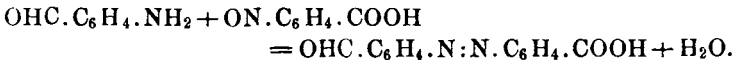
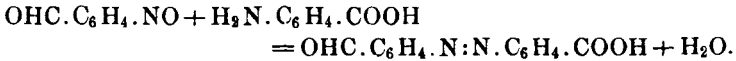


*p*-Benzaldehydazobenzoësäure haben wir durch Condensation sowohl von *p*-Nitrosobenzaldehyd mit *p*-Amidobenzoësäure als auch von *p*-Amidobenzaldehyd mit *p*-Nitrosobenzoësäure<sup>1)</sup> erhalten.



Sie bildet ein röthlich gelbes Pulver, ist unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und schmilzt nicht unter 300°. Die Salze sind beständig und verhalten sich nicht wie Farbstoffe. Der Aethylester bildet rothe Krystalle vom Schmp. 159° (cor.). Wir haben ihn aus *p*-Nitrosobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Amidobenzoësäure einerseits und aus *p*-Amidobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Nitrosobenzoësäure<sup>2)</sup> andererseits erhalten.

Das Umlagerungsproduct des *p*-Azoxybenzaldehyds ist ein brauner Körper, der nicht unter 300° schmilzt und sich in Ammoniak, Natronlauge und heisser Sodalösung mit tiefrother Farbe löst. Es ist ein wahrer Farbstoff und färbt die Haut, Seide und Wolle orange. Aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten ein rother, in Wasser unlöslicher Körper ab. Nach den Angaben wiederholter Analysen haben wir daraus keinen reinen Körper isoliren können.

Die ausführliche Beschreibung der oben erwähnten Verbindungen und ihrer Darstellungsmethoden wird in naher Zukunft in einer amerikanischen Zeitschrift erfolgen.

University Place, Nebraska, U.-S.-A. den 27. Juni 1905.

#### 440. L. Tschugaeff: Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel.

[Aus dem chem. Laboratorium der kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1905.)

Zur Zeit kennt man keine spezifische und zugleich genügend empfindliche Nickel-Reaction. Namentlich sind keine brauchbaren Mittel vorhanden, um Spuren von Nickel in Gegenwart von grösseren Mengen Kobalt zu erkennen.

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 32, 389 [1904].

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 32, 399 [1904].

Als die empfindlichste Probe auf Nickel darf wohl die durch Alkalithiocarbonate hervorgebrachte Braunfärbung betrachtet werden. Indessen wird auch diese Reaction durch Gegenwart von Kobalt erheblich beeinträchtigt. Die übrigen Nickel-Reactionen leisten noch viel weniger.

Gelegentlich meiner Studien über complexe Verbindungen der  $\alpha$ -Dioxime<sup>1)</sup> habe ich die Beobachtung gemacht, dass in dem  $\alpha$ -Dimethylglyoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N.OH}) \cdot \text{C}(:\text{N.OH}) \cdot \text{CH}_3$ , ein ausserordentlich empfindliches und charakteristisches Reagens auf Nickel vorliegt.

Die Reaction wird so ausgeführt, dass man die betreffende Lösung zunächst von überschüssiger Säure durch Alkalizusatz befreit (noch zweckmässiger mit überschüssigem Ammoniak oder mit Natriumacetatlösung versetzt), alsdann etwas gepulvertes Dioxim<sup>2)</sup> hineingeschüttet und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so entsteht sofort ein schön scharlachrother Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{NiD} \cdot \text{DH}_2$  ( $\text{DH}_2 = \text{Dioxim}$ ).

