

Jodwasserstoff und rother Phosphor verwandeln bei $160-180^{\circ}$ das Keton fast quantitativ in Dibenzoldiphenyl, $C_{12}H_8(CH_2C_6H_5)_2$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet aus Alkohol krystallisirt weisse, glänzende Blättchen, die bei 113° schmelzen.

Um die Stellung der in das Diphenyl eingetretenen Benzoylgruppen zu bestimmen, habe ich versucht, obiges Keton in der Art zu spalten, dass eine vom Diphenyl sich herleitende Säure entsteht. Durch Erhitzen des Ketons mit Natronkalk auf 350° wird in der That eine in Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche in Wasser schwer und in Alkohol leicht löslich ist. Sie schmilzt bei 212° . Ihre Zusammensetzung ist noch zu ermitteln.

Schwieriger wie das besprochene Bibenzoldiphenyl sind die in Alkohol leicht löslichen Theile zu reinigen. Sie scheinen aus mehreren Verbindungen zu bestehen.

Durch wiederholtes Krystallisiren erhielt ich einen bei 106° schmelzenden Körper, der bei der Analyse Zahlen gab, welche einem Benzoldiphenyl $C_{12}H_8 \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsprechen. Dieses Keton ist in heissem Alkohol wie in Aether und Benzol sehr leicht löslich.

Genf, Universitätslaboratorium.

391. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

VII. Mittheilung.

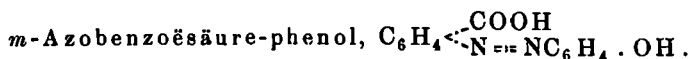
(Eingegangen am 27. August.)

Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und anderer aromatischen Diazosäuren mit Phenolen.

Die in dem vorliegenden Aufsätze erwähnten Verbindungen schliessen sich an diejenigen an, welche ich durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Phenole erhalten und bereits vor drei Jahren beschrieben habe, und sie sind von mir auch zugleich mit diesen oder bald nachher dargestellt worden. Es sind ebenfalls sämmtlich Farbstoffe, von denen namentlich die Azoanissäure- β -naphtholmonosulfosäure und Azoanissäure- β -naphthol- α -disulfosäure besonders schön sind, weshalb ich dieselbe schon im Herbste 1878 der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu einer praktischen Verwendung empfohlen habe. Es lag ursprünglich in meiner Absicht, dass alle zu dieser Gruppe gehörenden, von mir untersuchten Körper erst in einer grösseren Abhandlung über die aromatischen Diazosäuren, welche hoffentlich bald erscheinen kann, Erwähnung finden sollten, allein da

¹⁾ Diese Berichte XI, 2191.

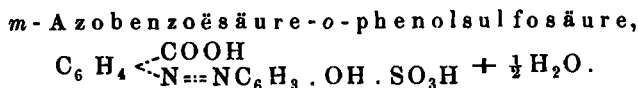
ich in Erfahrung gebracht habe, dass die Firma „Farbwerke, vormalig Meister, Lucius und Brüning“, um die Erlangung eines Reichspatents nachgesucht hat, welches einige der von mir schon vor so langer Zeit erhaltenen Verbindungen umfasst¹⁾, so sehe ich mich veranlasst, meinem ursprünglichen Vorsatze untreu zu werden und schon jetzt die nachfolgenden Notizen zu veröffentlichen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Körper mit zahlreichen analytischen Belegen werde ich später an einem anderen Orte geben.



Diese Säure wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge nach und nach eine dem angewandten Phenol äquivalente Menge salpetersaure oder salzsaure *m*-Diazobenzoëssäure einträgt und nach einigem Stehen die stark gelbgefärbte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Die abgeschiedene neue Säure wird darauf von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist mit Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. So gewonnen bildet sie röthlich gefärbte Nadelchen oder kleine Blättchen, die sich schon in der Kälte sehr leicht in starkem Alkohol und Aether lösen, aber selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 220°, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden; erhitzt man stärker, so tritt vollständige Verkohlung ein. Sie hat einen bitteren Geschmack.



Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder in bündel- oder fächerförmig vereinigten, feinen, hellgelben Nadeln ausscheidet. Von heissem Alkohol wird es viel leichter aufgenommen als von Wasser.



