

Beim Kochen mit Anilin wurden der Diphenyl- $\beta$ -naphtyl- und Phenyl- $\beta$ -dinaphtylharnstoff glatt umgewandelt in Carbanilid und Phenyl- $\beta$ -naphtylamin, bezw.  $\beta$ -Dinaphtylamin.

Die Darstellung von Diphenyl- $\beta$ -dinaphtylharnstoff und  $\beta$ -Tetra-  
naphtylharnstoff (aus den Harnstoffchloriden und zugehörigen Aminien)  
hat noch nicht gelingen wollen.

Kochende alkoholische Kalilauge zersetzt das Phenyl- $\beta$ -naphtyl-  
und  $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid unter glatter Bildung von Phenyl-  
 $\beta$ -naphtylamin, bezw.  $\beta$ -Dinaphtylamin.

Noch sei erwähnt, dass Phosgen auch auf das Thio- $\beta$ -dinaph-  
tylamin einwirkt — indessen etwas schwieriger als auf das  $\beta$ -Di-  
naphtylamin selbst. Jedenfalls entsteht das zu gewärtigende Harn-  
stoffchlorid.

Mit Thiodiphenylamin setzt sich das Phosgen leicht um.

Leider erlaubte mir die Zeit nicht, auch diese Reactionsverhält-  
nisse zu untersuchen <sup>1)</sup>.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 63. E. Borsbach: Ueber einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze <sup>2)</sup>.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die ersten Verbindungen von Chinolin mit Metallsalzen sind schon  
im Jahre 1843 von A. W. Hofmann <sup>3)</sup>, gelegentlich seiner Unter-  
suchungen über das Steinkohlentheerchinolin, beschrieben worden. Es  
sind dort angeführt das Chinolinplatinchlorid und das Mercurichinolin-  
chlorhydrat. Bromeis <sup>4)</sup> hat im Jahre 1844 das wasserfreie Platin-  
doppelsalz analysirt, während das von Hofmann beschriebene mit  
2 Molekülen Wasser krystallisirte. Nach Baeyer <sup>5)</sup> bildet sich beim

<sup>1)</sup> Hr. Paschkovezky hat die Fortsetzung der Untersuchung über-  
nommen. V. M.

<sup>2)</sup> Diese Abhandlung war schon im Drucke begriffen, als eine Arbeit von  
B. Lachowicz in den Monatsheften für Chemie (Wien, December 1889)  
erschien, in der auch einige Chinolinsalze beschrieben werden.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 47.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 52.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 2.

Umkrystallisiren des Chinolinplatinchlorids aus heissem Wasser ein Salz mit 1 Molekül Wasser. Williams<sup>1)</sup>, der sich in den Jahren 1855 und folgende mit den Untersuchungen über das Chinolin beschäftigte, hat ausser dem Platindoppelsalz noch ein Chinolingoldchlorid, Chinolinpalladiumchlorid, Chinolincadmiumchlorid, Chinolinuranylchlorid, Chinolinplatinchlorid und das Platinochinolinchlorhydrat beschrieben.

Die Untersuchungen über diese Verbindungen wurden weiter fortgesetzt von H. Schiff<sup>2)</sup>, der 1864 eine ganze Reihe derselben veröffentlichte. Schiff führte auch für die durch directe Einwirkung von Chinolin mit Metallsalzen erhaltenen Verbindungen den Namen »Metallochinolide« ein, indem er sie dadurch von den eigentlichen Doppelsalzen unterschied, in welche viele der Ersteren durch stärkere Säuren verwandelt werden. Von Metallochinoliden führt Schiff an das Zinkochinolinchlorhydrat, Mercurichinolinnitrat, die Verbindung mit Quecksilbercyanid und Antimontrichlorid; von Doppelsalzen beschreibt er diejenigen mit Zinkchlorid, Wismuthchlorid und Zinntetrachlorid. Eine Verbindung von Chinolin mit salpetersaurem Silber haben Hoogewerff und van Dorp<sup>3)</sup> analysirt.

Der Zweck der nachfolgenden Abhandlung ist es nun, die Reihe der bis jetzt bekannten Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen zu erweitern und möglichst zu vervollständigen, wie dies bereits bei ähnlichen stickstoffhaltigen organischen Basen, bei dem Anilin, Pyridin etc., geschehen ist.

