

nicht veränderte. Die Umsetzung gelang auch dann nicht, als dem Reaktionsgemisch das Chlorhydrat des Amins zugefügt wurde¹⁾.

In den untersuchten Säurederivaten der Amine ist darnach nur der Säurerest, nicht aber der Rest des Amins austauschbar.

Endlich suchten wir noch die Reaction zwischen Säureamiden und Aminbasen umzukehren, indem wir Acetanilid mit Salmiak und Hirschhornsalz im Rohr während 6 Stunden auf 140—150° erhitzen; dabei entstand indessen kein Acetamid, sondern bloss etwas Anilin, welches indessen nur durch Verseifung gebildet sein konnte, weil bei sechsständigem Erhitzen von Acetanilid mit Phosphorsalz auf 150°, wobei freie Säure nicht auftritt, überhaupt keine Veränderung des Ersteren beobachtet wurde. Auch der Versuch, die Reaction zur Darstellung arylitler Harnstoffe umzukehren, führte zu keinem Resultat; Acetanilid wurde bei sechsständigem Erhitzen mit Harnstoff auf 150° nicht angegriffen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

531. Hermann Grossmann und Bernhard Schück:
Eine neue empfindliche Nickelreaction.
(Nickel-dicyandiamidin.)

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Es ist seit langem bekannt, dass besonders das Kupfer mit organischen Amidverbindungen gefärbte Salze liefert, die zu den ausgesprochenen Complexverbindungen gehören, wie sich aus ihrer Farbe und anormalen Reaction ergibt. Dazu gehören z. B. die Biuretreaction und die eigenthümlichen Kupferverbindungen des Glykocolls und anderer Amidverbindungen, wie sie in neuerer Zeit besonders von Bruni und Fornara²⁾ beschrieben worden sind. Ebenfalls zu dieser Klasse dürfte das intensiv roth gefärbte Kupfersalz des Dicyandiamidins gehören, das gegen Alkali vollkommen beständig ist.

¹⁾ Vergl. E. Vongerichten und C. Bock, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 249 [1903].

²⁾ Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II 26; Chem. Centralbl. 1904, II, 824, vergl. auch Ley, Zeitschr. für Elektrochem. 1904, 954 und Callegari, Gazz. chim. ital. 36, II, 63 [1906]; s. auch Tschugaeff, diese Berichte 38, 2899 [1905].

Dicyandiamidin entsteht nach den Untersuchungen von Haag¹⁾ beim Erwärmen von Dicyandiamid mit Säuren, wobei die interessante Reaction vor sich geht, dass ein neutraler Körper, wie das Dicyandiamid, durch Aufnahme von Wasser in eine sehr starke Base übergeht. Die Fällung des von Haag entdeckten Kupfersalzes ist so vollständig, dass Bamberger und Seeberger²⁾ seine Bildung zur Bestimmung des Dicyandiamids empfohlen haben. Da Dicyandiamid heute von der Cyanidgesellschaft in Berlin zu ausserordentlich billigem Preise zu erhalten ist (wir selbst erhielten das Präparat in liberalster Weise von der Gesellschaft und sprechen ihr dafür unseren verbindlichsten Dank aus), so lässt sich das intensiv rothe Kupfersalz leicht darstellen. Wir untersuchten den bisher lufttrocken noch nicht analysirten Niederschlag des rothen Kupfersalzes und fanden einen Wassergehalt von 2 Mol. Wasser³⁾. Die Verbindung wird beim Erhitzen hellrosa, beim Erwärmen mit Ammoniak löst sich ein kleiner Theil mit blauer Farbe auf.

0.4485 g Sbst.: 0.1190 g CuO. — 0.9784 g Sbst.: 0.2530 g CuO. —
0.3470 g Sbst.: 0.0415 g H₂O.

$\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 20.92, H₂O 11.84.
Gef. » 20.93, » 11.96.

Zur Darstellung einer Nickelverbindung geht man ganz analog vor. Man erhitzt eine Lösung von Dicyandiamid mit wenigen Tropfen Salzsäure, hält etwa eine Minute lang im Sieden, fügt etwas Nickelsalzlösung hinzu und hierauf Kalilauge. Es fällt dann bei relativ grösseren Mengen sofort, bei kleineren nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag einer dem Kupfersalz in seiner Zusammensetzung entsprechenden Nickelverbindung aus, der sich unter dem Mikroskop als aus sternförmig angeordneten, charakteristischen Nadelchen bestehend erwies. Das beim Erhitzen fleischfarben werdende Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, in Ammoniak praktisch unlöslich, was für seine hervorragende Complexität spricht. Kalilauge zersetzt das Salz auch beim Kochen nicht⁴⁾, Cyankalium dagegen löst es sofort. Die Analyse ergab folgende Werthe:

¹⁾ Haag, Ann. d. Chem. 122, 25 [1862].

²⁾ Diese Berichte 26, 1587 [1893].

³⁾ Da noch unentschieden ist, welches der Wasserstoffatome im Dicyandiamidin durch Metall ersetzbar ist, so ist nur die Bruttozusammensetzung angegeben.

⁴⁾ Die ebenfalls gelben, complexen Nickelverbindungen, die Tschugaeff kürzlich beschrieben hat (diese Berichte 39, 3190 [1906]), sind dagegen sehr zersetzlich.

