

Die Methode wurde auch zur Darstellung der Aether der zwei-basischen Säuren angewandt. Die ununterbrochene Darstellung dieser Aether ist aber undenkbar wegen der Schwerflüchtigkeit dieser Verbindungen. Jedenfalls scheint diese Methode zur Darstellung z. B. des Bernsteinsäureäthyläthers von allen anderen die beste zu sein. Während zweistündigen Kochens mit umgekehrtem Kühler einer Mischung aus 20 Gr. Bernsteinsäure, 8 Gr. Alkohol und 1 Gr. Schwefelsäure wurden 25 Gr. roher Aether erhalten. Die Theorie fordert 29 Gr.

Die Versuche zeigen, dass die Dauer der Reaction und die Temperatur des Erhitzens nicht durch eine grössere Quantität Schwefelsäure ersetzt werden können.

Die ausführlichere Beschreibung dieser Untersuchungen wird nächstens in dem Journale der russischen chemischen Gesellschaft erscheinen.

Moscau, d. 14./26. September 1873.

329. C. Frommüller: Ueber das Cyanthallium.

(Aus dem chem. Institut zu Marburg; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Der chemische Charakter des Thalliums, das sich in seinen Verbindungen bald wie ein Schwermetall verhält, bald den Alkalimetallen nahe steht, liess es interessant erscheinen, die Cyanverbindungen desselben zu untersuchen. Für die meisten Metalle charakteristisch, sind dieselben namentlich geeignet, über das chemische Verhalten des Thalliums Licht zu verbreiten. Der Gegenstand gewinnt noch dadurch bedeutend an Interesse, dass das Thalliumcyanür sonst noch nicht untersucht worden ist und die Angaben darüber sich vielfach widersprechen. Deshalb unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Carius diese Untersuchung.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Cyanthallium darzustellen, die ich hier nicht ausführlicher beschreiben will, und deren Misslingen durch die leichte Zersetzbarkeit des Cyanmetalls bedingt ist, gelang es endlich, dadurch, dass alle Veranlassung einer Zersetzung der Verbindung ausgeschlossen wurde, das Cyanthallium rein zu erhalten.

Ich habe mich im Laufe meiner Untersuchung davon überzeugt, dass das Cyanthallium in Wasser leicht löslich ist, (die Angabe, dass man Cyanthallium aus concentrirten Thalliumoxydulsalzlösungen mit Cyankalium fällen könne, ist demnach unrichtig) durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, dass sich die wässerige Lösung desselben bei Luftabschluss vollständig unter Bildung von NH_3 und CH_2O_2 zersetzt, und dass die Verbindung auch bei höherer Temperatur (schwacher Glühhitze) im trocknen Zustande nicht bestehen kann.

Diese verschiedenen Umstände, welche die Reindarstellung der Verbindung so sehr erschweren, werden am besten vermieden, wenn man auf folgende Weise operirt. Eine kochend gesättigte Lösung von STl_2O_4 wird mit einer zur Ausfällung der SH_2O_4 nöthigen Menge siedend gesättigter Barytlösung versetzt und vom SBaO_4 in einen Kolben sofort abfiltrirt. Nach dem Erkalten wird die Thalliumoxydullösung mit überschüssiger concentrirter Blausäure versetzt; dann fügt man nach einigem Umschütteln Alkohol in reichlicher Menge zu und hierauf soviel Aether, als sich in der Flüssigkeit zu lösen vermag. Dabei entsteht sofort ein schwerer, amorpher, weisser Niederschlag, der sich bei einigem Umschütteln des Kolbens leicht absetzt. Wenn sich die Menge des Niederschlags nicht mehr vermehrt, dekantirt man rasch ab und wäscht das gefällte Cyanthallium mit Aether-Alkohol gut aus, worauf es sofort unter der Luftpumpe getrocknet wird.

