

und mit Salpetersäure leicht ein Nitroprodukt liefert. Es krystallisiert aus Benzol in hübschen Nadeln vom Schmp. 182° und konnte durch Vergleich mit einem alten Präparat als *N*-Äthyl-6-nitro-2-chinolon identifiziert werden.

Mit besseren Ausbeuten destillierten wir das Silbersalz der Methylchinolonecarbonsäure im Kohlensäurestrom. Man erhält dabei strahlige Büschel eines Körpers, der aus Ligroin in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 72° erscheint, ein Hydrochlorid vom Schmp. 112° und ein Quecksilberdoppelsalz vom Schmp. 189—190° liefert und leicht als *N*-Methyl-2-chinolon erkannt werden konnte.

550. Alex. Naumann: Reaktionen in nichtwässrigen Lösungen^{1).}

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Gießen.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

IV. In Methylacetat.

[Nach Versuchen von Jean Rill²⁾: Kaliumsulfocyanid, Ammoniumsulfocyanid, Kobaltochlorid, Kobaltbromid, Cuprichlorid; von Ferd. Bezold³⁾: Mercurichlorid, Mercuribromid, Calciumnitrat.]

Von dem mit wasserfreiem Kupfersulfat entwässerten Methylacetat wurde nur der zwischen 56.8° und 57.6° übergehende Teil verwandt. Dieses Methylacetat hatte das spezifische Gewicht 0.935 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°. Die zu lösenden Stoffe wurden in je angemessener Weise sorgfältig getrocknet. Für die Reaktionen wurden im allgemeinen halbgesättigte Lösungen dargestellt durch Verdünnung der gesättigten mit dem gleichen Volumen Methylacetat. Die mit einem + versehenen Formeln stützen sich auf gut stimmende quantitative Analysen, welche in den erwähnten Dissertationen aufgeführt sind.

Löslichkeit in Methylacetat^{4).}

Löslich sind: Kalium-sulfocyanid, -jodid*, -supermanganat*: Natrium-jodid, -sulfocyanid; Lithium-bromid, -chlorid*, -jodid, -sulfocyanid; Rubidium-jodid; Ammonium-sulfocyanid; Barium-jodid, -bromid*: Stron-

¹⁾ Fortsetzung von diese Berichte **37**, 4614 [1904].

²⁾ »Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens von anorganischen Salzen in Methylacetat.« Dissertation, Gießen 1907.

³⁾ »Das Verhalten chemischer Verbindungen in Methylacetat.« Dissertation, Gießen 1906.

⁴⁾ Die schwer löslichen Salze sind mit einem * versehen.

tium-bromid*; Calcium-nitrat, -bromid; Magnesium-bromid*, -jodid*; Kupfer-bromür*, -chlorür*, -jodür, -bromid, -chlorid, -sulfocyanid; Zink-bromid, -chlorid, -jodid, -nitrat; Blei-jodid*; Cadmium-bromid*, -jodid; Cer-chlorid*, -bromid; Chrom-chlorid*, -säureanhydrid; Mangan-chlorid*; Ferr-ichlorid, -ochlorid*; Kobalt-bromid, -chlorid, -jodid, -nitrat, -sulfocyanid; Nickel-chlorid*, -nitrat*; Thallium-chlorid*, -umjodid*; Uran-bromid, -nitrat, -ylchlorid, -yljodid; Wismut-chlorid, -jodid; Stann-ochlorid, -ijodid; Silber-nitrat*, -arsenit; Mercuri-chlorid, -bromid, -jodid, -cyanid, -kalium-jodid; Mercuro-jodid*, -nitrat; Gold-bromid; Platin-chlorid*: Palladium-jodür; Jod; Schwefel*.

