

gleiche Moleküle neutraler Körper (Ketone, Aldehyde, Aether, Kohlenwasserstoffe und deren Derivate) den Erstarrungspunkt des Benzols um dieselbe Anzahl von Graden herabdrückt. Er stellt daher das Gesetz auf, dass meist der Gefrierpunkt einer Lösung lediglich abhängig ist von dem Verhältniss der Molekülzahl des Lösungsmittels zum gelösten Körper, nicht aber von der Natur, der Zahl und der Anordnung der Atome im Molekül des gelösten Stoffes.

Pinner.

Anorganische Chemie.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle von Bohuslav Brauner (*Monatsh. für Chem.* **3**, 486—503) ist eine ausführliche, im Auszuge nicht wiederzugebende Darlegung der Gründe zu seiner Vermuthung, dass in dem rohen Didym zwei neue Metalle (Di- β und Di- γ) enthalten seien. (Bekanntlich ist die Vermuthung der Existenz eines Metalles Di- β auch von Cleve früher ausgesprochen, seitdem aber widerrufen worden (vergl. *diese Berichte* XV, 2231.).

Pinner.

Ueber die Molekulargrösse der Phosphorjodüre von L. Troost (*Compt. rend.* **95**, 293). Verfasser hat bei möglichst niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck die Dampfdichte des Phosphordijodids und Phosphortrijodids bestimmt. Um Zersetzungen zu vermeiden muss man möglichst schnell auf die einzuhaltende Temperatur, ca. 265°, erhitzen. Das Phosphordijodid besitzt die Dampfdichte 19.7 (gefunden 18.0 und 20.2), so dass es P_2J_4 geschrieben werden muss, das Phosphortrijodid dagegen 14.29 (gefunden 14.32 und 14.61), so dass seine Formel PJ_3 bleibt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Kupferoxyd von E. J. Maumené (*Compt. rend.* **95**, 223). Verfasser giebt an, dass weder Kupferoxydhydrat, noch Kupferoxyd in reinem Ammoniak sich lösen, und dass die Gegenwart von Ammoniumsulfat zur Lösung beider nothwendig ist. Er fällt Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natronlauge und setzt dann Ammoniak, bezw. Ammoniak und Ammoniumsulfat hinzu. Im ersten Fall sind selbst 3 Aequivalente NH_3 kaum im Stande eine Spur Kupferhydrat zu lösen, im zweiten Fall tritt die Lösung nach Zusatz je eines Aequivalentes NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$ ein. Von Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ braucht man 2 Aequivalente zur Lösung von 1 Aequivalent $Cu(OH)_2$. In Betreff der theoretischen Betrachtungen, die der Verfasser anstellt, sei auf das Original verwiesen.

Pinner.

Ueber einige gegen Lakmus neutrale Arseniate von E. Fihol und Senderens (*Compt. rend.* 95, 343). Wie früher (vergl. *diese Berichte* XV, 1078) aus Phosphorsäure haben die Verfasser jetzt aus Arsensäure durch vorsichtiges Neutralisiren das Sesquinatiumarseniat $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in klinorhombischen Krystallen gewonnen. Beim Erhitzen verliert das Salz ohne zu schmelzen sein Krystallwasser; bei weiterem Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, die allmählich ihre Durchsichtigkeit verliert. Die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalsze konnten ebenso wenig wie bei der Phosphorsäure in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Dagegen gelang es auch bei der Arsensäure das Kaliumnatriumsalz $\text{K}_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{AsO}_4)_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ in kleinen klinorhombischen Octaëdern und das Ammoniumnatriumsalz $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{AsO}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Letzteres Salz besitzt grössere Beständigkeit, wie das entsprechende Phosphat und wird durch Wasser nicht zersetzt.

Pinner.

Beiträge zur Industrie des Vanadiums von G. Witz und F. Osmond (*Bull. Soc. Chem.* 38, 49—56). Die in den Eisenwerken zu Creusot bei der Verarbeitung von Eisenoolith von Mazonay (Saône-et-Loire) entfallenden basischen Bessemerschlacken (vergl. *diese Berichte* XV, 1462) repräsentiren bei einem Gehalt von nicht ganz 2 pCt. etwa 60000 kg Vanadium pro Jahr. Zur Gewinnung des seltenen Metalls wird 1 kg der Schlacke mit 1 L Salzsäure (21—22°) übergossen und darnach ohne zu rühren mit 0.3 L Wasser überschichtet 2 Tage (eventuell auch länger) stehen gelassen: wenn die erhaltene Lösung 36—37° B. zeigt, decantirt man sie von der Kieselsäure und dem unangegriffenen Antheil und extrahirt letzteren von neuem u. s. w. Die erhaltene Lösung wird auf 15° B verdünnt (d. h. 0.1 kg Schlacke in 1 L), wobei Kieselsäure ausfällt, die leicht auswaschbar ist. Die Flüssigkeit kann nach der Titration direkt zu Färbzwecken dienen; oder man bereitet daraus Vanadinpräparate, z. B. vanadinreiche Phosphate. Zu dem Ende verdünnt man 100 g der gelösten Schlacke auf etwa 2 L und versetzt mit ca. 25 ccm gesättigter Ammoniumacetatlösung: es entsteht ein bläulichgrauer Niederschlag, welcher neben Phosphaten des Eisens, der Thonerde u. s. w. etwa 20 pCt. Vanadium enthält, wenn die angewandte Schlacke mindestens 1.5 pCt. aufwies. — Es empfiehlt sich jedoch und zwar besonders bei noch vanadinärmeren Schlacken das Vanadin in der ursprünglicher Lösung zuvor anzureichern, indem man einen Ueberschuss von feingepulverter Schlacke hinzufügt: dadurch entfärbt sich die Flüssigkeit schnell und ein leichter, körniger, grauweisser Niederschlag setzt sich ab, der fast alles Vanadium enthält. Er wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniumacetat gefällt. — Um Ammoniummetavanadat aus den Niederschlägen zu bereiten, röstet man sie bei gelinder Rothgluth,

