet berufen.

Das Wasseramt besteht aus dem Oberpräsidenten oder dessen Stellvertreter als Vorsitzenden und aus sechs Mitgliedern.

Zwei dieser Mitglieder, von denen eines zum Richteramte und eines zum Regierungsbaumeister des Ingenieur-Baufaches befähigt sein muss, werden auf die Dauer ihres Hauptamtes am Sitz des Oberpräsidenten von dem zuständigen Minister ernannt. In gleicher Weise erfolgt die Ernennung von zwei Stellvertretern der ernannten Mitglieder.

Die vier anderen Mitglieder des Wasseramtes und deren Stellvertreter werden aus den Einwohnern des dem Oberpräsidenten unterstellten Stromgebietes durch den Provinzialausschuss auf sechs Jahre gewählt. Erstreckt sich das Geschäftsbereich des Wasseramtes auf mehrere Provinzen, so bestimmt der zuständige Minister die Zahl der zu wählenden Mitglieder, welche auf jede Provinz entfällt und von deren Provinzialausschüsse zu wählen sind. Wählbar sind die zum Provinzialrathe wählbaren Angehörigen des Stromgebietes.

§ 270. Für die Bearbeitung der wasserwirthschaftlichen Angelegenheiten wird den Landräthen (in Stadtkreisen den städtischen Polizeiverwaltern) ein zum Regierungsbaumeister des Ingenieur-Bauftaches befähigter Beamter beigegeben, welcher befugt ist, an den Sitzungen des Kreis- (Stadt-) Ausschusses mit berathender Stimme theilzunehmen.

§ 271. Wasserpoliciebehörde im Sinne dieses Gesetzes ist bei den Strömen und Schiffahrtskanälen der Oberpräsident, bei den übrigen im § 32 bezeichneten Wasserläufen der Landrath, in Stadtkreisen die Ortspoliciebehörde, bei den sonstigen Gewässern die Ortspoliciebehörde.

In der Erörterung der Bedürfnissfrage heisst es S. 82:

Was insbesondere die Bedürfnisse der Landwirtschaft anlangt, so sei daran erinnert, dass bei der fortschreitenden Intensivität ihres Betriebes die Bestrebungen für die Ent- und Bewässerung ertragloser oder wenig ertragreicher Bodenflächen in den letzten Jahrzehnten eine besondere Bedeutung gewonnen haben. Diese Bestrebungen verdienen um so mehr die kräftigste Unterstützung der Gesetzgebung, als die Landwirtschaft vermöge der Ungunst der Zeiten jetzt mehr wie früher darauf angewiesen ist, mit allen Mitteln auf eine gesteigerte Ertragsfähigkeit des Grund und Bodens hinzuarbeiten. Andererseits haben die verheerenden Überschwemmungen des letzten Jahrzehnts das Bedürfniss nach einem besseren Hochwasserschutze für weite Gebiete des fruchtbaren Landes immer dringender hervortreten lassen.

Die gewaltigen Fortschritte, welche die Industrie in den letzten Menschenaltern gemacht hat, berühren das Gebiet der Wasserwirtschaft vornehmlich in zwei Punkten. Einmal hat die Ableitung der Abwässer der Fabriken und Bergwerke in die Wasserläufe eine früher ungeahnte Bedeutung gewonnen, wobei die vielfach sich entgegenstehenden Interessen der Hygiene, der Industrie, der Landwirtschaft und der Fischerei der sorgfältigsten Abwägung bedürfen. Als dann ist die Ausnutzung der billigeren Wasserkraft zu Triebwerkszwecken, namentlich nach den neuen Fortschritten auf dem Gebiete der Elektrotechnik immer mehr in den Vordergrund getreten.

Dieses Ziel wird durch theilweise ungemein in die Privatrechte eingreifende Bestimmungen erstrebt, z. B.

