

Zucker zersetzt wird als unter gewöhnlichem Drucke, und dass das Verhältniss von Kohlensäure zu Alkohol ein viel grösseres ist.

Jemand aus der Versammlung bemerkte, dass Fermentation unter vermehrtem Druck (36 Atmosphären) gleichfalls eine langsamere als unter gewöhnlichem sei.

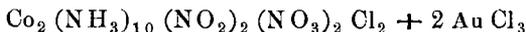
W. H. Perkin hat durch Erhitzen von Alizarin mit Brom in Schwefelkohlenstoff auf  $170^{\circ}$  einen Bromabkömmling von der Zusammensetzung  $C_{14}H_7BrO_4$  erhalten. Er löst sich in Aetzkalkalien mit blauvioletter Farbe und die Lösung hat eine dem Spectrum des Alizarins ähnliche Absorption. Mit Eisen-Mordants gebeizte Gewebe erhalten durch Bromalizarin ein dunkleres Violett, und mit Alaun gebeizte ein brauner Roth, als durch blosses Alizarin.

J. B. Hannay hat in einem arsenhaltigen Eisenkies ein neues Tellurmineral gefunden, das aus Arsen, Tellur und Schwefel in nahezu den, von der Formel  $Te_2As_2S_7$  verlangten Verhältnissen besteht. Verfasser benennt es „Arsenotellurit“, und schlägt gleichzeitig eine neue mineralogische Nomenclatur vor.

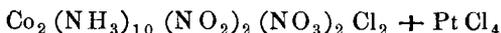
„Ueber einige Abkömmlinge von Koblenther-Kressol“ von Armstrong und Field wird demnächst folgen.

### 237. W: Gibbs aus Amerika, Juni 1873.

Ich habe meine Untersuchungen über die hexatomischen Verbindungen des Kobalts fortgesetzt und bin dabei zu interessanten Resultaten gekommen. In einem früheren Briefe an die Gesellschaft habe ich angegeben dass der von mir der Bequemlichkeit wegen „Flavokobalt“ genannte Rest die Formel  $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4$  besitzt und zweiatomig ist. Das Chlorid dieses Restes wurde durch die Formel  $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4Cl_2 + 2OH_2$  ausgedrückt. Ich habe jetzt gefunden, dass dieses Salz in der Wirklichkeit vier Atome Wasserstoff weniger enthält, und dass seine Formel  $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2$  geschrieben werden muss. Das Salz verliert kein Wasser bei der Temperatur der anfangenden Zersetzung. Es ist dieses auch der Fall bei den entsprechenden Gold- und Platinsalzen, denen respektive die Formel

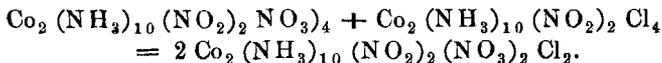


und

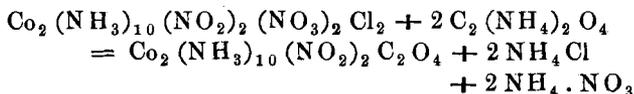
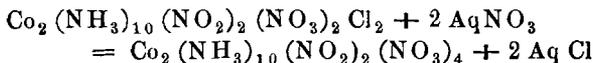


zukommen. Das Chlorid dieser Reihe steht aber in der Mitte zwischen dem Chlorid und dem Nitrat des Xanthokobalts. Es entsteht, wie ich neulich gefunden habe, unter sehr verschiedenen Umständen. Was ich früher für das Nitrat der Reihe gehalten, war unreiner sal-

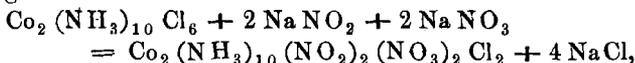
petersaurer Xanthokobalt. Das Sulfat war ebenfalls ein nicht ganz reiner schwefelsaurer Xanthokobalt. Das Chlorid lässt sich leicht bereiten dadurch dass man ein Molekül Xanthokobalt-nitrat und ein Molekül Xanthokobalt-chlorid in heissem Wasser zusammen löst. Aus der Lösung krystallisirt das Salz in schönen prismatischen Krystallen fast bis auf den letzten Tropfen. Man hat hier die Gleichung



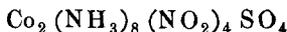
Die ziemlich complicirten Gleichungen, die ich in meinem früheren Briefe gegeben habe, um das Verhalten des sogenannten Flavokobalt-chlorids gegen salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Ammoniak zu erklären, fallen jetzt weg, und man hat einfach



Die Bildung des Flavokobalt-chlorids durch die Einwirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf Purpureokobalt-chlorid lässt sich erklären durch die Gleichung