Unlöslich sind: Kalium-chlorid, -chlorat, -superchlorat, -carbonat, -bicarbonat, -nitrat, -nitrit, -sulfat, -bisulfat, -pyrosulfat, -fluorid, -bromid, -bromat, -jodat, -superjodat, -cyanid, -sulfid, -silicat, -silicofluorid, -chromat, -pyrophosphat, -ferrocyanid, -ferricyanid, -pyroantimoniat, -hydroxyd; Natrium-chlorid, -chlorat, -bromid, -bromat, -jodat, -perjodat, -fluorid, -nitrat, -nitrit, -carbonat, -bicarbonat, -baborat, -sulfat, -sulfit, -bisulfit, -phosphat (tert.), -pyrophosphat, -silicat, -silicofluorid, -molybdat, -wolframat, -hydroxyd; Lithium-fluorid, -jodat, -carbonat, -sulfat, -metaborat, -pyroborat, -phosphat, -silicat, -silicofluorid, -hydroxyd; Caesium-chlorid, -sulfat; Rubidium-chlorid, -bromid, -nitrat, -sulfat; Ammonium-chlorid, -bromid, -nitrat, -sulfat; Barium-chlorid, -chlorat, -bromat, -cyanid, -sulfat, -sulfit, -dithionat, -nitrat, -carbonat, -tetraborat, -chromat, -phosphat, -oxyd; Strontium-chlorid, -carbonat, -metaborat, -nitrat, -sulfat, -monosulfid, -oxyd; Calcium-chlorid?, -fluorid, -carbonat, -sulfat, -sulfit, -tetraborat, -phosphat (tert.), -silicat, -monosulfid, -oxyd; Magnesium-chlorid, -fluorid, -sulfat, -bisulfat, -carbonat, -silicat, -arsenat, -oxyd; Kupfer-fluorid, -cyanid, -nitrat, -sulfat, -carbonat, -phosphat, -silicat, -silicofluorid, -sulfid, -borat, -arsenat, -sulfocyanür; Zink-fluorid, -cyanid, -carbonat, -sulfat, -phosphat, -oxyd; Blei-chlorid, -bromid, -nitrat, -sulfat, -phosphat, -silicat, -carbonat, basisches; Cadmium-chlorid, -sulfat, -carbonat, -oxyd; Chrom-fluorid, -sulfat, -carbonat, -phosphat; Erbium-sulfat; Mangan-sulfat, -carbonat, -phosphat; Ferr-isulfat, -osulfat, -osulfid; Kobalt-cyanid, -sulfat, -carbonat, -phosphat, -arsenat, Luteo- und Purpureokobaltochlorid; Nickel-cyanid, -sulfat, -phosphat; Thallium-chlorid, -bromid, -carbonat; Wismut-sulfat; Aluminium-kalium-sulfat; Stann-sulfid; Silber-chlorid, -bromid, -jodid, -jodat, -nitrat, -cyanid, -sulfocyanid, -carbonat, -sulfat, -phosphat; Mercur-ochlorid, -bromid, -sulfat; Palladium-jodid.

Die löslichen Jodide geben anfangs wasserklare Lösungen, die sich aber oft schon nach kurzer Zeit durch Jodabscheidung gelb und nachher rotbraun färben.

1. Kalium-sulfocyanid.

a) Verhalten gegen Natriumjodid. — Die halbgesättigten Lösungen geben beim Zusammenbringen einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Kaliumjodid:



Bei überschüssigem Natriumjodid ist die Ausscheidung des Kaliums als Kaliumjodid vollkommen.

b) Verhalten gegen Lithiumnitrat. — Es entsteht ein weißer, fein krystallinischer Niederschlag von Kaliumnitrat, der sich alsbald zu Flocken zusammenballt.



Die Fällung des Kaliums ist nicht vollständig.

2. Ammonium-sulfocyanid.

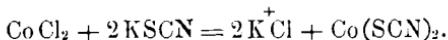
a) Verhalten gegen Lithiumnitrat. — Es entsteht ein flockiger, krystallinischer Niederschlag von Ammoniumnitrat. Die Ausscheidung ist aber nicht vollständig.



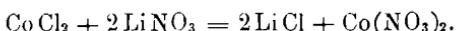
3. Kobaltochlorid.

a) Löslichkeit. — Kobaltochlorid löst sich in wasserfreiem Methylacetat zu einer klaren, blauen Flüssigkeit. Geringe Mengen Wasser in Methylacetat verursachen eine rote, spinngewebeartige Ausscheidung am Glas. Die bei 18° gesättigte Lösung hatte das spezifische Gewicht 0.938¹⁸. Sie enthielt 1 g Kobaltochlorid in 271 g Methylacetat. Wegen dieser geringen Löslichkeit wurde zu den folgenden Versuchen eine nahezu gesättigte Lösung verwandt.

b) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. — Es entsteht ein weißer, voluminöser, sich zusammenballender Niederschlag von Kaliumchlorid. Die Lösung wird tiefblau. Die Ausfällung des Kaliums durch überschüssiges Kobaltochlorid ist vollkommen.