Diese Säure bildet sich beim Eintragen von salpetersaurer *m*-Diazobenzoëssäure in eine alkalische Lösung von Orthophenolsulfosäure. Versetzt man nach einiger Zeit die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich zunächst ihr saures Kaliumsalz in hellgelben Krystallen ab. Dieses wird durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf in möglichst con-

¹⁾ Es ist mir bis jetzt nur der Titel dieser Patentanmeldung bekannt geworden, welcher lautet: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β -Naphthols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren. D. P. A. vom 4. April 1881.

centrirter, heisser, wässriger Lösung mit viel überschüssiger Salzsäure vermischt, wodurch die neue Säure nahezu vollständig abgeschieden wird. Sollte sie noch Spuren von Kali enthalten, so entfernt man dieses durch abermaliges Auflösen der Säure in kochendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. So dargestellt, bildet sie braunrothe, krystallinische Körner, wogegen sie aus kalter, wässriger Lösung durch Salzsäure als gelbe, schleimige Masse abgeschieden wird, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als aus haarfeinen Nadelchen bestehend erweist. Die neue Säure ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger leicht aber in Aether. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv \text{NC}_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3Ka + H_2O$.

Seine Darstellung wurde bereits angegeben. Es krystallisirt in gelben, vierseitigen Blättchen, oder in Nadeln, welche ziemlich leicht in kochendem Wasser und schwer in kaltem löslich sind.

Saures Baryumsalz, $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv \text{NC}_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3ba)_2$.

Bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung des vorigen Salzes scheidet es sich entweder in hellgelben kleinen Nadeln oder Blättchen, oder auch in krystallinischen Körnern aus. Es enthält kein Krystallwasser.

Neutrales Baryumsalz,

$C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{COOba} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv \text{NC}_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3ba + H_2O$.

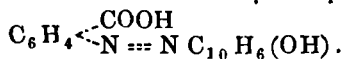
Wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

m-Azobenzoësäureresorcin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv \text{NC}_6H_3(OH)_2$.

Aus der sehr verdünnten wässrigen Lösung ihres Kalisalzes wird diese Säure in braunrothen, violettglänzenden Nadeln abgeschieden. Aus kochendem Alkohol dagegen, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in braungelben, schmalen Blättchen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter schwacher Verpuffung.

Sowohl diese Säure, als auch die beiden zuvor beschriebenen färben Wolle und Seide gelb.

m-Azobenzoesäure- β -Naphtol,



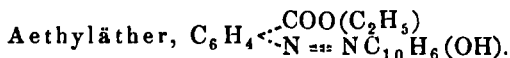
Sie bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoesäure auf eine alkalische Lösung von β -Naphtol. Nachdem man die tiefgelbroth gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird sie mit sehr viel Wasser verdünnt und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine sofortige vollständige Abscheidung der neuen Säure bewirkt wird. Man trennt sie nun von der Mutterlauge und reinigt sie dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Sie bildet rothgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen, die von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden, dagegen schwer löslich sind in kaltem Alkohol und Aether und ganz unlöslich selbst in kochendem Wasser. Bei 235° schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel, welches beim stärkeren Erhitzen verkohlt, unter Bildung einer kleinen Menge einer flüchtigen, zähen, braunen Masse. Sie schmeckt schwach bitter. Von Schwefelsäure wird sie zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettroth erscheinenden Flüssigkeit gelöst, aber durch Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder ausgefällt.



Namentlich in heissem Wasser sehr leicht lösliche, kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen.



Beim Vermischen einer sehr verdünnten heissen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum erhält man es als einen feurig scharlachrothen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag.



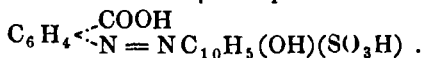
Derselbe fällt sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkalische Lösung von β -Naphtol mit salpetersaurem Meta-Diazobenzoesäureäthyläther vermischt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er leicht löslich ist, und woraus er sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheidet, entweder in gelbrothen Nadeln, oder beim langsamen Krystallisiren in langen, schmalen, meist sechsseitigen Blättchen, die einen goldgrünen Flächenschimmer zeigen. Er ist leicht löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°. In sehr kleinen Quan-

titäten und bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt er sich, ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen.



