

Messungen, wenn auch nicht auf die theoretische, so doch wenigstens auf eine gemeinschaftliche Einheit mit Sicherheit zu reduciren. von Than macht davon Gebrauch zur Vergleichung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs nach verschiedenen Beobachtern. Er findet, nach allen nöthigen Reduktionen, wenn die specifische Wärme des Wassers bei 15° als Einheit genommen und 1000 solcher Einheiten = 1 Cal., die Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff bei 0° :

nach Andrews 1848	= 33.888 Cal.	} bei constantem Volum
- von Than 1881	= 33.822 -	
- J. Thomsen 1873	= 34.218 -	} bei constantem Druck.
- Favre und Silbermann 1852	= 34.426 -	
- Schuller und Wartha 1877	= 34.471 -	

Die neueren Versuche Berthelot's sind nicht ausführlich genug beschrieben, um alle Reduktionen anbringen zu können. — Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmern bei constantem Volum und bei constantem Druck, von der Arbeit des Drucks bei der Verdichtung des Knallgases zu flüssigem Wasser herrührend, beträgt 0.408 Cal. Aus Thomsen's Versuchen würde daher die Verbrennungswärme bei constantem Volum zu 33.810 Cal. sich berechnen, was mit dem direkt gemessenen Werthe von Than's bis auf 0.04 pCt. übereinstimmt. Auch der ältere Andrews'sche Werth stimmt gut. Die beiden anderen Zahlen sind aber etwa 0.7 pCt. grösser. Than glaubt, dass diese Differenz durch fehlerhafte Versuchsanordnung bedingt sei und hat versucht, dieselbe durch eine Correction zu beseitigen, deren Berechtigung jedoch von Schuller (vergl. die oben ref. Mittheilung) bestritten wird. Das Resultat der Polemik bleibt abzuwarten.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Beitrag zur Bildung und Constitution des Chlorkalkes von G. Lunge und H. Schaeppi (*Chem. Industrie* 1881, 289). Ein Theil dieser Arbeit hat bereits in *diesen Berichten* XIV, 361 Erwähnung gefunden. — Die beim Auflösen von Chlorkalk stets zurückbleibende Menge von Kalkhydrat wird nach dem Vorgange Bolley's einer mechanischen Umhüllung durch die entstehende Verbindung CaOCl_2 zugeschrieben. — Zur Unterscheidung von Chlor und unterchloriger Säure wurde das Verhalten dieser Körper gegen eine mit einer bestimmten Menge Normalsäure versetzte Jodkaliumlösung benutzt.; Die Reaktionen sind: I. $2\text{KJ} + \text{HCl} + \text{ClOH} = 2\text{KCl} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$

II. $2\text{KJ} + \text{HCl} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{J}_2 + \text{HCl}$. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfit titriert, Lakmus zugesetzt und die überschüssige Normalsäure alkalimetrisch bestimmt. Da bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium Kali frei, also nach Gleichung I eine entsprechende Menge Normalsäure neutralisiert wird, so lässt sich aus der Menge des ausgeschiedenen Jodes und der noch vorhandenen freien Säure berechnen, ob Chlor oder unterchlorige Säure in Reaktion getreten sei. Durch starke Mineralsäuren wird an erster Stelle aus dem Chlorkalke nur unterchlorige Säure frei gemacht (S. Schorlemmer, *diese Berichte* VI, 1509; VII, 682); auch Kohlensäure in die Lösung von Chlorkalk zur theilweisen Fällung des Kalkes eingeleitet, liess nur unterchlorige Säure, nicht Chlor frei werden. Wird unterchlorige Säure mit einem Ueberschuss von in Wasser suspendirtem, kohlensaurem Kalk in einer Retorte erhitzt, so destillirt immer noch ein Teil der Säure über, während ein anderer $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ bildet. Schertel.