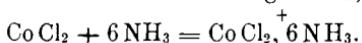
c) Verhalten gegen Lithiumnitrat. — Im ersten Augenblick ist keine Einwirkung zu beobachten. Nach kurzer Zeit bemerkt man an den Glaswänden und nach längerem Stehen auch am Boden einen feinkristallinischen, weißen Körper, dessen qualitative Analyse nur die Anwesenheit von Lithium und von Chlor ergab.



Die Ausscheidung des Lithiumchlorids ist unvollständig. Es ist nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich.

d) Verhalten gegen Ammoniak. — Leitet man in die gesättigte Lösung von Kobaltochlorid trocknes Ammoniak in langsamem Strom, so entsteht zuerst ein flockiger, bläulich grauer Niederschlag, der bei längerer Einwirkung von Ammoniak sich aufhellt, gelb und schließlich hell rosarot wird. Diese Farbe ändert sich nicht mehr bei

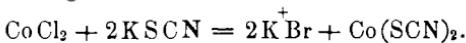
weiterem Einleiten von Ammoniak. Das Lösungsmittel ist wasserhell geworden. — Der an feuchter Luft unbeständige Niederschlag wurde unter einer Glasglocke abfiltriert und mit Methylacetat gewaschen, dann einige Tage im Vakuumexsiccator getrocknet und von überschüssigem Ammoniak befreit unter öfterer Erneuerung des Vakuums. In trocknem Zustand war seine Farbe dunkler rosarot mit einem Stich ins Blaue. Er hatte die Zusammensetzung $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ¹⁾.



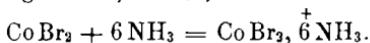
4. Kobaltbromid.

a) Löslichkeit. — Die bei 18° gesättigte, dunkelblaue Lösung hatte das spezifische Gewicht $1.013\frac{1}{4}$. Sie enthielt 1 g Kobaltbromid in 9.74 g Methylacetat.

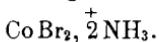
b) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. — Es entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Kaliumbromid. Bei überschüssigem Kobaltbromid ist die Ausscheidung des Kaliums vollständig. Die Lösung wird etwas dunkler blau.



c) Verhalten gegen Ammoniak. — In die Kobaltbromidlösung wurde trocknes Ammoniakgas langsam eingeleitet, wegen dabei eintretender gelinder Erwärmung unter Abkühlung durch Eiswasser. Es entstand ein zuerst gelblich-weißer, flockiger Niederschlag, der beim weiteren Einleiten von Ammoniak eine hell rosarote Farbe annahm. Er wurde wie die entsprechende Kobaltochloridverbindung (s. oben) getrocknet und von überschüssigem Ammoniak befreit; er hatte dann die Zusammensetzung $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ²⁾.



Diese rosarote Verbindung begann durch vorsichtiges Erhitzen in einem Luftbad bei 80° sich unter Ammoniak-Abgabe bläulich zu färben; bei 100° war die Farbe blau, bei 120° trat Gewichtsbeständigkeit ein. Es war entstanden die Verbindung

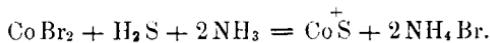


d) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, sowie gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak. — Durch Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in die Kobaltbromidlösung entstand eine nur ganz geringe Trübung. Wurde aber nun in die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung trocknes Ammoniak eingeleitet, so wurde alles Kobalt

¹⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 4334 [1904].

²⁾ Vergl. die entsprechende Chlorverbindung, s. oben.

als Kobaltsulfid gefällt unter Hinterlassung einer wasserklaren Lösung.



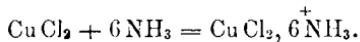
5. Cuprichlorid.

a) Löslichkeit. — Wasserfreies Cuprichlorid löst sich in Methylacetat mit grüner Farbe. Die bei 18° gesättigte Lösung hatte das spezifische Gewicht $0.939\frac{1}{4}$ ¹⁸. Sie enthielt 1 g Cuprochlorid in 181 g Methylacetat.

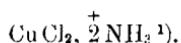
b) Verhalten gegen Stannochlorid. — Es entsteht ein feinpulvriges, weißer Niederschlag von Cuprochlorid, die Lösung enthält Stannichlorid.