Die Darstellungsweise der Metallochinolide ist eine einfache, man setzt zu dem betreffenden Metallsalze Chinolin, es fällt dann meistens sofort, bei einigen Salzen, besonders in verdünnten Lösungen, nach einigem Stehen das betreffende Chinolinsalz aus. Die Doppelsalze können durch Auflösen der Metallochinolide in Säuren oder auch durch Einwirkung von salzsaurem Chinolin auf die Metallsalze erhalten werden. Alle Chinolinsalze haben den charakteristischen Geruch desselben, und zwar die Metallochinolide naturgemäss mehr, wie die Doppelsalze. Sie sind vollkommen luftbeständig, viele werden jedoch von Säuren, andere schon durch Wasser gesetzt. Einige wenige Ausnahmen abgerechnet, geht das Chinolin nur mit den Halogensalzen der Schwermetalle Verbindungen ein.

Die Salze sind im Folgenden so zusammengestellt, wie die in denselben enthaltenen Metalle im periodischen System aufeinanderfolgen.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 1855, 1856, 1858.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 131.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2.

## Mangandoppelsalz.

Eine wässrige oder alkoholische Auflösung von Manganchlorür bleibt auf Zusatz von Chinolin unverändert, auch beim Versetzen dieser Lösung mit Salzsäure entsteht kein Niederschlag. Löst man jedoch das Manganchlorür direct in nicht zu concentrirter Salzsäure auf, so erhält man beim Zufügen von Chinolin einen dicken Niederschlag, der, aus Salzsäure umkrystallisirt, haarfeine Nadelchen bildet. Nach dem Auswaschen, welches mit concentrirter Salzsäure geschehen muss, und Trocknen zeigt das Salz eine rosenrothe Farbe. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Die bei der Analyse gefundenen Procentzahlen ergeben die Formel:  $\text{Mn Cl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

| Ber. für $\text{Mn Cl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ |       | Gefunden |            |
|---|-------|----------|------------|
|   |       | I.       | II.        |
| Mn  | 18.48 | 17.83    | 18.24 pCt. |
| Cl  | 36.50 | 35.41    | 35.78 »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  | 45.02 | —        | — »        |
| 100.00  |       |          |            |

Bei  $250^\circ$  tritt noch keine Schmelzung und Zersetzung des Salzes ein.

Auf schwefelsaures und essigsäures Mangan wirkt Chinolin weder direct noch bei Gegenwart von Säuren ein.

## Eisendoppelsalz.

Eisensesquichlorid giebt in concentrirter wässriger Lösung mit Chinolin nur eine leichte Trübung von Eisenhydroxyd, welche auf Zusatz von concentrirter Salzsäure gelöst wird, indem sich gleichzeitig das Doppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Das Salz löst sich anfangs beim Umschütteln wieder, auch beim Erwärmen geht es in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nadelchen aus. Das erhaltene Salz wird mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$ .

Da das Salz ausserordentlich leicht in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren löslich ist, muss die Darstellung in concentrirten Lösungen vorgenommen werden. Beim Kochen mit Wasser wird das Chinolinferrichlorid zersetzt, indem basische Salze gebildet werden. Schmp.  $150^\circ$ .

| Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$ |       | Gefunden |       |            |
|--|-------|----------|-------|------------|
|  |       | I.       | II.   | III.       |
| Fe   | 17.08 | 16.54    | 16.72 | 16.84 pCt. |
| Cl   | 43.25 | 43.08    | 43.29 | — »        |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$   | 39.67 | —        | —     | — »        |
| 100.00   |       |          |       |            |

Andere Salze des Eisens, wie Eisenchlorür und Eisenoxydulsulfat. gehen mit Chinolin keine Verbindungen ein.