§ 214. Der Eintritt in eine neu zu bildende Genossenschaft zur Ent- oder Bewässerung von Grundstücken kann gegen widersprechende Eigenthümer der bei dem Unternehmen zu beteiligenden Grundstücke erzwungen werden, wenn:

1. das Unternehmen Zwecke der Landeskultur verfolgt,
2. das Unternehmen nur bei Ausdehnung auf die in dem Eigenthume der Widersprechenden befindliche Grundfläche zweckmäßig ausgeführt werden kann, und
3. die Mehrheit der Beteiligten, nach der Fläche und dem gemäss § 233 ermittelten Werthe der beteiligten Grundstücke berechnet, sich für das Unternehmen erklärt hat.

§ 221. Der Eintritt in eine neu zu bildende Genossenschaft zur Anlegung, Benutzung und Unterhaltung von Sammelbecken für gewerbliche Anlagen kann gegen widersprechende Eigenthümer der bei dem Unternehmen zu beteiligenden gewerblichen Anlagen erzwungen werden, wenn:

1. das Unternehmen eine bessere Ausnutzung der gewerblichen Triebkraft von Wasserläufen oder eine bessere Ausnutzung des Wassers zu sonstigen gewerblichen Zwecken verfolgt,
2. das Unternehmen nur bei Ausdehnung auf die im Eigenthume der Widersprechenden befindlichen gewerblichen Anlagen zweckmäßig ausgeführt werden kann, und

3. diejenigen Beteiligten, welche sich für das Unternehmen erklärt haben, eine Mehrheit des in den Voranschlägen (§ 230 Ziffer 5) ermittelten Vortheiles vertreten.

§ 230. Zur Begründung des Antrages auf Bildung einer Genossenschaft sind erforderlich:

1. die zur Erläuterung des Unternehmens erforderlichen Beschreibungen und Zeichnungen;
2. eine Veranschlagung der auf das Unternehmen zu verwendenden Kosten;
3. die Bezeichnung der Grundstücke, auf welche sich das Unternehmen erstrecken soll, sowie der dazu sonst heranzuziehenden Corporationen;
4. eine Erklärung über die vorläufige Herbeischaffung der durch das Verfahren erwachsenen Auslagen;
5. wenn das Unternehmen die Anlegung, Benutzung und Unterhaltung von Sammelbecken für gewerbliche Zwecke betrifft, der Voranschlag des von dem Unternehmen zu erwartenden Vortheiles sowie der Maassstab, nach welchem dieser Vortheil auf die bei dem Unternehmen zu beteiligenden gewerblichen Anlagen vertheilt werden soll.

(Besprechung dieses Entwurfes folgt im nächsten Heft.)

**Wärmemessung.** Von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erhielten wir folgendes Schreiben, welches an 15 Mitglieder der Gesellschaft versandt wurde. Die einlaufenden Antworten sind kurz zusammengefasst in Klammern den Fragen beigefügt.

Im Verlaufe der letzten Jahre sind aus industriellen Kreisen vielfach Anfragen an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt gerichtet, in denen um Rathschläge für die Messung von hohen Temperaturen ersucht wurde. In Folge davon sollen Untersuchungen über die für diesen Zweck geeigneten Messwerkzeuge angestellt werden.

Hierzu ist es nothwendig, die Wünsche der für diese Frage interessirten Kreise kennen zu lernen und zunächst die Bedingungen festzustellen, unter denen Werkzeuge zur Messung hoher Temperaturen in technischen Betrieben gebraucht werden, sowie die Formen zu ermitteln, in denen derartige Instrumente praktische Verwendung finden können.

Auf solche Weise steht zu erwarten, dass sich aus den angestellten Ermittelungen Anhaltspunkte für die vorzunehmenden Untersuchungen ergeben werden, um diese in einer für die beteiligten Kreise vortheilhaften Form ausführen zu können.