Wendet man beim Sättigen der Thalliumoxydullösung mit Blausäure einen sehr grossen Ueberschuss ganz concentrirter Blausäure an, so sieht man sogleich die weisse Fällung eintreten, die durch den Aether-Alkohol jedoch noch beträchtlich vermehrt wird. Nach diesem Verfahren erhält man jedoch nur etwa ein Drittel der theoretischen Menge Cyanthallium. Ein grosser Theil entzieht sich der Fällung, weil die Thalliumoxydullösung durch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes ziemlich verdünnt ist. Das auf diese Weise dargestellte gut getrocknete Cyanthallium wurde analysirt und erwies sich bis auf eine ganz unbedeutende Menge Kohlensäure chemisch rein:

	CNTl berechnet.	Gefunden.	Gefunden.	Gefunden.
Tl	= 88.69	—	89.27	89.23
C	= 5.21	5.25	—	—
N	= 6.08	5.93	—	—
	<u>99.98</u>			

Der Stickstoff wurde durch Glühen mit Natronkalk als NH_3 bestimmt. Bei der Bestimmung des N als Gas erhielt ich immer viel zu wenig, und zwar deshalb, weil das Cyanthallium durch feuchte Kohlensäure leicht zersetzt wird und es bei der Bestimmung des N als Gas schwer ist, das Wasser vollkommen auszuschliessen. Die Thalliumbestimmungen, die ich theils mit JH, theils mit JK in grosser Menge gemacht habe, gaben alle kein genaues Resultat, sie variirten von 0.5 pCt. zu wenig bis 0.5 pCt. zu viel; doch habe ich bis jetzt noch keine bessere Bestimmungsmethode des Thalliums auffinden können. Durch die Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung ist aber jedenfalls die Identität des von mir dargestellten Salzes mit dem Thalliumcyanür (Tl Cy) nachgewiesen.

Das Thalliumcyanür besitzt folgende Eigenschaften. Es ist gefällt

ein weisses amorphes Pulver, das stark nach H₂Cy riecht, leicht löslich in Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 28,5° C. 16,8 Th. Tl Cy). Aus einer heissen conc. wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Blättchen (rectangulär oder schief rhombisch?). Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Bräunung; es entwickelt sich dabei viel nicht brennbares Gas, das keinen Geruch nach Cyan zeigt; dabei bleibt viel metallisches Thallium mit einer schwarzen, kohleartigen, in NHO₃ unlöslichen Substanz gemengt zurück. Die wässerige Lösung von Tl Cy reagirt intensiv alkalisch und riecht nach CyH. Das Tl Cy wird durch die schwächsten Säuren leicht zersetzt; leitet man CO₂ durch eine concentrirte Lösung, so krystallisirt bald kohlen-saures Salz in langen Nadeln aus. Erhitzt man die Lösung des Tl Cy längere Zeit in einem zugeschmolzenen Glasrohr, so wird die Blausäure vollständig in NH₃ und CH₂O₂ zersetzt. Als das Erhitzen mehrere Wochen fortgesetzt wurde, entwickelte sich beim Erwärmen der Flüssigkeit reichlich NH₃; beim Destilliren mit verdünnter SH₂O₄ ging CH₂O₂ über, ohne dass CNH durch den Geruch nachweisbar war. Diese Zersetzung ist der des Cyan-kaliums analog; doch wurde hierbei keine dunkle Farbe der Flüssigkeit, entstanden durch anderweitige Zersetzung der Blausäure, wahrgenommen.

Beim Erhitzen von Tl Cy mit etwas Wasser und Jod sublimirte eine grosse Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften als Jod-Cyan ergab. Die Lösung des Cyanthalliums löst Cyansilber und Cyanzink leicht auf, indem gut krystallisirende, wohl charakterisirte Doppelsalze entstehen, welche weit beständiger sind, als reines Cyanthallium. Ihre Untersuchung behalte ich mir vor.

330. Eugen Schaal: Alizarin als Indicator beim Titiren.

(Eingegangen am 3. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei meinen Versuchen, mit Alizarin zu färben fiel mir die ausserordentliche Empfindlichkeit einer Alizarinlösung gegen Alkalien, sowie einer neutralen Lösung von Alizarin gegen Säuren auf; ich habe deshalb versucht, Alizarin als Indicator beim Titiren zu benützen und fand meine Erwartung vollständig bestätigt. Es ist nämlich eine Alizarinlösung noch weit empfindlicher als Lakmus, und ich habe gefunden, dass $\frac{1}{30000}$ Alkali noch deutlich angezeigt, sowie, dass eine neutrale Alizarinlösung bei starker Verdünnung von 0.0007 Salzsäure noch gelb gefärbt wird.

Die Alizarinlösung mache ich in der Art, dass ich überschüssiges