

minöser, und es lösten sich von denselben an den vier schmalsten Flächen vier Prismen ab, und zwar bei der 20 procentigen Legirung nach ungefähr drei Wochen. Hierbei zeigte der Rest der Legirung eine bedeutende Zunahme in der Dicke, so dass sie bei einzelnen Platten das 4 — 5 fache der ursprünglichen Dicke betrug, zugleich hatten die Legirungen ihr Aussehen geändert, sie zeigten auf der Oberfläche glänzende Schuppen von Chlorblei.

Bei noch längerem Verweilen der Platten in der Salzsäure theilte sich endlich jede in zwei Platten nach der Spaltfläche, welche durch die Kanten ging, die durch die Abspaltung der Prismen in der Mitte der Dicke der ursprünglichen Platten entstanden waren. Bei der antimonreichsten Legirung trat diese Erscheinung 8 Tage nach der Abspaltung der Prismen ein. Die Platten waren mürbe, ja zerreiblich geworden, und enthielten Chlorblei durch die ganze Masse hindurch.

Derselbe Vorgang zeigte sich bei den antimonärmeren Legirungen, z. B. bei denen mit 5 und 2 pCt., nur bedeutend langsamer, bei denen mit 1 und  $\frac{1}{2}$  pCt. Antimon haben nach dreimonatlicher Einwirkung der Salzsäure nur die Prismen deutlicher sich zu bilden begonnen, eine Lostrennung derselben ist aber noch nicht erfolgt. Bei reinem Blei aber ist von einer solchen Erscheinung noch nichts zu bemerken, obwohl sich die Oberfläche desselben mit Chlorblei überzogen hat, auch eine bedeutende Volumenzunahme ist nicht eingetreten. Wird übrigens Luftzutritt zum Blei gestattet, die Bildung von Chlorblei also erleichtert, so zeigt sich auch am reinen Blei nach Monaten deutlich der Beginn der Spaltung.

Das Antimon begünstigt also wohl das Eintreten jener physikalischen Erscheinung, weil es durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff der Salzsäure die Bildung von Chlorblei befördert, und durch sein theilweises Entweichen als Antimonwasserstoff die Masse poröser macht.

Die Erklärung der regelmässigen Spaltung aber muss ich competentere Seite überlassen, vielleicht dass sie ein Licht auf die Erscheinung der Spaltbarkeit der Minerale wirft.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung, die theils noch nicht vollendet, behalte ich mir vor nächst dem zu veröffentlichen.

#### 479. C. Büchner: Notiz über Schwefelsäurefabrikation.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hr. Oppenheim.)

In dem 9. Hefte dieser Berichte veröffentlichte Hr. W. Hasenbach Einiges über Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure.

Genannter Herr sagt: die Tabelle, die Gerstenhöfer für die Werthbestimmung der Nitrose auf Grund der Titrirung mittelst saurem chromsaurem Kali giebt, ist nicht richtig, und sind die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen jedenfalls eine Auflösung der bekannten Kammerkrystalle, Untersalpetersäure und nicht salpetrige Säure. Da wir uns hier, in dem Etablissement des Hrn. E. Seybel in Liesing bei Wien, bereits längere Zeit mit demselben Gegenstand befassen, so habe ich auch laut Angabe des Hrn. Hasenbach die Nitrose nach der Methode Sievert Harcourt untersucht und ihr Verhalten gegenüber Ammoniak bestimmt.

Folgende Analysen, deren ich noch eine grössere Anzahl hinzufügen könnte, überzeugen mich, dass die Tabelle von Gerstenhöfer nicht falsch ist, weil dieselbe zu wenig angiebt, sondern eher unrichtig genannt werden könnte, weil die Spuren von Salpetersäure, welche oft in der Nitrose enthalten sind, bei der Titrirung mittelst doppelt chromsaurem Kali nicht berücksichtigt werden.

Dass Salpetersäure oft in der Nitrose enthalten ist, hat bereits Winkler quantitativ nachgewiesen.

I. 10 CC. Nitrose wurden langsam in eine Auflösung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen absolut freien übermangansauren Kalis gegossen und erst nachher alkalisch gemacht. Durch directe Einwirkung von Nitrose auf Kalilauge, wie es Hr. Hasenbach angiebt, gelang es mir nicht, ohne Verluste zu arbeiten. Die Lösung wurde mit Zink und Eisenfeile fünf Stunden lang gekocht, und das übergehende Ammoniak in Normalsäure aufgefangen.

Es wurden 8.3 CC. Normalschwefelsäure gesättigt, und entspricht dieses 0.1162 Gr. N oder 4.15 pCt. Salpeter.

II. 16.8237 Gr. Nitrose wurden wie oben behandelt, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und als Platinsalmiak gewogen.

Erhalten wurden 1.7878 Gr., und berechnet sich hieraus der Gehalt an Salpeter zu 4.04 pCt.