Einwirkung des Schwefels auf sehr verdünnte Alkalisulfidlösungen von Filhol (*Compt. rend.* 98, 590). Durch Einwirkung von Schwefel auf selbst sehr verdünnte Lösungen von Natriumsulfid entsteht nur Polysulfid, nicht unterschwefligsaures Salz; trotzdem nimmt Verfasser an, dass in der verdünnten Lösung nicht $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, sondern NaHS und NaHO enthalten sei und dass bei der Einwirkung von Schwefel die Rückbildung von Na_2S eintrete. Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfhydrat liefert beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Gefäß bei völligem Luftabschluss kein Polysulfid. Die natürlichen Schwefelwässer verhalten sich wie Schwefelnatrium.

Pinner.

Ueber die Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen und über das explosive Antimon von Franz Pfeifer (*Ann. Chem.* 209, 161—184). Um etwas mehr Klarheit über die Entstehung und die Natur des von Gore entdeckten bei der Elektrolyse concentrirterer Antimonchlorürlösungen sich bildenden, amorphen, explosiven Antimons zu gewinnen, hat Hr. Pfeifer auf Veranlassung des Hrn. v. Pebal Antimonchlorür unter mannigfachster Abänderung der Bedingungen elektrolysiert und das entstandene, explosive Antimon genau untersucht. Wie schon Gore fand auch er, dass das explosive Antimon stets Antimonchlorür enthält (4.8—7.9 pCt.) und zwar nicht etwa als Mutterlange eingeschlossen, sondern in inniger Verbindung, indem das Antimonchlorür fast rein neben sehr geringen Quantitäten von Wasser und Salzsäure in dem Antimon enthalten ist; dass das Antimon keinen occludirten Wasserstoff besitzt, dass sein specifisches Gewicht sich vermindert mit zunehmendem Antimonchlorürgehalt und dass das aus dem elektrolytischen Aequivalent berechnete Atomgewicht des Antimons stets nahezu 121 beträgt, also in der Mitte zu liegen

scheint zwischen den von verschiedenen Chemikern gefundenen Atomgewichtszahlen 120 und 122.

Pinner.

Ueber das vermeintliche Chlortrioxyd von K. Garzarolli-Thurnlackh (*Ann. Chem.* 209, 184—203). Verfasser beschreibt ausführlich seine Versuche, durch welche er nachgewiesen hat, dass das nach verschiedenen Methoden dargestellte Chlortrioxyd lediglich ein Gemenge von Chlordioxyd mit wechselnden Mengen von Chlor und Sauerstoff ist (vgl. *diese Berichte XIV*, 28).

Pinner.

Ueber einige Salze der chlorigen Säure von K. Garzarolli-Thurnlackh und K. v. Hayn (*Ann. Chem.* 209, 203—210). Verfasser haben mittelst titrirter Unterchlorsäurelösung folgende Salze dargestellt. Das Kaliumsalz, $KClO_2$, aus Kalilauge und der nöthigen Menge ClO_2 , Verdunstenlassen der Lösung bei 45—50° (um das chlorsaure Kalium auskristallisiren zu lassen), Versetzen der Mutterlauge mit Weingeist und Verdunsten der filtrirten Lösung gewonnen, kristallisiert in dünnen, an der Luft allmählich zerfliesslichen Nadeln. Das Silbersalz, $AgClO_2$, aus dem Kaliumsalz als Niederschlag dargestellt und aus kochendem Wasser umkristallisiert, bildet gelbe oder grünlich gelbe Schuppen, die am Licht weiss werden und dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich sind. Das Bleisalz, $Pb(ClO_2)_2$, scheidet sich auf Zusatz von Bleiacetat zur Lösung des Kaliumsalzes in grünlich gelben Schuppen aus, die auch in heissem Wasser sehr wenig löslich sind und am Licht allmählich sich zersetzen. Die beiden letzteren Salze entzünden sich beim Vermischen mit Schwefel.

Pinner.