Für Temperaturen bis zum Beginn der Rothglut sind geeignete Instrumente in den hochgradigen, unter Anwendung comprimirter Gase gefüllten Quecksilberthermometern geschaffen, die in den letzten Jahren durch Zusammenwirken der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit dem glastechnischen Laboratorium von Schott & Gen. zu Jena entstanden sind und die bis 550 Grad brauchbar bleiben. Es fragt sich nun zunächst, in wie weit in der Industrie ein Bedürfniss nach Messwerkzeugen für hohe Temperaturen vorhanden ist, dem nicht bereits durch derartige Quecksilberthermometer genügt werden kann. Zur Erreichung

dieses Ziels erscheint eine möglichst eingehende Beantwortung der im angebogenen Formular verzeichneten Fragen wünschenswerth. Einer Zusendung Ihrer Antworten innerhalb von 4 Wochen wird ergebenst entgegengesehen.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

Abtheilung II.

Hagen.

1. Welcher Art sind die in Ihrem Betriebe ausgeführten technischen Verfahren, bei denen hohe Temperaturen in Anwendung kommen?

(Hüttenwerke, Metallwerke, Glashütten, Thonwaarenfabriken, Ultramarinfabriken, Farbwerke u. dgl.)

2. Steht zu erwarten, dass sich eine wesentliche Verbesserung dieser Verfahren erzielen lässt, wenn die dabei angewandten Temperaturen genau gemessen und controlirt werden könnten? Welche Erfahrungen würden hierfür sprechen?

(Meist zustimmend, bes. für Ultramarin.)

3. Würden die zur Temperaturmessung bei diesen Verfahren zu verwendenden Instrumente der Einwirkung der Flammen oder irgend welchen chemischen Agentien unmittelbar ausgesetzt sein? Welches sind diese Agentien? Haben die Instrumente einen Druck auszuhalten und wieviel würde dieser höchstens betragen?

(Die Instrumente müssen den Flammen, Flugstaub, alkalischen und sauren Dämpfen ausgesetzt, oft auch in die schmelzenden Metalle selbst eingetaucht werden: Druck nicht erforderlich.)

4. Welche Genauigkeit müssten die betreffenden Instrumente besitzen, um dem angegebenen Zwecke zu genügen?

(Die Anforderungen schwanken von 10 bis 50° Genauigkeit.)

5. Bei welchen der nachstehenden Temperaturen wird Ihr Fabrikationsverfahren ausgeführt?

Beginnende Rothglut 525 Grad,

Dunkelrothglut . . . 700 -

Kirschorothglut . . . 850 -

Hellrothglut . . . 950 -

Gelbglut . . . 1100 -

Beginnende Weissglut 1300 -

Volle Weissglut . . 1500 -

(Alle Temperaturen von 500° bis 1500° und darüber.)

5. Welches sind die Dimensionen und die Gestalt des Raumes, dessen Temperaturen zu messen sind?

(Sehr verschieden.)

7. Herrschen in dem Raum an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit wesentlich verschiedene Temperaturen, und wie hoch sind die Differenzen zwischen denselben zu schätzen?

(Meist ja, zuweilen ziemlich erheblich.)

8. Sind in Ihrem Betriebe schon irgend welche Pyrometer verwandt worden, welcher Art sind diese, und welche Erfahrungen haben Sie mit denselben gemacht?

(Pyrometer nach F. Fischer, Wiborg, Hartmann & Braun, Prinzip'sche Legirungen.)

9. Liegen aus Ihrem Betriebe noch sonst irgend welche Erfahrungen und Wünsche vor, welche Ihnen für die vorliegende Frage wichtig erscheinen?

(Die Instrumente sollen 1 bis 3 m lang sein.)

## Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 4. Mai 1894.)