wodurch sie sich ockergelb bis braunroth färben, extrahirt die Masse mit Ammoniak, wobei eine dunkelorange gelbe Lösung entsteht, kocht bis zur Entfärbung und fällt das Ammoniummetavanadat aus dem Filtrat in der üblichen Weise mit Salmiak. — Trivanadyldiphosphat $(\text{VaO})_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, bildet den Hauptbestandtheil des oben erwähnten bläulichgrauen Niederschlages; man gewinnt es rein, wenn man eine salzsaure Lösung von Hypovanadinsäure partiell mit fixem oder kohlen saurem Alkali neutralisirt, dann überschüssiges, lösliches Phosphat und endlich Ammoniumacetat hinzufügt: die entstehende Fällung lässt sich nicht auswaschen, ohne dass sich die Filtrate blau dann grün und endlich gelb färben, während die Fällung auf dem Filter sich bräunt und Phosphorsäure verliert; die analysirte Substanz wurde in der Weise bereitet, dass man 0.5 g Metavanadat, in salzsaurer Lösung durch Glycerin reducirt und mit 0.344 g Ammoniumphosphat versetzt, auf 300 ccm verdünnte, mit 20 ccm gesättigter Ammoniumacetatlösung vermischte, die Fällung abfiltrirte, (0.5 g) schnell absog und bei 120° trocknete: $(\text{Va}_2\text{O}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$ gefunden 53.43; 27.12; 18.23; berechnet 51.87: 29.46: 18.67). Beim Trocknen nimmt das Phosphat etwas Sauerstoff unter Braunfärbung auf. — Die vanadinreichen Phosphate lassen sich, wenn man nicht direkt die ursprüngliche Lösung der Schlacke verwenden will, erfolgreich in der Zeugdruckerei verwenden.

Gabriel.

Ueber Bildung von Salpetersäure und Salpetrigsäure von S. Kappel (*Arch. Pharm.* 17, 567—574.) **Ueber Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd** (dasselbst 574—577). Die Bildung von Salpetrigsäure und Salpetersäure aus Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer findet nur bei Luftzutritt statt. Wärme und Durchleiten von Kohlensäure wirken beschleunigend. Aehnlich wie Kupfer wirken Eisen und Zink, doch schwächer. — Leitet man Luft durch erwärmte Kalilauge, welche über Kupfer steht, so bildet sich Ozon und Wasserstoffhyperoxyd.

Mylius.

Ueber Patinabildung von R. Weber (*Dingl. Pol. Journ.* 245, 86—91, 125—131 u. ff.). Der Verfasser findet, dass die erste Bedingung für Bildung einer guten Patina die richtige Zusammensetzung der Bronze ist. Besonders zinkhaltige Bronzen sind es, welche sich in freier Luft schwärzen, zinkfreie, welche eine Patina annehmen. Die Ursache der schwarzen Färbung ist, neben hin und wieder wirkendem Schwefelwasserstoff, wesentlich auf die noch unbekannt Verbindung zurückzuführen, welche entsteht, wenn Kupferlösungen mit Zink in Berührung kommen; deren Luftbeständigkeit sogar Veranlassung gegeben hat, Schriftzüge auf Zink, welche im Freien ausdauern sollen, mit Kupferlösung herzustellen. Diese schwarze Verbindung bildet sich bei Zink und Kupfer enthaltenden Legierungen, wenn letztere der

Wirkung kohlen säurehaltigen Wassers ausgesetzt werden, indem ein Theil des Kupfers sich löst und vom Zink wieder niedergeschlagen wird. Unter denselben Umständen bildet sich auf Bronzen, welche nur Zinn und Kupfer enthalten ein glänzender Kupferbeschlag, der durch Oxydation zur Patina wird. Auch andere Beimischungen, wie Blei und Arsen, wirken nachtheilig bei der Patinabildung. Als Grundbedingung für gute Patinabildung und lange Dauer von Erzgüssen sieht daher der Verfasser die richtige Zusammensetzung des Metalles an. Diese Ansicht wird auf eine Menge Beispiele gestützt, welche nebst vielen Einzelheiten überhaupt im Original nachgelesen werden mögen.