#### Kobaltsalz.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Kobaltchlorür Chinolin, so tritt keine Reaction ein, das Chinolin bleibt ungelöst. Wendet man aber statt der wässerigen Lösung eine solche in Alkohol an, so fällt auf Zusatz von Chinolin ein dicker, prächtig blauer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein feines, leichtes, amorphes Pulver bildet. Man kann das Salz leicht in gut ausgebildeten Krystallen des triklinen Systems erhalten, wenn man eine mit Chinolin versetzte, verdünnte alkoholische Lösung von Kobaltchlorür freiwillig verdunsten lässt. Das Salz ist wenig löslich in Alkohol und Aether, von Wasser und Säuren wird es unter Zersetzung gelöst, auch beim Erhitzen für sich tritt Zerfall ein, indem Chinolin entweicht. Das trockene Salz riecht nach Chinolin. Durch die Analyse wurde die Formel gefunden:  $\text{Co Cl}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$ .

|                                  | Ber. für $\text{Co Cl}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$ | Gefunden |            |
|----------------------------------|--|----------|------------|
|                                  |  | I.       | II.        |
| Co                               | 15.16  | 15.43    | 15.63 pCt. |
| Cl                               | 18.28  | 18.52    | 18.46 »    |
| $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{N}$ | 66.56  | —        | — »        |
|                                  | 100.00   |          |            |

Die unter I. angeführten Zahlen wurden erhalten bei der Analyse der Krystalle, während die unter II. angegebenen der Analyse des pulverförmigen Salzes entstammen.

Kobaltsulfat und Kobaltnitrat geben keine Reaction mit Chinolin, weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung, noch im trockenen Zustande zusammengebracht.

#### Kupfersalze.

Eine Verbindung von Chinolin mit Kupferchlorid, das Cuprichinolinchlorhydrat, fällt als blaugrauer Niederschlag aus, wenn man eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid mit Chinolin versetzt. In trockenem Zustande bildet das Salz ein feines, sehr leichtes amorphes Pulver und kann bei Anwendung einer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung des Kupferchlorids in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, die fast schwarz und undurchsichtig sind.

Das Salz ist wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Durch heisses Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung eines hellgrünen, basischen Salzes zersetzt. Durch Säuren wird sie ebenfalls zerstört.

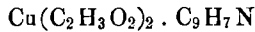
Der Analyse gemäss kommt ihr die Formel zu:  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$ .

| Ber. für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |       | Gefunden |       |            |
|--|-------|----------|-------|------------|
|  |       | I.       | II.   | III.       |
| Cu   | 16.13 | 16.56    | 16.07 | 16.21 pCt. |
| Cl   | 18.07 | 18.52    | 18.40 | — »        |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$                               | 65.80 | —        | —     | — »        |
| <u>100.00.</u>   |       |          |       |            |

Die unter I. angegebene Zahl für Kupfer wurde durch Bestimmung des Kupfers als Oxyd, die beiden anderen Zahlen auf elektrolytischem Wege gefunden.

Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer scheidet sich auf Zusatz von Chinolin ein flockiger Niederschlag ab, bestehend aus einem basischen Salze. Dasselbe Verhalten zeigt salpetersaures Kupfer.

Kupferacetat-Chinolin fällt als intensiv grünes, krystallinisches Pulver aus, wenn man eine concentrirte wässrige Auflösung von neutralem essigsurem Kupferoxyd mit Chinolin versetzt. Aus verdünnteren Lösungen setzen sich nach einiger Zeit kleine moosgrüne Krystalle desselben Salzes ab. Das Salz hat die Zusammensetzung:



und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in kaltem Wasser; durch kochendes Wasser und Säuren wird das Cuprichinolinacetat zersetzt.

| Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |       | Gefunden |       |            |
|---|-------|----------|-------|------------|
|   |       | I.       | II.   | III.       |
| Cu  | 20.40 | 20.20    | 20.16 | 20.43 pCt. |

Die Bestimmung des Kupfers geschah im ersten Falle durch Fällung mit Natronlauge als Oxyd, im zweiten aus dem Glührückstande, im dritten elektrolytisch.

Das Cuprichinolinchlorhydrat, wie das Cuprichinolinacetat schmelzen bei  $240^\circ$  noch nicht.

#### Zinksalze.

Zinkjodid wird von Chinolin gefällt, indem sich das Zinkjodid-Chinolin als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, löslich dagegen unter theilweiser Zersetzung in heissem Wasser; in der Kälte wird es nur wenig von Alkohol gelöst, leicht in der Wärme. Ferner lösen es verdünnte Säuren leicht auf. Die Verbindung wird etwas gelb gefärbt, wenn sie am Lichte aufbewahrt wird. Die Zusammensetzung des vorliegenden Salzes wurde analog der des Chlorzinkchinolins gefunden, nämlich als:  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

| Ber. für $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |       | Gefunden |       |      |
|---|-------|----------|-------|------|
|   |       | I.       | II.   |      |
| Zn  | 11.15 | 11.68    | 11.15 | pCt. |
| J   | 43.93 | 43.61    | —     | »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$                              | 44.92 | —        | —     | »    |
| <u>100.00.</u>  |       |          |       |      |