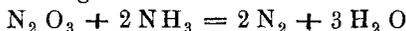
III. 20 CC. der von Gerstenhöfer angegebenen Lösung von doppelt chromsaurem Kali wurde mittelst Nitrose titrirt. Gebraucht wurden 9 CC.

Es berechnet sich hieraus der Salpeter zu 4.18 pCt. oder wie die Tabelle angiebt 4.40 pCt. (95 procentiger Salpeter).

IV. 8.085 Gr. Nitrose wurde mit ch. r. schwefelsaurem Ammoniak erhitzt und der Stickstoff gemessen.

Erhalten wurden 96 CC. N (bei 12° C. und 746<sup>mm</sup> Bar.), und berechnet sich hieraus der Stickstoff zu 0.113343 Gr.

Nach der Gleichung



gehört also die Hälfte der salpetrigen Säure an, und entspricht dieses 0.3369 Gr.  $\text{NaNO}_3$  oder einem Procentgehalt von 4.16 pCt.

Folgende Analysen dienen zur Bestätigung, dass die Tabelle von Gerstenhöfer als vollständig richtig zu betrachten ist.

Nitrose.	Tabelle Gerstenhöfer		Bestimmungen	
	95 pCt.	= 100 pCt.	Sievert Harcourt.	Stickstoff.
I.	6.06	5.75	5.74	5.69
II.	5.28	5.01	4.96	4.96
III.	4.40	4.15	4.15	4.16
IV.	3.44	3.26	3.18	3.30.

Die Methode nach Sievert Harcourt liefert sehr schöne Resultate, ist jedoch wegen der vielen Zeit, welche eine Bestimmung in Anspruch nimmt, für technische Zwecke nicht geeignet. Eine richtige Bestimmung nach dieser Methode nimmt, wenn man das Ammoniak als Platinsalmiak wiegt, 12 Stunden und bei Titrirung 3 bis 6 Stunden in Anspruch.

Nach 4 Stunden war in dem Destillat des zweiten Kolbens, welcher aus Vorsicht eingeschaltet wurde, noch Ammoniak nachzuweisen.

Wir haben also in der Gerstenhöfer'schen Methode eine nicht allein vollständig richtige, sondern auch eine Methode, welche wegen ihrer ausserordentlich schnellen Ausführbarkeit von grösster Wichtigkeit ist.

Wenn man die von Hrn. Hasenbach gefundene Menge Stickstoff 220 CC. (bei 14° C. und 732<sup>mm</sup> Bar.) nach derselben Gleichung ausrechnet, bekommt man eine Zahl, welche mit dem Gehalt an Salpeter nach Gerstenhöfer vollständig übereinstimmt.

Bezüglich der von Hrn. Hasenbach angegebenen Verluste an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, welche in der Kammersäure enthalten sind, bemerke ich nur, dass, wenn die Bodensäuren der Hauptkammern so salpetrig sind, dass man dies sogar quantitativ bestimmen kann, wie es von Hrn. Hasenbach in der Heufelder Säure gemacht worden ist, die meisten Schwefelsäurefabrikanten wohl dafür den zweiten von Hrn. Hasenbach anerkannten Grund: fehlerhafte Leitung des Betriebs, hauptsächlich ansehen werden.

Bei einer guten Einrichtung ist es nicht nothwendig, dass die Bodensäuren der Hauptkammern salpetrig sind, und ist es uns bei richtigem Gang der Kammern nicht möglich, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auch nur qualitativ darin nachzuweisen. Ich habe keine Kammersäure auf die Weise wie Hr. Hasenbach untersucht, da es mir genügte, einen vergleichenden Versuch zwischen unseren Säuren und einer wie die Heufelder dargestellten Säure zu machen.

Ich bin zur Ueberzeugung gelangt, dass bei der hiesigen mehr als doppelt so grossen Production an concentrirter Schwefelsäure kein Procent des verbrauchten Salpeters auf diese Weise verloren geht.

Der Salpeterverbrauch von circa 1.1 Pfd. pro 1 Ctr. concentrirter Schwefelsäure, wie solchen Hr. Hasenbach bei seinen Kammern an-

giebt, ist günstig zu nennen, obgleich bei mir bekannten viel besseren Resultaten doch nie die Bodensäuren salpetrig waren.

Letzteres ist besonders hervor zu heben, weil die Kammern, Bleipfannen und Platinapparate unnöthig angegriffen werden, respective zur Verhinderung der Zerstörung entsprechende Quantitäten schwefelsaures Ammoniak nothwendig werden.

Meiner Ansicht nach sind die Hauptverluste, eine gute Einrichtung vorausgesetzt, zu suchen in

1. ungleichmässiger Arbeit;
2. plötzlicher Veränderung in der Zusammensetzung der Eintrittsgase, durch Stürme oder sonstige Elementarereignisse hervorgebracht, und
3. der Einwirkung von heisser schwefliger Säure auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, wie Hr. Vorster in seiner sehr schönen Arbeit (Dingler's Journal) nachgewiesen hat.

