

nach als Isopropyl-Verbindung aufzufassen, und in seinen Eigenschaften mit der entsprechenden normalen Propyl-Verbindung übereinstimmend wäre, ist nach denselben nicht mehr vorhanden, und damit der vermeintliche Widerspruch beseitigt. Wir kennen jetzt nur ein Cymol: das Paramethylnormalpropylbenzol.

Chur, Januar 1877.

#### 40. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

(Erste Mittheilung.)

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen, einerseits in der Absicht die Verhältnisse zu ermitteln, unter welchen wir eine sichere und möglichst ergiebige Ausbeute erhalten, andererseits aber auch in der Hoffnung, durch geeignete Versuche die chemische Constitution dieser interessanten Verbindungen wenigstens theilweise aufklären zu können. Wenn ich mir nun erlaube, der Gesellschaft schon jetzt, trotzdem meine Arbeiten noch keinen Abschluss erreicht haben, einige Mittheilungen über den Verlauf derselben zu machen, so geschieht dies legiglich aus dem Grunde, weil ich mir das Gebiet dieser Untersuchungen vorläufig wenigstens sichern möchte.

Die neue Methode, deren ich mich zur Darstellung der Verbindungen, mit deren Untersuchung ich mich jetzt abgebe, bediene, ist folgende.

Eine Lösung von Kobaltchlorür wird in eine kochende Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, der so entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul längere Zeit mit Sodalösung gekocht, sodann durch Decantation mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung mehr giebt, auf ein Filter gebracht, gut abtropfen gelassen und in eine heisse Lösung von Ammoniumcarbonat eingetragen, wobei unter Bildung von kohlensaurem Ammonium-Kobaltoxydul eine carmoisinrothe Lösung entsteht; diese wird mit Ammoniak versetzt und zwei Tage in einem offenen Gefässe der Oxydation überlassen. Nach Verlanf dieser Zeit wird von etwaigen Verunreinigungen des Kobaltchlorürs, die sich inzwischen abgesetzt haben, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft und letzterer in ein Becherglas gespült. Während des Eindampfens entweicht der Uberschuss des Ammoniaks und kohlensauren Ammoniaks und es scheidet sich zugleich ein dunkelvioletter, pulveriger Körper mit Kobaltoxyd-

hydrat gemengt ab. Nach ein bis zwei Tagen wird die klare, dunkelkirschroth gefärbte Flüssigkeit vom Bodensatze decantirt, welchen letzteren ich vorläufig mit *A* bezeichnen will. Das Decantat giesst man vorsichtig unter fortwährendem Umrühren in das 2—3fache Volumen concentrirter Salzsäure, wobei unter heftigem Aufschäumen Kohlensäure entweicht und ein hochrother Niederschlag sich bildet. Obwohl die Wärmeentwicklung beim Eintragen der oxydirten Kobaltlösung in concentrirte Salzsäure gerade nicht bedeutend ist, muss man doch letztere aus einem weiter unten anzugebenden Grunde gut abkühlen und jede Temperaturerhöhung auch bei der weiteren Behandlung des Niederschlages sorgfältig vermeiden. Nach einer halben Stunde decantirt man die über letzterem stehende blauviolett gefärbte, salzsaure Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag 2—3 mal mit derselben Menge concentrirter Salzsäure aus, bis letztere nur noch wenig gefärbt erscheint, worauf der Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Gut ist es, den Niederschlag vor dem Auswaschen mit Alkohol nochmals in wenig destillirtem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und aus dem Filtrat das Salz wieder mit Salzsäure zu fällen und den so gereinigten Niederschlag, nach Decantation der überstehenden Salzsäure, mit Alkohol zu waschen. Man lässt letzteren vollständig abtropfen, bringt den den Niederschlag enthaltenden Trichter an einen luftigen, staubfreien Ort, um den Alkohol grösstentheils verdunsten zu lassen und trocknet ihn schliesslich im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure.

Das so erhaltene Salz scheint ein neues Roseosalz zu sein; es besitzt eine weit dunklere rothe Farbe als das gewöhnliche Roseosalz  $10 \text{ NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \text{Cl}_6 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{O}$ , welches man durch Fällung einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erhält. Der Unterschied ist besonders auffallend, wenn man die beiden Salze neben einander hält, das gewöhnliche Roseosalz sieht orangeroth, das neue hingegen fast carminroth aus. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Erwärmen mit Salzsäure verhält es sich von gewöhnlichem Roseosalz durchaus verschieden. Wird nämlich eine Probe desselben mit halbverdünnter Salzsäure zum Kochen erhitzt, so löst sie sich vollständig zu einer in der Wärme klaren, intensiv blauvioletten Flüssigkeit auf, aus welcher sich erst beim Abkühlen ein dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag abscheidet, während die über letzterem stehende Flüssigkeit selbst in der Kälte noch stark blauviolett gefärbt bleibt und beim Eindampfen auf dem Wasserbade das gelöste Salz allmählig abscheidet. Das auf diese Weise erhaltene Purpureosalz hat eine rein violette Farbe, während das aus gewöhnlichem Roseosalz entstandene als Pulver eine hellrothviolette und in grösseren Krystallen eine rubinrothe Farbe besitzt. Von gewöhnlichem