Bromzink zeigt bei der Behandlung mit Chinolin ein dem Jodzink ganz gleiches Verhalten. Das Zinkbromid-Chinolin ist leichter löslich in Wasser und Alkohol wie die Jodzinkverbindung und stellt ein leichtes, flockiges Pulver von der Zusammensetzung:  $\text{Zn Br}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  dar. Schwefelsaures und essigsaures Zink geben keine Verbindungen mit Chinolin.

#### Cadmiumsalze.

Cadmiumchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung giebt mit Chinolin versetzt einen dicken, weissen Niederschlag von  $\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . Bei Anwendung concentrirter Lösungen erstarrt die ganze Masse zu einem Brei. Das Salz riecht etwas nach Chinolin, ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnten Säuren unter Bildung der Doppelsalze. Das salzsaure Doppelsalz ist bereits früher von Williams (siehe Einleitung) dargestellt worden, der für dasselbe die Formel:  $\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} + 1 \text{H}_2\text{O}$  gefunden hat.

| Ber. für $\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |       | Gefunden |            |
|--|-------|----------|------------|
|  |       | I.       | II.        |
| Cd   | 35.89 | 36.25    | 35.94 pCt. |
| Cl   | 22.73 | 22.56    | — »        |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$                               | 41.38 | —        | — »        |
| <hr/>  |       |          |            |
| 100.00.  |       |          |            |

Die entsprechende Verbindung von Chinolin mit Bromcadmium wird auf gleiche Weise erhalten. Sie ist löslich in heissem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in glänzenden, weissen Schüppchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist das Cadmiumbromid-Chinolin schwer löslich, kochendes Wasser zersetzt dasselbe, Säuren bewirken ebenfalls Zersetzung des Salzes. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Die Zusammensetzung entspricht derjenigen des vorhergehenden Salzes, sie ist:  $\text{Cd Br}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

| Ber. für $\text{Cd Br}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |       | Gefunden |            |
|--|-------|----------|------------|
|  |       | I.       | II.        |
| Cd   | 39.88 | 39.33    | 39.28 pCt. |
| Br   | 27.92 | 27.53    | 27.62 »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$                               | 32.20 | —        | — »        |
| <hr/>  |       |          |            |
| 100.00.  |       |          |            |

Von dem Cadmiumchlorid-Chinolin und dem Cadmiumbromid-Chinolin verschieden ist das Cadmiumjodid-Chinolin zusammengesetzt, es enthält nämlich auf 1 Molekül Jodcadmium 2 Moleküle Chinolin und fällt als dicker, weisser Niederschlag aus, wenn man zu einer Jodcadmiumlösung Chinolin fügt. Das Salz ist löslich in heissem Alkohol und kann daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln erhalten werden.

| Ber. für $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ | Gefunden |       |            |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   | III.       |
| Cd 17.97  | 17.98    | 17.95 | 18.05 pCt. |
| J 40.62   | 40.43    | 40.43 | 40.93 »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 41.41                        | —        | —     | — »        |
| 100.00.   |          |       |            |

Cadmiumjodid-Chinolin ist nur schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, dabei tritt jedoch schon theilweise Zersetzung ein, welche durch das Entweichen von Chinolin wahrzunehmen ist. Es ist löslich in verdünnten Säuren, durch concentrirte Säuren tritt Zersetzung ein. Aus der salzsauren Lösung von  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  scheiden sich nach längerem Stehen schön grüne, metallglänzende, haardünne Nadelchen, aus dem Doppelsalze bestehend, ab. Das Cadmiumjodid-Chinolinchlorid ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Säuren.

Die Sauerstoffsalze des Cadmiums, wie Cadmiumsulfat und -nitrat geben keine Verbindungen mit Chinolin.