Leider sagt Hr. Vorster bei der Constatirung der Verluste am Gloverthurm nicht, wie viel Procent Sauerstoff in seinen Austrittsgasen enthalten waren, bei dem Gehalt seiner Eintrittsgase an schwefliger Säure zu 8.1 pCt.

Die Zusammensetzung der Gase ist abhängig von der Art des Rohmaterials.

Bei Verarbeitung von Schwefel kann man aus dem Gehalt der Eintrittsgase an  $\text{SO}_2$  leicht den Gehalt der Austrittsgase an O berechnen.

Röstet man aber Schwefelkiese ab, so werden, wenn die Eintrittsgase 9.29 Vol.  $\text{SO}_2$ , die Austrittsgase noch 5 pCt. O enthalten, vorausgesetzt, dass chemisch reines Zweifachschwefeleisen angewendet wurde.

Natürlich werden diese Zahlen durch die Qualität des Kieses corrigirt, und erlaubt z. B. der bei uns angewandte Kies als höchsten Procentsatz 7 bis 7.5 pCt.  $\text{SO}_2$ , wo dann die Austrittsgase noch 5 bis 6 pCt. O zeigen. Arbeiten wir hier mit einem höheren Gehalt der Eintrittsgase an  $\text{SO}_2$  als 7 bis 7.5 pCt., so haben wir durch zu weit gehende Reaction auch ohne Gloverthurm bedeutende Verluste an Salpeter.

Bei Verarbeitung von Laming'scher Masse ist eine theoretische Berechnung für die Zusammensetzung der Gase unmöglich, und ist man darauf angewiesen, um eine rationelle Kammerführung zu erzielen, sein Hauptaugenmerk auf die Austrittsgase, respective deren Gehalt an Sauerstoff, zu richten.

Durch die vorzügliche Reich'sche Methode zur Prüfung der Eintrittsgase und den Apparat von Winkler zu Sauerstoffbestimmungen sind wir im Stande, uns auf so schnelle Weise von der richtigen Zusammensetzung der Gase zu überzeugen, dass Verluste an Salpeter

durch unrichtige Zusammensetzung der Gase nur dann vorkommen können, wenn die oftmalige Untersuchung der Gase ausser Acht gelassen wird.

Die Verluste durch Nichtabsorption im Gay-Lussac'schen Apparat sind bei richtigem Gang so gering, dass dieselben vollständig unberücksichtigt werden können.

Bezüglich der nothwendigen Volumina  $N_2 O_3$ , welche bei richtigem Gang der Kammern und normalem Gehalt der Eintrittsgase an  $SO_2$  in den Austrittsgasen enthalten sein müssen, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Liesing, November 1874.

**480. M. Jaffe: Ueber einen neuen Bestandtheil des Hundeharns.**  
(Eingegangen am 5. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die folgende Mittheilung möchte ich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen einer bisher unbekanntem, stickstoffhaltigen Verbindung zuwenden, welche ich vor Kurzem als regelmässigen Bestandtheil in dem Harn eines Hundes antraf und aus demselben in der bedeutenden Quantität von 2--3 Grm. pro Tag isoliren konnte. Leider wurde die Untersuchung dieser Substanz, die in chemischer und physiologischer Beziehung wichtige Resultate zu versprechen schien, durch einen unglücklichen Zufall plötzlich unterbrochen; kurze Zeit, nachdem ich begonnen, das so reichlich gelieferte Material zu sammeln und bevor ich noch angefangen hatte, den Gesamtstoffwechsel des merkwürdigen Thieres zum Gegenstand eingehender Beobachtungen zu machen, ist mir der Hund eines Tages entflohen und trotz aller Nachforschungen verloren geblieben. — Ich habe seitdem die neue Substanz im Harn von 8 oder 9 anderen Hunden vergeblich gesucht und auch im menschlichen Urin nicht auffinden können.

Das entlaufene Thier — ein junger Pudel — hatte mehrere Wochen zu Fütterungsversuchen mit Paranitrotoluol gedient, über welche ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde; es lag deshalb nahe, den neuen Körper für ein pathologisches Stoffwechselprodukt zu halten; ja ich meinte anfangs, es mit einem Derivat des Nitrotoluols selbst zu thun zu haben, bis die nähere Kenntniss seiner Eigenschaften mich von der Unmöglichkeit dieser Annahme überzeugte. — Gleichwohl konnte das Auftreten des abnormen Produktes von irgend welcher durch die Nitrotoluolfütterung hervorgerufenen krankhaften Störung herrühren, und ich zweifelte lange Zeit hindurch so wenig an einem derartigen Zusammenhang, dass ich nach Beendigung jener Fütterungsversuche das völlig zur Norm zurückgekehrte Thier unbeachtet liess und mich um seinen Harn nicht weiter kümmerte. Wie sehr be-