12. T. 3988. Darstellung eines Diacetyl derivats des op-Diamidophenetols. — M. C. Traub und G. Pertsch in Basel. 1. Juli 1893.
- W. 9741. Ansutzung der Energie des Kohlensäure- und Laugendampfgemisches, welches sich bei der Gewinnung von **Kohlensäure** nach dem Ozonischen Verfahren bildet — F. Windhausen in Berlin. 26. Januar 1894.
22. B. 13 523. Darstellung grünblauer beizenfärhender **Aanthracenfarbstoffe**. — Badische Anilin- und Soda fabrik in Ludwigshafen a. Rh. 23. Juli 1892.
- B. 15 056. Darstellung eines schwarzen **Baumwollfarbstoffs** aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphthalin und zur Erzeugung desselben auf der Faser. — Badische Anilin- und Soda fabrik in Ludwigshafen a. Rh. 27. Mai 1893.
- F. 6410. Darstellung von **Auramin**, — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 30. Nov. 1892.
- F. 6530. Darstellung von **Naphtazarin**. (Z. z. P. No. 71 386.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 26. Januar 1893.
- F. 6592. Darstellung von **Amidonaphtholsulfosäuren**, — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 20. Febr. 1893.
- F. 7165. Darstellung von **Sulfosäuren** der schwefelhaltigen Basen der Patentanmeldung F. 6805. (Z. z. A. F. 6805.) — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 15. November 1893.
48. E. 4106. **Elektrolytische Herstellung** von Kupfertrommeln mit Versteifungsrippen. — Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Comp. L. in London und P. E. Preschlin in Schladern a. d. Sieg. 3. März 1894.
75. M. 10 119. Herstellung von **Calciumbisulfatlauge**. — Maschinenbauanstalt Golzern in Golzern i. S. 14. September 1893.

(R. A. 7. Mai 1894.)

12. L. 8449. Apparat zur continuirlichen Erzungung von **Kohlensäure**. — H. Lane in Birmingham und J. Pullman in London. 4. Nov. 1893.
22. A. 3591. Darstellung eines **Rhodaminfarbstoffs** aus m-Oxydiphenylaminsulfosäure. — Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin S O. 25. Aug. 1893.
- B. 15 371. Herstellung einer **Lack-** und Farbenbeize. — R. Brede in Berlin N.O. 6. Nov. 1893.
- G. 8503. Darstellung einfacher und gemischter **Trisazofarbstoffe**. — Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. 16. Oct. 1893.
- H. 14 431. Herstellung von Reclameschildern, Ornamentplatten u. dgl. — O. Heggelmüller in Hamburg. 3. März 1893.
- K. 10 953. Darstellung der  $\beta$ -**Naphtol- $\alpha_1$ -sulfosäure**. — Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. 22. Juli 1893.
- O. 1859. Darstellung von  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren aus halogensubstituierten **Naphthalimonosulfosäuren**. (Z. z. P. No. 74 744.) — K. Oehler in Offenbach a. M. 13. Febr. 1894.
49. N. 2721. Flussmittel zum Löthen von **Aluminium**. — O. Nicolai in Wiesbaden. 27. September 1892.
75. C. 4618. **Elektrolyse** von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden. — H. Y. Castner in London. 6. Juni 1893.

(R. A. 10. Mai 1894.)

12. B. 15 581. Darstellung von Mono- und **Dialkylaminen** der Fettreihe. — H. Baum in Frankfurt a. M. 3. Januar 1894.
- F. 7250. Herstellung resorbirbarer **Eisenverbindungen** der Phosphor-Fleischsäure. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 19. Dec. 1893.
- K. 11 184. Gewinnung von **Nucleinsäuren** aus nucleinsäurehaltigen Producten und Organen. — A. Kessel in Berlin W. 14. Oct. 1893.
- L. 8567. Darstellung von borsauren **Aluminiumverbindungen**, welche Weinsäure oder Gerbsäure oder Weinsäure und Gerbsäure enthalten. — M. Leuchter in Berlin S. 22. Dec. 1893.
22. F. 7004. Darstellung der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 18. August 1893.

22. F. 7009. Darstellung von  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 19. August 1893.

(R. A. 15. Mai 1894.)

