

100—290° (uncorr.)	0.5 Gr.
290—297	2.5 -
297—305	7.5 -
305—335	1.5 -
335—360	1.5 -

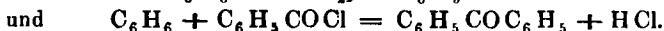
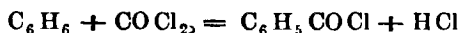
Sa. 13.5 Gr.

Dieses Experiment beweist, dass die beste Bedingung für die Bildung des Benzoylchlorürs eine kurze Dauer der Einwirkung des Chloraluminiums ist, so dass dieses Agens dasselbe nicht bei Gegenwart von Benzol in Benzophenon verwandeln kann. — Die erhaltene Benzoësäure siedete bei 243—245° (nicht corr. Bar. 730 Mm.) und schmolz bei 120.8°. Aus einem Theil wurde das Silbersalz dargestellt, das aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in den bekannten Blättchen des Silberbenzoates sich absetzte. 0.2445 Gr. desselben gaben 0.116 Ag.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	47.15	47.44

3. Versuch. 227 Gr. Benzol absorbirten 64 Gr. Chlorkohlenoxyd in 3 Stunden; es wurden 40 Gr. Chloraluminium zugefügt und die Reaction eine Stunde lang im Gang erhalten. Die Menge der Benzoësäure schien grösser zu sein wie beim zweiten Versuch. —

Nach diesen Versuchen kann man die Vorgänge wie folgt formuliren:



Wir setzen die Versuche fort und haben bereits analoge Körper mit Toluol und Xylol erhalten. Der Anthrachinongruppe angehörige Verbindungen konnten wir noch nicht darstellen und scheint sich der Körper $C_6H_4 = CO$ nach dieser Reaction nicht zu bilden, obgleich es theoretisch nicht unmöglich ist.

Genf, September 1877.

467. R. J. Friswell u. A. J. Greenaway: Ueber Thalliumplatincyamid.

(Eingegangen am 22. October.)

Im Jahre 1871 legte der Eine von uns der „Chem. soc.“¹⁾ die Beschreibung einer Verbindung von Thalliumplatincyamid mit Thalliumcarbonat vor. Der fragliche Körper bildet dunkel rothe Krystalle mit grünem, metallischen Reflex und liefert bei der Analyse zur Formel $Tl_2 Pt Cy_4 CO_3 Tl_2$ führende Zahlen. In derselben Mittheilung wurde ferner angegeben, dass beim Behandeln obigen Salzes mit warmer

¹⁾ Chem. soc. Journ., Vol. XXIV, p. 461.

Salpetersäure und Umkrystallisiren des unlöslichen Rückstandes aus Wasser farblose Krystalle erhalten werden, die bei der Analyse gut zur Formel $Tl_1, Pt. Cy_4$ stimmende Zahlen gaben.

Wir haben nun gefunden, dass Carstanjen ¹⁾ im Jahre 1867 folgende Methode zur Darstellung des Thalliumplatincyanids angegeben hat. — „Ich neutralisirte durch sorgfältiges Abdampfen concentrirte Platincyanwasserstoffsäure mit Thalliumcarbonat. . . Ich erhielt aus der freiwillig verdunsteten Lösung blutrothe Nadeln von $PtCyTlCy$. Die Krystalle zeigten im reflectirten Lichte eine prächtig metallisch grün irisirende Oberfläche.“

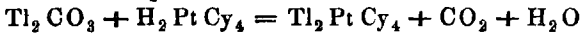
Da diese Resultate nicht mit den von dem Einen von uns erhaltenen im Einklang sind, und von Carstanjen keine Analyse gegeben ist, beschlossen wir den Gegenstand von neuem zu untersuchen, um so mehr, da Carstanjen's Beschreibung des Thalliumplatincyanids die einzige ist, die wir finden konnten.