Bei sehr kleinen Nickelmengen erhält man zunächst nur eine gelbstichige Lösung, welche indessen beim Erkalten nach wenigen Minuten die rothe Verbindung ausscheidet. Durch diese letztere wird dann das sich ebenfalls ausscheidende überschüssige Dioxim deutlich rosa gefärbt.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross. Man erhält noch ganz deutliche, positiv ausfallende Resultate mit Lösungen, welche nur 1 Th. Nickel in 400000 Th. Wasser enthalten<sup>3)</sup>. Die Reaction wird auch durch etwa die 10-fache Kobaltmenge nicht im mindesten beeinträchtigt. Da indessen die Kobaltsalze mit dem Dimethylglyoxim ebenfalls reagiren und zwar unter Bildung von braun gefärbten Verbindungen, so ist es zweckmässiger, namentlich falls grössere Kobaltmengen vorhanden sind, das Verfahren folgendermaassen abzuändern.

Die zu untersuchende Lösung wird mit einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt und mehrmals umgeschüttelt. Die etwa vorhandenen Kobaltsalze werden hierbei zu complexen Kobaltiaken oxydirt. Sodann fügt man überschüssiges Dioxim hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden.

<sup>1)</sup> Einige Centigramme genügen in der Regel vollkommen.

<sup>2)</sup> Diese Verbindungen, über welche ich bereits in der Februarsitzung (1905) der Russischen physik.-chem. Gesellschaft Mittheilung gemacht habe, werden bald in einer ausführlichen Abhandlung publicirt werden.

<sup>3)</sup> Dadurch ist aber noch keineswegs die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction erreicht.

Bei grösseren Nickelmengen (wenn man z. B. käufliche Kobaltsalze untersucht), erkennt man die auftretende Reaction sofort an dem scharlachrothen Schaum, welcher an den Wänden des Reagensglases emporsteigt. Im allgemeinen erweist es sich aber als nothwendig, die erkaltende Flüssigkeit zu filtriren (resp. abzusaugen) und den Rückstand mit etwas Wasser nachzuwaschen. Bei Gegenwart von Nickel erscheint er rosa, bei Abwesenheit rein farblos <sup>1)</sup>.

Auf solche Weise kann man 0.1 mg Nickel in Gegenwart von 500 mg (also der 5000-fachen Menge) Kobalt noch ganz deutlich erkennen <sup>2)</sup>.

Zum Schluss sei mir die Bemerkung gestattet, dass die in dieser Mittheilung kurz beschriebene Reaction wegen ihrer Einfachheit und grossen Empfindlichkeit wohl verdient, in die analytische Praxis eingeführt zu werden.

<sup>1)</sup> Zur Controlle kann man noch den getrockneten Niederschlag in einer kochenden Mischung von Chloroform und Alkohol auflösen und die beim Verdunsten sich abscheidenden, charakteristischen, rothgefärbten Nadelchen der complexen Verbindung durch mikroskopische Untersuchung identificiren.

<sup>2)</sup> Darstellung von Dimethyl-glyoxim. 100 g Methylacetessigester (von Kahlbaum) werden zu einer kalten Auflösung von 60 g Natronlauge in 1500 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze einige Male kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Man giebt alsdann 50 g  $\text{NaNO}_2$ , sowie etwas Methylorange bis zur deutlichen Gelbfärbung hinzu und versetzt in kleinen Portionen unter fleissigem Rühren und Eiskühlung mit 20-proc. Schwefelsäure, bis die Farbe in rosa-roth umschlägt. Dann lässt man noch 2—3 Stunden in Eiswasser stehen und schüttelt etwa 5 Mal mit Aether aus. Aus den vereinigten Auszügen wird der Aether abgetrieben und der Rückstand mit einer Auflösung von 80 g technischem Hydroxylaminchlorhydrat und 35 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser zusammengebracht. Nach 2—3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade (in geräumigen Kolben) lässt man erkalten, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und lässt an der Luft trocknen. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. von dem Gewicht des angewandten Methylacetessigesters. Auf meinen Wunsch ist Dimethylglyoxim auch von der Firma Kahlbaum in den Handel gebracht worden.