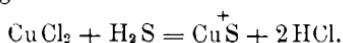
c) Verhalten gegen Ammoniak. — Beim Einleiten von trockenem Ammoniak fiel ein blauer Niederschlag aus, der vorher für kurze Zeit eine etwas grünliche Färbung gezeigt hatte. Die Lösung war wasserklar geworden durch völlige Ausfällung des Cuprichlorids als $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.



Beim Erhitzen im Trockenschrank wurde die Verbindung unter Ammoniak-Verlust bei 70° grün. Gewichtsbeständigkeit trat bei 135° ein. Bei 160° trat gelbe Färbung ein, die bei höherer Temperatur in eine braune überging. Es war dann Cuprochlorid entstanden, nachdem auch Ammoniumchlorid weggegangen war. Die durch längeres Erhitzen auf 135° entstandene Verbindung hatte die Zusammensetzung



d) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. — Es entsteht ein überaus feiner, dunkelbrauner Niederschlag von Cuprisulfid, der schwer abzufiltrieren ist, aber durch ein Schlütersches Barytfilter vollkommen zurückgehalten wird.

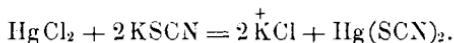


6. Mercurichlorid.

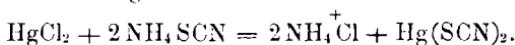
a) Löslichkeit. — Die bei 18° gesättigte Lösung hatte das spezifische Gewicht $1.251\frac{1}{4}$ ¹⁸. Sie enthielt 1 g Mercurichlorid in 2.35 g Methylacetat.

¹⁸) Siehe bezüglich dieser Verbindung diese Berichte 37, 4330, 3604 [1904].

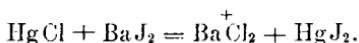
b) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. — Mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfocyanid entsteht bei geringem Zusatz ein weißer Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst. Erst ein reichlicher Überschuß von Kaliumsulfocyanid bewirkt einen bleibenden Niederschlag von Kaliumchlorid. Doch wird das Chlor nicht vollständig ausgeschieden.



c) Verhalten gegen Ammoniumsulfocyanid. — Das Mercurichlorid verhält sich genau so wie gegen Kaliumsulfocyanid. Auch hier wird nicht die dem gelösten Quecksilberchlorid entsprechende Menge von NH_4Cl ausgeschieden.



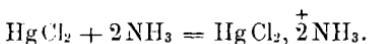
d) Verhalten gegen Bariumjodid. — Eine frisch bereitete Lösung von Bariumjodid bewirkt einen weißen, flockigen, aber nach öfterem Schütteln sich fein krystallinisch absetzenden Niederschlag von Bariumchlorid. Durch überschüssiges Jodid wird das Chlor völlig als Bariumchlorid ausgefällt.



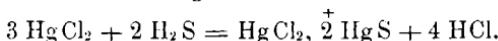
e) Verhalten gegen Kaliummercurijodid. — Erst ein reichlicher Überschuß bewirkt die bleibende Ausscheidung eines weißen flockigen Niederschlages von Kaliumchlorid, der dann auch alles vorher als Mercurichlorid gelöste Chlor enthält.



f) Verhalten gegen Ammoniak. — Alles Quecksilberchlorid wird durch trocknes Ammoniakgas als weißes $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ ¹⁾ niedergeschlagen unter gelinder Wärmeentbindung.



g) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. — Es scheidet sich ein gelblichweißer Körper ab. Nach einiger Zeit werden Dämpfe von Chlorwasserstoff ausgestoßen. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ ²⁾. Er enthält alles vorher gelöste Quecksilber bei Überschuß von Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag schwärzt sich am Licht und gibt dann an Wasser Mercurichlorid ab.



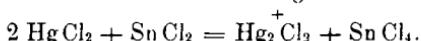
¹⁾ Beziiglich dieser Verbindung siehe diese Berichte **37**, 3603, 4335, 4610 [1904].

²⁾ Beziiglich dieser Verbindung siehe diese Berichte **37**, 3602, 4335 [1904].

h) Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff. — Leitet man in die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung trocknen Schwefelwasserstoff ein, so wird alles Quecksilber ausgefällt als Mercurisulfid, das durch Auswaschen mit Wasser vom Ammoniumchlorid befreit wird.



i) Verhalten gegen Stannochlorid. — Mit wenig Stannochloridlösung scheidet sich ein weißer Niederschlag von Mercurochlorid ab.