12. R. 8247. Darstellung von p-**Phenetolcarbamid**. (Z. z. P. No. 73 083.) — J. D. Riedel in Berlin N. 28. Aug. 1893.
18. K. 11 446. Binden von **Erzen** vermittels Eisenschwamm. — Knnheim & Co. in Niederschönweide. 26. Januar 1894.
22. C. 4818. Darstellung von **Azofarbstoffen**, welche den  $\alpha_1\alpha_4$ -Azimidonaphthalinrest enthalten. — L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. 24. Nov. 1893.
- C. 4824. Darstellung von **Farbstoffen** aus Diazosafraninen und Amidonaphtholen. — L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. 25. Nov. 1893.
40. C. 4893. Bereitung einer Zinklosung aus **Zinkerz**. — P. C. Choate in New-York. 8. Januar 1894.
- C. 4909. **Elektrischer Ofen**. (Z. z. P. No. 74 537.) — F. Chaplet in Paris. 18. Januar 1894.

(R. A. 17. Mai 1894.)

12. B. 15 058. Darstellung von **Brenzcatechin**. — E. Merck in Darmstadt. 7. August 1893.
- B. 15 433. Darstellung von **Benzoesäuresulfonid (Saccharin)**. — Basler chemische Fabrik Bindschedler in Basel. 24. Nov. 1893.
- B. 15 839. Darstellung von höheren Homologen des **Brenzcatechins**. — E. Merck in Darmstadt. 8. März 1894.
- F. 7102. Herstellung von künstlichem **Moschus**. (Z. z. P. No. 47 599) — Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann. 6. Oct. 1893.

(R. A. 21. Mai 1894.)

10. E. 4042. **Verkohlen** und Abkühlen von Kohlenpulver, Torf, Sägespähnen. — N. K. H. Ekelund in Jönköping. 29. Dec. 1893.
12. F. 7154. Darstellung von **Äboxymethylen**- und **Oxymethylen-Derivaten**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Hochst a. M. 11. Nov. 1893.
- G. 7597. Apparat zur **Elektrolyse**. — P. Garuti in Florenz. 25. Juli 1892.
- L. 8201. Herstellung eines die Entfernung und Neubildung von **Kesselstein** bewirkenden bez. verhütenden Extracts aus gerbstoffhaltigen Materialien. — O. Lauffer in Berlin S. 3. Juli 1893.
18. S. 7506. Einrichtungen beim basischen **Bessemerprocesse**. — Société Anonyme d'Ongré. 9. Sept. 1893.
22. B. 15 713. Herstellung eines Grundstoffes für Lacke und Anstriche. (Z. z. P. No. 68 995.) — M. Becker in Berlin S.W. 7. Febr. 1894.
- F. 5250. Darstellung von **Azofarbstoffen** aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_2$ -disulfosäure. (Z. z. P. No. 69 095.) — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 25. Febr. 1891.
- F. 6992. Darstellung von **Oxytoluylsäure** aus  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure G bzw. Dioxynaphthalinlsulfosäure G. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 14. August 1893.
- F. 7289. Darstellung von **Oxytoluylsäure** aus  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure G. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 14. August 1893.
- F. 7450. Darstellung von **Diazobenzoläsure**. (Z. z. P. No. 70 813.) — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 16. März 1894.
- S. 7707. Färben von feingemahlenem **Glimmer**. — J. Sachs in New-York. 2. Januar 1894.
- W. 9143. Verfahren und Apparat zur Herstellung von **Bielsulfat**. (Z. z. P. No. 53 093.) — The White Lead Comp. L. in London. 29. April 1893.
- W. 9719. Herstellung von flüssigem **Leim**. — E. Wiese in Hamburg. 16. Januar 1894.
40. M. 10 396. Fällung von **Gold** aus Cyanidlösungen durch **Aluminium**. (Z. z. P. A. M. 10 004) — K. Moldenhauer in Frankfurt a. M. 4. Januar 1894.
48. S. 7898. Vorrichtung zur **elektrolytischen** Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen. — Société des Cuivres de France in Paris. 6. April 1894.
75. M. 10 389 **Calchnrapparat** im Besondern für Ammoniaksoda. — La Société Marchéville Daguin & Cie in Paris. 2. Januar 1894.