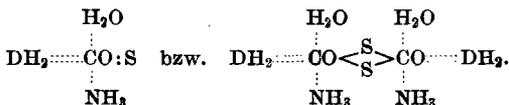


vermengte Körper wurde in möglichst wenig verd. Na_2CO_3 -Lösung, der NH_3 beigefügt war, in der Kälte gelöst, mit verd. HCl wieder ausgesalzen und diese Reinigung noch 2-mal wiederholt. Das so gewonnene Produkt, im Vakuum getrocknet, stellt ein braun-violettes, amorphes Pulver dar, das in H_2O (kalt und warm) Alkohol, Pyridin, Alkalien und verd. Essigsäure leicht, in Äther schwer löslich ist. Durch starke Mineralsäuren wird es unter H_2S -Bildung zersetzt. Sämtliche Lösungen sind tiefblauviolett gefärbt.

Die Analyse der Verbindung entspricht der Formel:



0.2183 g Sbst.: 0.1621 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1736 g Sbst.: 25.14 ccm N (16° , 716 mm).
Ber. C 19.82, H 5.37, N 17.36. Gef. C 20.26, H 5.09, N 16.69.

Die Verbindung ist demnach als eine Anlagerungsverbindung mit der Koordinationszahl 6 für Kobalt aufzufassen.

Die Bildung dieser Verbindung gestattet es, nicht nur Co und Ni nebeneinander nachzuweisen, sondern auch die qualitative Trennung von Ni—Co—Zn schnellstens durchzuführen, indem man zuerst das Ni mit einem großen Überschuß von Dimethylglyoxim ausfällt, filtriert, zum Filtrat $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzufügt und auf das Eintreten einer Blauviolett färbung sowie auf die Abscheidung von ZnS achtet.

Unsere Versuche, die Maskierung von Co-Salzen durch Dimethylglyoxim zu einer quantitativen Trennung Co—Zn zu verwenden, haben bisher noch keine gut brauchbaren Ergebnisse geliefert; es scheint, daß größere Mengen des komplexen Co-Dimethylglyoximsalzes auf alle Fällungsformen des Zinks lösend einwirken, so daß mitunter bis 2% zu niedere Zn-Werte erhalten wurden.

147. F. Arndt: Über eine einfache Halogen-Bestimmungsmethode durch Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Platin-Asbest.

[Aus d. Chem. Insitut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März 1924.)

Unter dieser Überschrift empfehlen K. Dachlauer und Chr. Thomsen im letzten Hefte dieser »Berichte«¹⁾ die Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen, namentlich Benzol-Derivaten, durch Verbrennung der Substanz im Dennstedt-Apparat, mit Absorption des Halogens in sulfithaltiger Lauge und nachfolgender Halogen-Titration nach Volhard. Solche Halogen-Bestimmung durch Verbrennung ist aber bereits von Dennstedt selbst angegeben und daraufhin in die Leitfadensliteratur²⁾ übergegangen. Die Halogen-Absorption geschieht hier durch Silber-Pulver, welches sich in einem auf $400\text{--}500^\circ$ erhitzten Schiffchen von 15—20 cm Länge im Verbrennungsrohre, ca. 6 cm hinter dem erhitzten Kontakt, befindet; die Gewichtszunahme des Schiffchens gibt direkt die Halogen-Menge. Auf Grund umfangreicher Erfahrung kann ich sagen, daß diese Methode an Einfachheit und Genauigkeit wohl nicht zu überbieten ist. Im Gegensatz zu der von Dachlauer und Thomsen vorgeschlagenen Absorption gestattet sie die Halogen-Be-

¹⁾ B. 57, 559 [1924].

²⁾ z. B. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 10. Aufl., S. 122 [1910].

stimmung in einer Verbrennung neben der von C und H, wobei die ganze Arbeit in zwei Wägungen des Silberschiffchens besteht und keine Fehlerquellen einschließt. Ferner hat sie den Vorteil, daß auch bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Halogene wenigstens deren Gesamtmenge unmittelbar gefunden wird, was in vielen Fällen ausreicht; während in diesem Falle die Titration als solche überhaupt keine Schlüsse zuläßt. Der Silber-Verbrauch ist gering und das Silber leicht regenerierbar.

Nach meinen Erfahrungen läßt sich, im Gegensatz zu Dennstedts Angaben, diese Methode auch bei stickstoff-haltigen Stoffen anwenden. Man bringt dann hinter das wie oben untergebrachte Silberschiffchen noch ein gleiches Schiffchen mit Mennige-Bleidioxyd-Gemisch, wie es Dennstedt für die Verbrennung stickstoff-haltiger Stoffe vorschreibt, und man stellt durch ein einseitig untergelegtes Holzstückchen den zur Erhitzung des Schiffchens dienenden Reihenbrenner derart schräg, daß die (voll brennenden) Flammen an dem unter dem Silber befindlichen Ende des Brenners dichter unter dem Rohr stehen als an dem anderen Ende; letzteres endet unter der Mitte des zweiten Schiffchens, so daß in diesem sicher ein Gebiet vorkommt, in dem die zur Absorption etwaiger Stickoxyde vorgeschriebene Temperatur von 320—350° herrscht. Auf diese Weise wurden im hiesigen Institut stets gut stimmende Halogenwerte erhalten.

Der einzige häufigere Fall, in dem diese Absorptionsmethode versagt, sind die schwefel-haltigen Stoffe. In diesen wird bei uns Halogen und Schwefel meist in einer Verbrennung bestimmt, indem im Verbrennungsrohr ein Schiffchen mit reinem calcinierten Natriumcarbonat bei ca. 400—450° vorgelegt wird. Nach der Verbrennung wird dies gelöst, die Lösung halbiert und in der einen Hälfte Halogen, in der anderen Schwefel gravimetrisch bestimmt. Hier wird sich durch Titration (und vielleicht auch Absorption) nach dem Vorschlag von Dachlauer und Thomsen eine Vereinfachung erzielen lassen.

Handelt es sich um schwefel-freie Stoffe mit zwei Halogenen, so werden sich deren Einzelmengen durch Kombination der Dennstedtschen mit der Dachlauer-Thomsenschen Absorptionsmethode bestimmen lassen. Erstere gibt die Gramme Halogen, letztere die Äquivalente Halogen; hieraus lassen sich, wie man leicht sieht, die Einzelwerte berechnen.

148. Gustav Heller: Notiz über Dihydro-chinolin-Basen.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 27. März 1924.)

Zu der von C. Rāth¹⁾ mitgeteilten Synthese von Dihydro-chinolinen ist zu bemerken, daß nach meinem Befunde²⁾ das Dihydro-chinaldin von Doebner zu streichen ist. Die Freundschen Dihydro-chinolin-Basen sind, wie sich bei der Methylverbindung zeigte, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar³⁾; die Pikrate dieser Basen lagern sich leicht um⁴⁾.

¹⁾ B. 57, 550 [1924]. ²⁾ B. 41, 2695 [1908], 44, 2106 [1911].

³⁾ B. 47, 2894, 2900 [1914]; vergl. Meisenheimer und Schulz, B. 56, 1353 [1923].

⁴⁾ B. 51, 437 [1918].