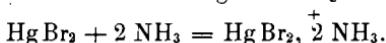


Durch einen Überschuß von Stannochlorid wird metallisches Quecksilber gebildet.

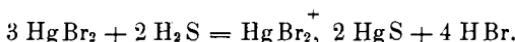
7. Mercuribromid.

a) Löslichkeit. — Die bei 18° gesättigte klare Lösung hatte das spezifische Gewicht $1.090\frac{18}{4}$. Sie enthielt 1 g Quecksilberbromid in 4.56 g Methylacetat.

b) Verhalten gegen Ammoniak. — Unter Wärmeentbindung entsteht ein flockiger Niederschlag von HgBr_2 , 2NH_3 ¹⁾. Die Lösung enthält aber noch nachweisbare Mengen von Quecksilberbromid.



c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. — Es entsteht ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag von HgBr_2 , 2HgS ²⁾. Fast alles Quecksilber wird gefällt. Der Niederschlag schwärzt sich am Licht.



d) Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff. — Es wird alles Quecksilber als Mercurisulfid gefällt, das von dem beigemengten Ammoniumbromid durch Auswaschen mit Wasser befreit wird.



8. Calciumnitrat.

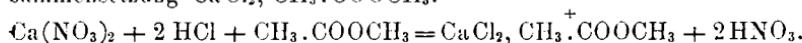
a) Löslichkeit. — Die bei 18° gesättigte, dickflüssige Lösung hatte das spezifische Gewicht $1.313\frac{18}{4}$. Sie enthielt 1 g Calciumnitrat in 1.44 g Methylacetat.

b) Verhalten gegen Chlorwasserstoff. — Beim langsamen Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff entsteht an der Einleitungstelle

¹⁾ Vergl. die entsprechende Chlorverbindung S. 3794.

²⁾ Vergl. die entsprechende Chlorverbindung S. 3794.

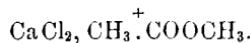
sofort ein weißer Niederschlag, der aber beim Niedersinken wieder verschwindet. Nach längerem Einleiten entsteht eine reichliche, schön krystallinische Ausscheidung. Leitet man den Chlorwasserstoff rasch ein in eine konzentrierte Lösung, so wird der Niederschlag nur fein krystallinisch. Die Krystallchen sind langgestreckte, stark lichtbrechende, monokline Nadeln. Sie sind leicht zerfließlich und lösen sich in Wasser unter Abspaltung von Methylacetat zu einer neutralen Flüssigkeit, die Calciumchlorid enthält. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad destilliert Methylacetat über. Die Nadeln haben die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{.COOCH}_3$.



c) Verhalten gegen Mercurichlorid, Stannochlorid, Zinkchlorid, Cuprichlorid, Kobaltochlorid. — Diese in Methylacetat löslichen Chloride geben auch in gesättigten Lösungen mit Calciumnitratlösung keinen Niederschlag. Nur zeigt die hellgrüne Cuprichloridlösung eine Farbenänderung in braungelb.

9. Calciumchlorid.

a) Verhalten gegen Methylacetat. — Die durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine Lösung von Calciumnitrat in Methylacetat erhaltene Krystallesterverbindung $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{.COOCH}_3$ (s. oben) war auch schon erhalten worden, wenn auch viel kleiner krystallinisch, beim Versuche des Trocknens von Methylacetat mit Calciumchlorid. Auf dem Calciumchlorid schied sich nach einiger Zeit ein weißes, flockiges Pulver aus. Die nach acht Tagen reichlich gebildete Menge wurde tunlichst von dem Calciumchlorid getrennt und noch mehrere Tage mit Methylacetat in Berührung gelassen, um noch unverbundenes Calciumchlorid mit Methylacetat zu vereinigen. Dann wurde der Körper getrocknet bis zum Verschwinden des Geruches nach Methylacetat. Er hatte ebenfalls die Zusammensetzung



Vorläufig habe ich alle Erklärungsversuche und allgemeinere Schlußfolgerungen unterlassen, bis weiterer, teils noch zu sichtender, teils noch zu mehrender Beobachtungsstoff übersichtliche Vergleichungen gestatten wird.