Purpureosalz unterscheidet es sich vor allem schon dadurch, dass es in kaltem Wasser äusserst leicht mit intensiv violetter Farbe löslich ist. Wegen dieser grossen Löslichkeit eben muss man bei der Darstellung des neuen Roseosalzes eine Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden suchen, denn hat sich einmal das neue Purpureosalz gebildet, so wird eine Reindarstellung des erwähnten Roseosalzes ganz unmöglich gemacht.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim vorsichtigen Erhitzen in einem Porzellantiegel. Gewöhnliches Purpureochlorid färbt sich hierbei nur etwas dunkler violettroth und kurz vor dem Schmelzen an den am meisten erhitzten Stellen dunkelblau, und dies wohl durch oberflächliche Schmelzung, da, wenn ein Theil bereits geschmolzen ist, der Rest des Salzes, ohne zuvor die Farbe zu ändern, zu einer dunkelblau gefärbten Schmelze zergeht; das neue Purpureochlorid ändert aber schon bei mässigem Erhitzen seine Farbe in dunkelblauviolett, dann wird es dunkelblau und schliesst blaugrau. Erhitzt man vorsichtig, so gelingt es, das Salz ohne Schmelzung vollständig zu zersetzen, indem es seine Farbe aus blaugrau in bräunlichschwarz und zuletzt beim Glühen in schwarz umändert. Hat man es aber schon von Anfang an etwas stärker erhitzt, so schmilzt es, erst nachdem es eine blaugraue Farbe angenommen hat, zu einer blauen Schmelze; dass sich hierbei Ammoniak und Salmiakdämpfe entwickeln, brauche ich wohl kaum zu erwähnen. Glüht man den Rückstand einige Zeit und kocht ihn nach dem Erkalten mit wenig Wasser aus, so findet man, dass letzteres bei gewöhnlichem Purpureochlorid farblos und vollkommen chlorfrei ist, während es bei dem neuen Purpureochlorid rosenroth gefärbt ist und eine nicht unbeträchtliche Menge Kobaltchlorür gelöst enthält.

Ich habe durch Erhitzen der beiden Salze in einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen im Schwefelsäurebade die Temperaturen zu bestimmen versucht, bei welchen obige Farbenveränderungen stattfinden und gefunden, dass gewöhnliches Purpureochlorid bei  $165^{\circ}$  C. beginnt sich dunkler zu färben und bei  $210^{\circ}$  dunkelrothviolett und noch nicht geschmolzen ist; das neue Purpureochlorid sieht bei  $165^{\circ}$  blauviolett aus, bei  $190^{\circ}$  dunkelblau, bei  $200^{\circ}$  blaugrau und ist bei  $210^{\circ}$  ebenfalls noch nicht geschmolzen; um die Farbe der Salze deutlich sehen zu können, wurden die Glasröhrchen jedesmal aus dem Säurebade herausgenommen.

Ich will hier nur noch bemerken, dass, soviel sich aus den bisherigen Kobalt- und Chlorbestimmungen schliessen lässt, dies neue Purpureosalz mit dem gewöhnlichen Purpureochlorid  $10 \text{ NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \text{Cl}_6$  isomer zu sein scheint; doch behalte ich mir vor, über die Zusammensetzung desselben sowohl als auch des oben erwähnten Roseosalzes ein andermal ausführlicher zu berichten.

Aus der Mutterlauge und den salzsauren Waschlösungen scheiden sich nach längerem Stehenlassen das hell- und das dunkelgrüne Salz, ersteres in bis 2 Mm. langen Krystallen aus. Ebenso liefert der obenerwähnte Rückstand *A* beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte neben dem neuen Roseosalz auch eine ziemlich beträchtliche Menge hellgrünes Salz, in geringerer Menge dunkelgrünes und noch weniger schwarzes Salz. Luteochlorid erhielt ich bis jetzt nach dieser Methode nicht.

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der grünen Salze, als auch der Methoden, deren ich mich mit Erfolg zur Darstellung des schwarzen Salzes und der Luteoverbindung bediente, gedenke ich ebenfalls zum Gegenstande einer späteren Mittheilung zu machen.

Berlin, December 1876.

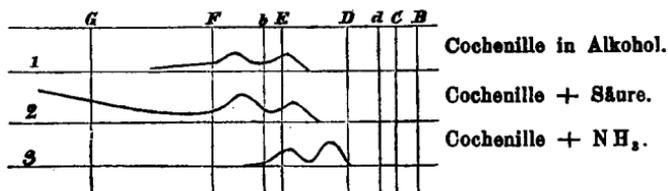
Anorganisches Laboratorium der Königl. Gewerbe-Akademie.

#### 41. Hermann W. Vogel: Ueber die Purpurin-Thonerde-Magnesiareaction.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar.)

In meiner ersten Publication über die Nachweisung von Thonerde und Magnesia mittelst Purpurin theilte ich bereits mit, dass gewisse im Handel vorkommende Purpurinsorten das normale Purpurinspectrum nicht geben. Hr. v. Lepel bestätigt solches (dies. Berichte IX, S. 1845). Bei genauerer Untersuchung dieser unreinen Purpurinsorten constatirte ich, dass sie kleine Mengen Cochenille enthielten. Behandelt man eine kleine Probe des fraglichen Purpurins mit Aether, so löst sich nur das Purpurin auf, die Cochenille bleibt zurück und kann nach dem Auswaschen mit Aether an ihrem Spectrum sehr bestimmt erkannt werden, wenn man sie unter Erwärmen in verdünntem Alkohol löst.

Fig. 1.



Sie zeigt dann das Spectrum 1 Fig. 1, welches durch Zusatz von Säure in das No. 1 ähnliche Spectrum 2 übergeht, durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  aber unter intensiver Weinrothfärbung der Flüssigkeit das Spectrum 3 liefert<sup>1)</sup>. Der ätherische Extract zeigt dagegen hinreichend

<sup>1)</sup> Das Spectrum der wässerigen Lösung ist diesem ähnlich, scheint aber von der Gegenwart einer Spur Alkali abhängig zu sein.