0.3530 g Sbst.: 0.0855 g NiO. — 0.1965 g Sbst.: 0.0475 g NiO. —
0.4785 g Sbst.: 0.1183 g NiO. — 0.3250 g Sbst.: 0.0390 g H₂O.

Ni(N₄H₅C₂O)₂ + 2H₂O. Ber. Ni 19.63, H₂O 12.04.

Gef. » 19.38, » 12.00.

Um die Empfindlichkeit dieser charakteristischen Nickelreaction zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

1 g Nickelcarbonat wurde in wenig Salzsäure gelöst und auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt (Lösung I). Als Dicyandiamidlösung wurde eine 5-proc. angewandt (Lösung II). Dann wurde mit wechselnden Nickelmengen die wie oben beschriebene Reaction ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengestellt.

I ccm	II ccm	Gesamt- volumen ccm	Bemerkungen
10	10	45	Sofort Gelbfärbung u. hellgelber Niederschlag.
5	10	25	Sofort Gelbfärbung u. hellgelber Niederschlag.
2	5	20	Intensive Gelbfärbung und nach kurzem Aufkochen Niederchlag.
1	5	20	Intensive Gelbfärbung und nach kurzem Aufkochen Niederschlag.

Eine zweite Versuchsreihe enthielt eine Lösung Ia von 1 g Nickelcarbonat in 200 ccm Wasser. Alles übrige unverändert.

I ccm	II ccm	Gesamt- volumen ccm	Bemerkungen
5	10	50	Sofort Gelbfärbung und Niederschlag.
2	10	40	Sofort Niederschlag nach dem Aufkochen.
1	8	40	Die Farbe der Lösung ist heller als vorher, der Niederschlag fällt erst nach einigen Minuten aus.
0.5	5	25	Niederschlag nach einstündigem Stehen.
0.2	5	20	Sehr schwache Gelbfärbung und Niederschlag nach zweitägigem Stehen.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist also bei weitem nicht so beträchtlich, wie die der von Tschugaeff¹⁾ gefundenen Nickelprobe, jedoch besitzt sie den Vortheil, dass das Ausgangsmaterial in beliebig grossen Mengen und zu sehr billigem Preise zu erhalten ist; sie dürfte sich deshalb vielleicht für grössere Laboratorien empfehlen, besonders da Lösungen von Dicyandiamid sehr haltbar sind. Auch bei Gegenwart von Kobalt gelingt der Nachweis ohne Schwierigkeit. Kobalt bildet nämlich keine entsprechende Dicyandiamidinverbindung. Wir haben bei Anwesenheit desselben die

¹⁾ Diese Berichte 38, 2520 [1905].

Nichtfällbarkeit durch Kalilauge in stark ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak mit Vortheil benutzt, wobei wir zuerst durch die Lösung einen Luftstrom leiteten. Sollte sich auf Zusatz von Kalilauge bei nicht vollkommen eingetretener Oxydation zuerst etwas Kobaltkobaltihydroxyd abscheiden, so nehme man auf die Fällung keine Rücksicht, denn im Filtrat krystallisirt das Nickel-dicyandiamidin stets selbst in kleinen Mengen später aus, wie wir bei Anwendung einer Lösung von 2 ccm Kobaltsulfat (100 ccm = 5 g $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) und 0.5 ccm der Nickellösung Ia bei einem Gesamtvolumen von 50 ccm fanden. Auch bei Verwendung von 5 ccm obiger Kobaltlösung, also bei einem Verhältniss von Kobalt zu Nickel wie 60:1, gelang der Nachweis des Nickels ohne Schwierigkeit.

Weitere Versuche über die Verwendung des Dicyandiaminnickels zu einer etwaigen Nickelbestimmung und Trennung des Metalls vom Kobalt möchten wir uns vorbehalten.

Berlin, Chemisches Institut Dr. Lebbin.

532. W. Borsche und G. Gahrtz:

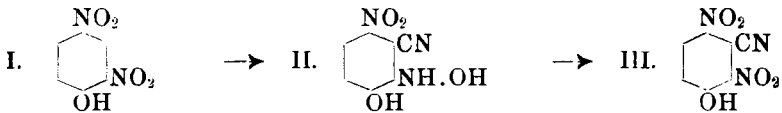
Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren.

IX. Verhalten der aromatischen Purpursäuren bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit¹⁾.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. October 1906.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit verschiedenen jüngeren Fachgenossen in den früheren Mittheilungen »über die Constitution der aromatischen Purpursäuren« gezeigt hat, bilden sich die Kaliumsalze dieser Verbindungen aus Cyankalium und gewissen Polynitrophenolen, indem eine Nitrogruppe zur Hydroxylaminogruppe reducirt und gleichzeitig Benzolwasserstoff durch Cyan ersetzt wird. Könnte man nun in den Purpuraten die Hydroxylamingruppe einigermaassen glatt wieder zur Nitrogruppe oxydiren, so würde die Combination beider Reactionen einen sehr bequemen Weg zur Einführung der Cyangruppe in Polynitrophenole darstellen:



¹⁾ VIII. Mittheilung, diese Berichte 38, 3938 [1905].