

Bei der Wirkung von Chlor auf diese Produkte, bei Anwesenheit überschüssiger Basis, und namentlich in der Siedehitze, ist die Möglichkeit zur Bildung von Perjodaten gegeben. Ist nun  $JCl_3 = JCl + Cl_2$ , so muss sich, wenn dasselbe mit Basen zusammengebracht wird, unter gewissen Umständen die Bildung von Perjodaten erwarten lassen. Dieser Fall tritt ein bei der Einwirkung von  $JCl_3$  auf überschüssiges Silberoxyd. Wenn man Silberoxyd mit Wasser kocht und während des Kochens die Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man in wenig Wasser suspendirtes Jod durch Einleiten von Chlor auflöst, allmählich einträgt, so zwar, dass das Silberoxyd stets im Ueberschuss bleibt, so entsteht basisches Silberperjodat, welches man leicht auf diese Weise anhäuft, dass man das gebildete Chlorsilber und überschüssige Silberoxyd mit verdünntem Ammoniak hinwegnimmt und den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die abgegossene Lösung giebt alsdann mit Ammoniak den bekannten braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak wieder auflöst, bei Neutralisation mit Salpetersäure wieder erscheint u. s. w. Ein besonderer Versuch zeigte, dass sich ein Gemenge von Silberjodat und Silberoxyd, unter Wasser mit Chlor behandelt, in Perjodat verwandelt. — Es ist klar, dass diese Reaction nur bei Anwendung von Silberoxyd eintreten kann, nicht aber bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorjod auf Alkalien, da in diesem Falle das Chlor entweder auf das durch die Einwirkung von  $JCl$  entstehende Jodkalium, resp. Jodnatrium einwirkt, oder wenn dies wegen der Gegenwart freien Alkali's nicht geschieht, durch die Anwendung eines dieser Salze jedenfalls die Bildung von Perjodat, wie ich früher gezeigt habe, verhindert werden würde. —

Leider ist bei der Einwirkung von Chlorbrom ( $BrCl_3$ ) auf Silberoxyd nicht die Bildung von Ueberbromsäure zu erwarten, weil ein Gemenge von Silberbromat und Silberoxyd bei der Behandlung mit Chlor keine Ueberbromsäure liefert.

### 3. P. W. Hofmann: Ueber Schwefelsäure-Fabrikation.

(Vorgetragen vom Verf.)

Bei der Schwefelsäure-Fabrikation dient bekanntlich die Salpetersäure zur Uebertragung des Sauerstoffs der Luft auf die schweflige Säure, man müsste also theoretisch mit einer gegebenen Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Quantität Schwefelsäure darstellen können, dass dies nicht der Fall ist, darf nicht wundern, da bei jeder Fabrikation gewisse Verluste eintreten; jedoch sind diese Verluste der Salpetersäure bei der Schwefelsäure-Fabrikation so bedeutend, dass man sie ganz besonderen chemischen Reactionen zuschreiben muss. Diese zu

studiren war seit längerer Zeit meine Aufgabe, und obgleich weit entfernt, dieselbe gelöst zu haben, erlaube ich mir doch schon jetzt der Gesellschaft die seither gefundenen Resultate vorzulegen.

Leitet man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure, welche das spec. Gewicht von 58—60° Baumé besitzt, so wird die Salpetersäure in Verbindungen reducirt, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Bleikammerkrystalle bilden, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden.

Ganz anders verhält sich dagegen die Sache, wenn anstatt der 60° B. Schwefelsäure eine mit Salpetersäure geschwängerte verdünnte Schwefelsäure angewandt wird, die z. B. 50° B. hat. In diesem Falle wirkt die schweflige Säure früher eingreifend auf die Salpetersäure ein, es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff oder, was für den Schwefelsäure-Fabrikanten ungefähr von derselben Bedeutung ist, Stickstoffoxydul. Die Erklärung scheint einfach darin zu suchen zu sein, dass im letzteren Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit welcher sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Bleikammerkrystallen vereinigen könnten.

Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte ich bei der Schwefelsäure-Fabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen:

Ich verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur 60° B. Schwefelsäure producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriums-Versuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das spec. Gewicht der Kammerensäure gefallen ist, man dasselbe durch Zusatz von 66° Schwefelsäure wieder auf 60° B. erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Pfd. Salpetersäure für 100 Pfd. Schwefel erzielen.

#### 4. Ferd. Tiemann: Neue Guanidin - Abkömmlinge.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XI)\*.)

(Vorgetragen vom Verf.)

Nach einer von Hrn. Prof. Hofmann vor einiger Zeit mitgetheilten Reaction\*\*) habe ich versucht, einige weitere Abkömmlinge des Guanidins durch Entschwefeln von substituirten Sulfoharnstoffen in Gegenwart von Aminbasen darzustellen und erlaube mir der Gesellschaft folgende Resultate mitzutheilen.

\*) I—X in Jahrg. 1868, XI—XXXIX in Jahrg. 1869 der Berichte.

\*\*) Hofmann, Berichte 1869. 455.