Platincyanwasserstoffsäure wurde dargestellt durch Lösen von Platinchlorid in Cyankalium, Wiederauflösen der erhaltenen Krystalle in Wasser und Ausfällen des Kupferplatincyanids durch Hinzufügen von Kupfersulfat. Das Kupfersalz wurde sorgfältig gewaschen, dann mit einem Ueberschuss von Bariumhydrat gekocht, die Lösung vom Kupferoxyd abfiltrirt, zum Sieden erhitzt, und ein Kohlensäurestrom durch dieselbe geleitet. Nach dem Abfiltriren vom Bariumcarbonat krystallisirte das Bariumplatincyanid. Die Krystalle des letzteren wurden in Wasser gelöst und verdünnte Schwefelsäure vorsichtig so lange zu der kochenden Lösung hinzugefügt, als noch ein Niederschlag von Bariumsulfat entstand; dieser wurde durch Filtration entfernt, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen orangerothe Krusten von Platincyanwasserstoffsäure. Wir erwähnen hier, dass das Ausfällen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure ein sehr mühsamer Process ist, selbst wenn die Lösungen heiss und verdünnt sind, und es nicht leicht ist den Punkt zu treffen, bei welchem vollständiges Ausfällen des Bariumsulfates stattfindet. Die geringste Menge Schwefelsäure veranlasst eine erhebliche Zersetzung der Platincyanwasserstoffsäure sobald als die Lösung anfängt concentrirt zu werden, während jede Menge unzersetzten Bariumsalzes einen gleichen Verlust an Material darstellt.

Wir fanden als Resultat mehrerer Versuche, dass die vortheilhafteste Methode die ist, sowohl das Salz, als auch die Schwefelsäure recht genau nach den berechneten, verlangten Mengen abzuwiegen.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie CII, S. 144; Jahresber. 1867, S. 281; Watts' Dict., Supp. II, S. 536.

Zu einer gewogenen Menge der so bereiteten Säure wurde Thalliumcarbonat entsprechend der Formel



hinzugefügt, die Lösung gekocht und zur Krystallisation hingestellt. Das Resultat war ein farbloses, neutrales Salz. Zu einer zweiten, ebenfalls gewogenen Portion wurde doppelt so viel Thalliumcarbonat hinzugegeben, die Lösung auch zum Sieden erhitzt und beim Abkühlen schied sich das in der früheren Mittheilung beschriebene, dunkelrothe Salz ab.

Um die Sache endgültig zu entscheiden, entschlossen wir uns einen Versuch anzustellen, in dem kein Thalliumcarbonat angewendet, demgemäss das Bariumplatinocyanid durch Hinzufügen von Thalliumsulfat zersetzt, das ausgefällte Bariumsulfat durch Filtriren entfernt und das Filtrat krystallisirt wurde. Die erhaltenen schweren Krystalle waren vollkommen farblos und hatten denselben silberartigen Glanz und dasselbe Aussehen, wie die durch Behandeln von $\text{Pt Cy}_4 \text{Th}_2 \text{Th}_2 \text{CO}_3$ mit warmer Salpetersäure oder die durch genaues Neutralisiren von $\text{H}_2 \text{Pt Cy}_4$ mit $\text{Th}_2 \text{CO}_3$ erhaltenen.

In der früheren Mittheilung machte der Eine von uns auf den grossen Werth der Verbrennungsmethode von Frankland und Armstrong für Wasseranalysen in Bezug auf die organischen Analysen im Allgemeinen aufmerksam. Wir haben hier, wie früher, unsere Analysen nach dieser Methode ausgeführt.

0.1349 Gr. des Salzes gaben 0.00891 C und 0.01047 N; und in einer Platinbestimmung gaben 0.6215 Gr. 0.1746 Pt. Diese Resultate (a) stehen in vollkommenem Einklang mit den früher von Einem von uns bei der Analyse des bei Behandlung des rothen Salzes mit einer Säure (b) gewonnenen Platinocyanids erhaltenen, und stellen wir dieselben zur Vergleichung nebeneinander:

	Berechnet.		Gefunden.	
			a.	b.
Th_2	408	57.51	—	—
Pt	197.4	27.82	28.09	—
C_4	48	6.76	6.60	6.78
N_4	56	7.89	7.76	7.91
	709.4	99.98		

Wir denken, dass diese Zahlen deutlich zeigen, dass das von Carstanjen beschriebene Salz wirklich das Doppelcarbonat war, und dass Thalliumplatinocyanid eine farblose Verbindung ist.

Schliesslich sagen wir unserm Freunde, Hrn. T. Farries, besten Dank für die freundliche Ueberlassung des zu diesen Versuchen erforderlichen Thalliumcarbonates.