#### Zinnsalze.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Zinnchlorür mit Chinolin, so entsteht augenblicklich ein dicker, weisser, amorpher Niederschlag, der jedoch, wie die Analyse zeigte, keine constante Zusammensetzung besitzt. Dieser Niederschlag löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich nach einigem Stehen das Doppelsalz in langen, dünnen Nadeln aus. Concentrirte Lösungen von Zinnchlorür in Salzsäure geben mit Chinolin sofort einen krystallinischen Niederschlag. Bei beiden Darstellungsweisen hat das Salz die Zusammensetzung:



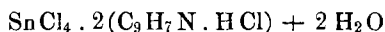
ist also Chinolinstannochlorid. Es schmilzt bei  $127^\circ$ .

| Ber. für $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Cl}$ | Gefunden |            |
|---|----------|------------|
|   | I.       | II.        |
| Sn 33.23  | 33.31    | 32.80 pCt. |
| Cl 30.04  | 30.35    | 30.10 »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 36.73  | —        | — »        |
| 100.00.   |          |            |

Zinntetrachlorid bildet ebenfalls mit Chinolin ein Doppelsalz, welches auf analoge Weise erhalten wird. Dasselbe stellt ein feines, weisses Pulver dar und löst sich leicht in Säuren auf, aus denen es in langen, glänzenden Nadeln wieder erhalten werden kann. Bei  $240^\circ$  schmilzt das Salz noch nicht. Die bei der Analyse erhaltenen Procentzahlen ergaben die Formel:  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$ .

| Ber. für $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Cl})$ | Gefunden |       |      |
|--|----------|-------|------|
|  | I.       | II.   |      |
| Sn 19.92   | 19.38    | 19.89 | pCt. |
| Cl 36.09   | 36.47    | 36.23 | »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 44.05   | —        | —     | »    |
| 100.00.  |          |       |      |

H. Schiff hat schon ein Chinolinstannichlorid beschrieben, welches nach seiner Angabe die Formel:

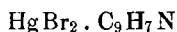


besitzt, also um 2 Moleküle Krystallwasser von der obigen Formel abweicht. Dieses wasserhaltige Salz konnte nicht erhalten werden<sup>1)</sup>.

### Quecksilbersalze.

Dem Quecksilberchlorid analog in Bezug auf sein Verhalten gegen Chinolin sind Brom- und Jodquecksilber.

Ersteres giebt in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Chinolin einen weissen, voluminösen Niederschlag, der aus



besteht und in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Unter Zersetzung wird das Salz von Säuren gelöst. Es riecht wie alle übrigen Salze nach Chinolin. Schmelzpunkt  $204^\circ$ .

| Ber. für $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ | Gefunden |       |      |
|---|----------|-------|------|
|   | I.       | II.   |      |
| Hg 40.96  | 40.57    | 40.17 | pCt. |
| Br 32.67  | 32.47    | 32.53 | »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 26.37                        | —        | —     | »    |
| 100.00.   |          |       |      |

Eine erwärmte, alkoholische Lösung von rothem Quecksilberjodid bildet mit Chinolin  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , welches sich beim Erkalten in schön hellgelben, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser, dagegen löslich in warmem Alkohol, Jodkalium und Ammoniumsalzen. Durch Säuren wird es sofort zersetzt, indem sich rothes Quecksilberjodid ausscheidet. Es schmilzt bei  $168^\circ$ , darüber hinaus erhitzt tritt Zersetzung ein.

| Ber. für $\text{HgJ}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ | Gefunden |       |      |
|--|----------|-------|------|
|  | I.       | II.   |      |
| Hg 34.37   | 34.47    | 34.20 | pCt. |
| J 43.15  | 42.96    | 43.25 | »    |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 22.48                       | —        | —     | »    |
| 100.00.  |          |       |      |

<sup>1)</sup> Für das von Schiff beschriebene Salz führt Beilstein in seinem Handbuche der organischen Chemie die Formel  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}) + 2\text{H}_2\text{O}$  an, welcher Irrthum jedenfalls durch falsche Umrechnung aus der alten Formel von Schiff entstanden ist.



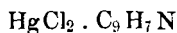
Von Doppelsalzen konnte nur das Chinolinquecksilberchlorid erhalten werden.

Ueberlässt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Mercurichinolinchlorhydrat, oder eine Lösung von Quecksilberchlorid, zu welcher man salzsaures Chinolin gegeben hat, sich selbst, so scheiden sich nach längerem Stehen kleine Kryställchen des Doppelsalzes ab, welche dem monoklinen System angehören. Man darf keine zu concentrirten Lösungen nehmen, da sonst Quecksilberchlorid mit ausfällt. Bei der Darstellung des Doppelsalzes wurde einmal eine gleichzeitige, in Folge von Reduction entstandene Abscheidung von metallischem Quecksilber in Form eines kleinen Kügelchens beobachtet.