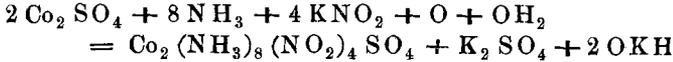


da das käufliche salpetrigsaure Natron immer salpetersaures Salz enthält. Durch die gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und der alkalischen Salze der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze habe ich eine ganz neue Reihe von hexatomischen Kobaltverbindungen erhalten. Bei der Bereitung dieser Salze geht man am besten von Kobaltsulfat aus. Man löst das reine Salz in Wasser, setzt eine Mischung von salpetrigsaurem Kalium und Ammoniak hinzu, rührt gut um und lässt das Ganze einige Tage stehen. Die Mischung absorbiert Sauerstoff aus der Luft ziemlich schnell, und nach einigen Stunden findet man schöne gelbe Krystalle. Die Menge dieser Krystalle vermehrt sich mit der Zeit, und man erhält endlich eine braungelbe Mutterlauge mit viel Kobaltoxydulhydrat und einer reichlichen Ausbeute der gelben Krystalle. Man filtrirt und kocht die Masse auf dem Filtrum mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt dann ein schönes Salz welches das Sulfat der neuen Reihe darstellt. Es hat die Formel



und ist wasserfrei. Die kleinen schimmernden Krystalle scheinen dem dimetrischen Systeme anzugehören. Das Salz löst sich sehr wenig selbst in kochendem Wasser, leichter in heisser sehr verdünnter

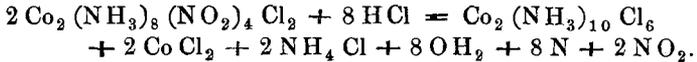
Schwefel- oder Essigsäure. Aus dem Sulfat lassen sich nun das Chlorid und das Nitrat durch doppelte Zersetzung mit den entsprechenden Barytsalzen leicht rein erhalten. Die Salze dieser neuen Octaminreihe haben eine schöne orangefarbene Farbe und besitzen eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Die Bildung des Sulfats erklärt sich durch die Gleichung



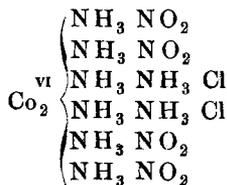
Eine Lösung des Nitrats dieser Reihe giebt keinen Niederschlag mit Ferrocyanalkalium, aber nach wenigen Stunden bilden sich sehr schöne dunkelrothe Krystalle, welche denen des entsprechenden Xanthokobalt-Salzes ähneln. Meine Analysen lassen über die Zusammensetzung der Salze dieser neuen Reihe keinen Zweifel. Ich habe folgende Verbindungen erhalten.

Chlorid	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{Cl}_2$
Bromid	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{Br}_2$
Nitrat	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 (\text{NO}_3)_2$
Sulfat	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{SO}_4$
Platinchlorid	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$
Aurochlorid	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{Cl}_2 + 2 \text{AuCl}_3$
Chromat	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{CrO}_4$
Dichromat	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{Cr}_2 \text{O}_7$
Hyperjodid	$\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 (\text{NO}_2)_4 \text{I}_2 + \text{I}_4$

Das Hyperjodid bildet sich leicht aus dem Nitrat, indem man dieses mit einer Lösung von Jod in Jodkalium fällt. Man erhält prächtige zinnberrothe Krystalle, welche lichtbeständig sind, sich aber nicht umkrystallisiren lassen. Kocht man das Chlorid dieser Reihe mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine violettrothe Säure, aus welcher Krystalle von Purpureokobaltchlorid sich bald absetzen. Ich vermute, dass die Zersetzung durch folgende Gleichung dargestellt wird.

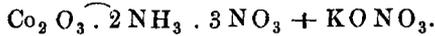


Man wird sich erinnern, dass die Zersetzung des Purpureokobaltchlorids ebenfalls das Chlorid einer höheren Reihe — das Luteokobaltchlorid — bildet. Was die Zusammensetzung der Salze dieser Reihe betrifft, so kann man sie am besten nach Blomstrand's Ansicht fassen. Wir haben dann für das Chlorid

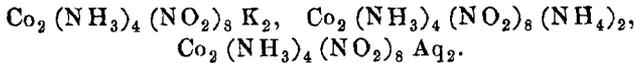


Man muss zwar zugeben, dass in dieser Auffassung etwas Willkürliches liegt, doch ist hier nicht der Ort für theoretische Erörterungen.

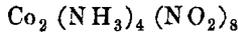
O. L. Erdmann beschrieb vor einigen Jahren ein merkwürdiges Salz mit der Formel, wie er sie damals schrieb,



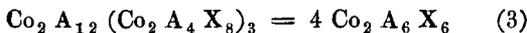
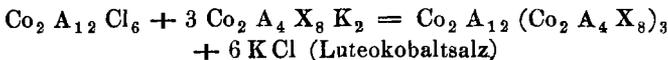
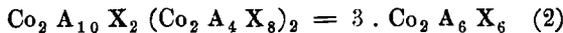
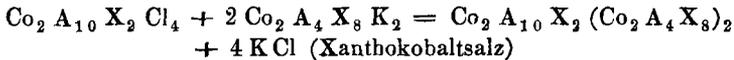
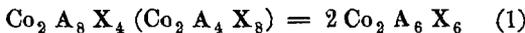
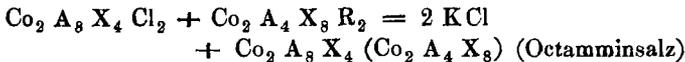
Das Studium dieses Salzes hat mich zu interessanten Resultaten geführt. Erdmann hatte schon angegeben, dass das Kalium durch andere Metalle ersetzt werden konnte und beschrieb das Ammonium und das Silbersalz derselben Reihe. Man kann jetzt die Formel dieser Salze auf folgende Weise schreiben:



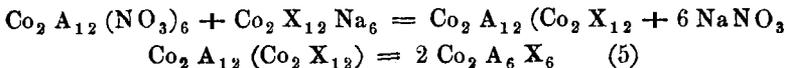
Ich habe nun gefunden, dass man aus dem Reste



und den Resten der bekannten Kobaltamine eine Reihe von metamerschen Verbindungen erhalten kann welche, so weit ich weiss, in der anorganischen Chemie ganz isolirt stehen. Man betrachte folgende Gleichungen, worin ich der Kürze wegen das Ammoniak  $\text{NH}_3$  durch  $\text{A}$  und  $\text{NO}_2$  durch  $\text{X}$  bezeichnen will.



Man sieht dass man drei metamersche Verbindungen hat. Alle drei sind krystallinische, fest charakterisirte Salze. Es giebt indessen wenigstens zwei andere Verbindungen mit derselben empirischen Formel. Die erste wurde ebenfalls von Erdmann beschrieben, und ihr kommt die Formel  $\text{Co}_2 \text{A}_6 \text{X}_6$  zu nach Erdmanns Analysen. Die zweite wurde von mir vor einigen Jahren entdeckt und von Sadtler in meinem Laboratorium analysirt. Das Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von Luteokobaltchlorid oder Nitrat mit  $\text{Co}_2 \text{X}_{12} \text{Na}_6$  fällt. Man hat dann die Gleichung



Sadtler fand ein Atom Wasser in diesem Salze. Nach meinen gut übereinstimmenden Analysen ist es wasserfrei. Ich erwarte noch

zwei andere metamerische Salze zu erhalten, denen resp. die Formeln  $\text{Co}_2 \text{X}_{12} (\text{Co}_2 \text{A}_8 \text{X}_4)_3$  und  $(\text{Co}_2 \text{X}_{12})_2 (\text{Co}_2 \text{A}_{10} \text{X}_2)_3$  zukommen würden und werde weiteres darüber berichten. Erdmann's Salz  $\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_8 \text{K}_2$  bildet mit den organischen Alkaloiden schöne krystallisirte Niederschläge. Besonders hübsch sind die Strychnin- und Brucinsalze. Aehnliche Verbindungen erhält man mit dem Reste  $\text{Co}_2 \text{X}_{12}$  und den höheren Alkaloiden. Sie sind ebenfalls krystallinisch und gut charakterisirt.

Die höheren Alkaloide bilden, wie ich gefunden habe, eine zahlreiche Reihe von Verbindungen mit Phosphorsäure oder Arsensäure und den Oxyden der Metalle der Magnesiumgruppe. Diese Salze gehören dem Typus der längst bekannten Ammoniumsalze,  $\text{PO}_4 \text{Mg}(\text{NH}_4)$  an. Die meisten sind ausgezeichnet gut krystallisirt und leichter löslich wie das Ammoniumsalz. Die untersuchten Alkaloide waren Strychnin, Brucin, Morphin, Codein und Narcotin. Von allen zeichnen sich die Cadmiumsalze am meisten durch ihre Schönheit aus. Uranoxyd bildet eine ähnliche Reihe. Die Salze zeigen eine merkwürdige Unauflöslichkeit in Wasser und Alkohol und werden in der Zukunft vielleicht eine wichtige Rolle als Trennungsmittel spielen.

Herr F. H. Williams hat in dem Laboratorium des Herrn Prof. Crafts eine Untersuchung der Produkte der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascenti* auf Kohlenstoff begonnen. Gusseisen wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die entwickelten Gasarten zunächst durch ein mit Eis und Kochsalz umgebenes Rohr und darauf in Brom geleitet. Die flüssigen Produkte fangen um 9<sup>o</sup>.5 zu kochen an, aber der Kochpunkt steigt allmählig auf 155<sup>o</sup>. Sie besitzen einen knoblauchartigen Geruch, werden braun am Lichte und enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor. Die erhaltenen Bromverbindungen kochten zwischen 120<sup>o</sup> und 179<sup>o</sup>, bei 179<sup>o</sup> wurde Bromwasserstoffsäure entwickelt. Aus dieser Untersuchung hat man gewiss viel Interessantes zu erwarten, und ich hoffe bald darüber Näheres mittheilen zu können.

Cambridge, am 10. Juni.

### 238. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (18. Juni — 15. Juli).

#### I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(167, 2. u. 3.)

Hayduck, M. Ueber das Phenanthren.

Pauly, C. Notiz über die Verbindung  $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{S}_2$ .

Rathke, B. 1) Ueber Chlorschwefelkohlenstoffe.

2) Ueber die Einwirkung von Amidn auf  $\text{CSCl}_4$  und  $\text{CSCl}_2$ .

3) Umwandlung von Nitrokörpern in Sulfonsäuren.