Mylius.

Ueber die Fällung der Alaune durch kohlen saures Natron von Edmund J. Mills und R. L. Barr (*Chem. Soc.* 1882, 341). Verdünnte Lösungen von Kaliumaluminium- und Natriumchromalaun wurden durch verschiedene Mengen einer Lösung von kohlen saurem Natron zersetzt und der jedesmal entstandene Niederschlag bestimmt. Es fand sich, dass die Thonerdealaunlösung einen beginnenden Niederschlag zeigte, wenn das Thonerdesulfat und das Natriumcarbonat in dem Verhältniss $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{3}{5}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ standen; die Fällung war halb vollendet, als das Verhältniss $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{3}{2}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ bestand, und vollständige Fällung der Thonerde hatte stattgefunden, sobald $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{12}{5}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ erreicht war. Der Chromalaun zeigte beginnende Fällung, als $1\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ mit $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ versetzt war; die Hälfte des Chromoxyds war ausgefällt bei dem Verhältnisse $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{12}{5}\text{Na}_2\text{CO}_3$; zur vollständigen Fällung war ein Ueberschuss des Carbonates nöthig.

Schertel.

Notiz über die Explosion einer mit flüssiger Kohlen säure gefüllten Glasröhre von L. Pfaundler (*Pogg. Ann.* (2) XVII, 175). Eine mit flüssiger Kohlen säure theilweise gefüllte zugeschmolzene Glasröhre war zur Bildung krystallisirter Kohlen säure in einem Bade von Kohlen säure und Aether auf etwa -100^0 C. abgekühlt worden. Der eingetauchte Röhrentheil war mit Krystallen gefüllt. Als darauf die Röhre am oberen Ende frei in der Luft gehalten wurde, explodirte dieselbe heftig, obgleich sie früher Temperaturerhöhung bis zu 31^0 ertragen hat. Als mögliche Gründe für die Explosion bezeichnet der Verfasser das Sprödedwerden des Glases durch die niedrige Temperatur oder wahrscheinlicher die thermische Ausdehnung der festen Kohlen säure.

Schertel.

Notiz über die Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech von L. Pfaundler (*Pogg. Ann.* (2) XVII, 176). Ein Glockengasometer aus Zinkblech, ausschliesslich zur Aufbewahrung von Sauerstoff verwendet, war mit einer geringen Menge dieses Gases

ein halbes Jahr ungebraucht stehen geblieben und explodirte als nachher das ausströmende Gas mit einem glimmenden Spahne geprüft wurde. Verfasser glaubt, dass das Sperrwasser aus der Laboratoriumsluft saure Dämpfe absorbiert habe und dadurch die Bildung von Wasserstoffgas verursacht worden sei. Die Zinkoberfläche war in der That corrodirt.

Schertel.

Organische Chemie.

Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol von A. Klepl (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 526). Absoluter Methylalkohol vermag wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen. Obige Lösung ist blaugrün gefärbt. Es ist also ein Zeichen, dass ein Methylalkohol fast oder vollkommen wasserfrei ist, wenn beim Schütteln desselben mit entwässertem Vitriol die blaugrüne Farbe auftritt. Aethylalkohol zeigt diese Eigenschaft nicht.

Schotten.

Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid von Fenton (*Chem. Soc.* 1882, I, 262). Erhitzt man Harnstoff vorsichtig mit Natrium, so erfolgt heftige Reaktion unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff. Der feste Rückstand, der sich in Wasser fast vollkommen löst, enthält Natriumcyanamid. Durch Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat wird die entsprechende Silberverbindung gefällt, diese getrocknet und, in Aether suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Cyanamid als eine Flüssigkeit, die bei der Berührung mit einem Glasstab sofort krystallisirt. — Aus kohlenurem und carbaminsaurem Ammon bildet sich beim Schmelzen mit Natrium gleichfalls Cyanamid, aber nicht in so grosser Menge wie aus Harnstoff.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Haloidsäuren auf Blausäure von L. Claisen und F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1882, I, 264). Wird Salzsäuregas in Blausäure geleitet, die in dem gleichen Volum trocknen Essigäthers gelöst ist und in einer Kältemischung steht, so scheiden sich bald Krystalle aus, die mit Essigäther und gewöhnlichem Aether gewaschen und in einem trocknen Luftstrom getrocknet, die Zusammensetzung $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$ besitzen. Die Substanz raucht an der Luft und verwandelt sich dabei in Chlorammonium und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Alkohol entweicht Salzsäure und Chloräthyl; Chlorammonium scheidet sich aus. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit besteht aus Ameisensäureäthyläther, Alkohol und dem nach