Nach den weiter unten folgenden, durch die Analyse gefundenen Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes kommt letzterem die Formel



zu, während die Zusammensetzung des zu Anfang erwähnten Mercurichinolinchlorhydrats durch die Formel



ausgedrückt wird.

Das Doppelsalz schmilzt schon bei 91°, nur wenig darüber erhitzt tritt Zersetzung ein und Chinolin entweicht. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren.

|   | Berechnet | Gefunden |         |
|---|-----------|----------|---------|
| für $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}) + 2\text{aq}$ |           | I.       | II.     |
| Hg  | 31.40     | 31.64    | — pCt.  |
| Cl  | 21.21     | 21.74    | 21.43 » |
| H <sub>2</sub> O  | 5.63      | 5.43     | — »     |
| C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N   | 41.76     | —        | — »     |
|   | 100.00.   |          |         |

Quecksilberoxydulnitrat wird von Chinolin nicht verändert.

#### Einwirkung von Chinolin auf andere Salze.

Eine wässrige Lösung von Bleinitrat wird durch Chinolin gefällt, indem sich ein basisches Salz bildet. Dieses löst sich beim Erwärmen in der übrigen Flüssigkeit auf und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Die Analyse führte ungefähr zur Formel:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ .

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Pb | 72.35     | 70.51 pCt. |

Einen auffallenden Unterschied zeigen die sonst sehr ähnlichen Metalle Nickel und Kobalt in ihrem Verhalten gegen Chinolin. Während das Kobalt in seinem Chlorürsalze, wie oben beschrieben wurde, eine, wenn auch leicht zersetzbare, chemische Verbindung mit Chinolin eingeht, bleiben die Nickelsalze davon unverändert. Nur wenn

man wasserfreies Nickelchlorür in trockenem Zustande mit Chinolin zusammen erhitzt, färbt sich Letzteres violett bis roth, jedoch wird diese anscheinend entstandene Verbindung durch die kleinste Menge Wasser, Alkohol, Aether oder Säuren zersetzt.

Uranacetat giebt mit Chinolin keine Verbindung.

Aus einer Aluminiumchlorid-Lösung fällt Chinolin Aluminiumhydroxyd aus. Versetzt man nun mit concentrirter Salzsäure, so löst sich das Hydroxyd wieder und bei weiterem Zusatze von concentrirter Salzsäure fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus. Durch die Analyse wurde das Salz als  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  erkannt.

Ich habe geglaubt, dies anführen zu dürfen, weil es bis jetzt nicht bekannt zu sein scheint, dass Aluminiumchlorid durch concentrirte Salzsäure aus Lösungen gefällt wird.

Aachen, im Februar 1890.

#### 64. G. Lunge: Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung aller Reductionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen.

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vermeidung oder Abkürzung der lästigen Reduction von Gasvolumen auf die Normaltemperatur von  $0^{\circ}$  und den Normaldruck von 760 mm sind schon eine Menge von Vorrichtungen ersonnen und Tabellen berechnet worden. Die hierher gehörigen Vorschläge lassen sich in zwei Classen theilen: Apparate zur Vermeidung der Volumcorrectionen bei eigentlichen Gasanalysen, und Apparate oder Tabellen für den gleichen Zweck bei gasvolumetrischen Bestimmungen einzelner Bestandtheile flüssiger oder fester Körper. Für den ersteren Zweck können wir wohl sagen, dass die gestellte Aufgabe gelöst ist und künftige Erfinder nur Verbesserungen im Einzelnen werden anbringen können. Man wendet hier am besten das, wie ich glaube, zuerst von Doyère 1848 aufgestellte Princip an, ein bestimmtes Gasvolum, den »Compensator«, von Anfang an auf gleiche Temperatur und Druck wie das zu analysirende Gasgemenge zu bringen, und am Ende der Operation den Druck so zu reguliren, dass wieder dieselben Bedingungen wie anfangs eintreten. Bekanntlich ist später diese Methode von Williamson & Russel, Pettersson, Hempel u. A. in verschiedenen Abänderungen durchgeführt worden, und bietet namentlich