Zur Kenntniss der Halogene von H. Züblin (*Ann. Chem.* 209, 277—308). Es werden in ausführlicher Weise Versuche beschrieben, welche die Isolirung von Sauerstoff aus den Halogenen bezweckten und sämmtlich negative Resultate ergaben.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Alkalichromate von L. Varenne (*Compt. rend.* 98, 728). Um Aufschluss über die Constitution der halogenchromsauren Salze zu erlangen (nach Hrn. Varenne, der die Formeln unter Anwendung der alten Aequivalentgewichte schreibt, kann das chlorbichromsaure Kali z. B. aufgefasst werden als $KCl \cdot 2CrO_3$ oder als $KO \cdot CrO_3 \cdot CrO_2Cl$) wurden auch aus Kalium- und Ammoniumtrichromat solche Verbindungen darzustellen gesucht und bei Anwendung der Flusssäure ebenfalls analoge Verbindungen erhalten. Setzt man zu einer concentrirten, salpetersauren Lösung von Ammoniumtrichromat nach und nach Flusssäure, so scheidet sich in lebhaft rothen Nadeln ein Salz aus, welches Glas angreift, auf Zusatz von Wasser und Säuren sofort zu Flusssäure und Chromsäure zersetzt wird und $(NH_4)_2Cr_3O_8F_4$ zu-

sammengesetzt ist. (Hr. Varenne schreibt das Salz $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CrO} \cdot 2\text{CrO}_3\text{F}$ und hält es für erwiesen, dass bei den Halogenchromaten der Sauerstoff der Chromsäure und nicht der Basen durch das Halogen ausgetauscht wird.)

Pinner.

Ueber ein Chrombromidhydrat von L. Varenne (*Compt. rend.* 98, 727). Setzt man zu einer heissen concentrirten Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat verdünnte Bromwasserstoffsäure, so entweichen Bromdämpfe, und wenn man die Flüssigkeit bei etwa 0° sich selbst überlässt, so scheiden sich nach einigen Stunden schöne, gut ausgebildete, violette, reguläre Würfeloktaeder von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Br}_6 + 16\text{H}_2\text{O}$ aus. Die Krystalle werden bei 110° wasserfrei und grün; bei höherer Temperatur gehen sie an der Luft zuerst in Oxybromid, schliesslich in Oxyd über.

Pinner.

Ueber das Cuprosocuprisulfat von A. Etard (*Compt. rend.* 98, 725). Das von Chevreul zuerst beschriebene beim Einleiten von schwefliger Säure in eine 65° heisse Kupferacetatlösung als sandiges Krystallpulver sich absetzende Doppelsalz, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, für welches Verfasser eine Constitutionsformel zu geben versucht, hat derselbe einer näheren Untersuchung unterzogen. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss auf 180° mit Wasser, mit schwefliger Säure oder mit Natriumbisulfat spaltet sich das Salz in Schwefelsäure und metallisches Kupfer; beim Erhitzen in einem Strom von schwefliger Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd auf 180° verliert es Wasser und schweflige Säure und geht in die Verbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ über; im Schwefelwasserstoffstrom auf 180° erhitzt, liefert es Cu_3S_2 ; endlich giebt es beim Erhitzen im Kohlensäurestrom bis zur Rothgluth ein Gemenge von Cu_2O und CuO .

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Oxyden auf Salze von Edmund J. Mills und C. W. Meanwell (*Chem. soc.* 1881, 533). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (*Chem. soc.* 1879, 736; *diese Berichte* XII, 582) wurde die Einwirkung von Kieselsäure und Aluminiumoxyd auf die Sulfate von Kalium und Natrium bei heller Rothgluth studirt. Kieselsäure vermochte keine Schwefelsäure auszutreiben. Aluminiumoxyd wirkte dagegen auf Natriumsulfat zersetzend ein und zwar am energischsten, wenn eine verhältnissmässig kleine Quantität des Oxydes angewandt war. Es scheinen sich in diesem Falle mehrere Atome Natron mit 1 Atom Aluminiumoxyd zu vereinigen.

Schertel.