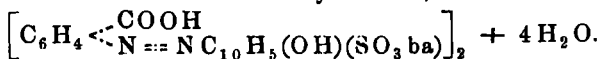
Es wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzamid $[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2(\text{CONH}_2), \text{NHO}_3]$ auf eine alkalische Lösung von β -Naphthol erhalten. Es ist selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Beim Erkalten erstarrt die kochend gesättigte alkoholische Lösung zu einem aus verschlungenen, haarfeinen, tief orange gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbrei. In Wasser ist es ganz unlöslich und auch sehr wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Kochende wässrige Kalilauge löst es allmählig unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Azobenzoësäure- β -Naphthol.

m-Azobenzoësäure- β -naphtholsulfosäure,



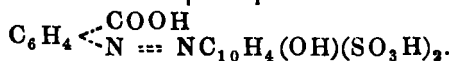
Zur Darstellung dieser Säure wird salpetersaure Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β -Naphtholsulfosäure eingetragen und hernach die tief rothgelbe Flüssigkeit heiss mit viel starker Salzsäure vermischt, durch welche sie, namentlich beim Erkalten, nahezu vollständig ausgefällt wird. Man reinigt sie, indem man sie auf einem Filter sammelt, mehrmals mit verdünnter Salzsäure wäscht, darauf in möglichst wenig heissem Wasser löst und dann durch Salzsäure wieder ausscheidet. Sie krystallisirt in dunkelrothbraunen, schwach grün glänzenden Nadeln oder Blättchen. Obwohl dieselbe in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heissem leicht löslich ist, so krystallisirt sie dennoch beim Erkalten der kochend gesättigten wässrigen Lösung nicht wieder aus, sondern es geschieht dieses erst beim allmählichen freiwilligen Verdampfen der letzteren. Sie ist ganz unlöslich in Aether und wird auch selbst von kochendem Alkohol nur sehr wenig aufgenommen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon schön orange gefärbt.

Saures Baryumsalz,



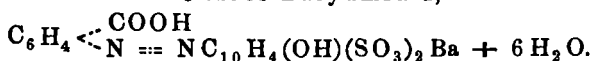
Rothgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die heisse, mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

m-Azobenzoëssäure- β -naphtol- α -disulfosäure,



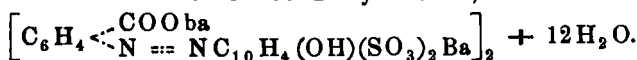
Um diese Säure im freien Zustande zu erhalten, ist es nöthig, folgenderweise zu verfahren. Eine wässrige Lösung des Kalium- oder Natronsalzes der β -Naphtol- α -disulfosäure¹⁾ wird mit etwas Ammoniak vermischt, darauf die nöthige Menge salpetersaurer Diazobenzoëssäure zugesetzt, nach einiger Zeit die tief rothgelbe Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark angesäuert, und dann kochend heiss Chlorbaryum zugefügt, wodurch die Ausscheidung eines voluminösen, rothen Niederschlages bewirkt wird. Der letztere, aus dem sauren Baryumsalze der darzustellenden Säure bestehend, wird nun sofort auf einem Filter gesammelt und dann so lange mit Wasser gewaschen, bis er vollständig von der Mutterlauge befreit ist, worauf man ihn in Wasser vertheilt und mit einer zur Sättigung des darin enthaltenen Baryums genau hinreichenden Menge Schwefelsäure digerirt. Verdampft man hernach die von dem entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, so hinterbleibt die neue Säure als eine gelbrothe, nur wenig krystallinische Masse. Dieselbe ist sowohl in kaltem Wasser, als auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken wieder ausgefällt. Versetzt man ihre heisse alkoholische Lösung dagegen mit hinreichend viel starker Salzsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten in gelbrothen, mikroskopischen Nadelchen aus, welche sich beim Trocknen im Luftbade braun färben. In höherer Temperatur verkohlt sie unter sehr starkem Aufblähen und Entbindung von schwefliger Säure. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Sie färbt Wolle und Seide schön orange-scharlach.

Saures Baryumsalz,



Wie oben erwähnt dargestellt, erhält man es als einen rothen, amorphen, voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft körnig krystallinisch wird.

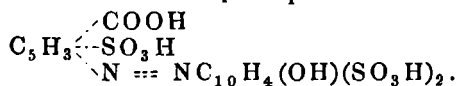
Neutrales Baryumsalz,



Es scheidet sich in kleinen, rothen, aus mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzten Körnchen ab, wenn man eine sehr verdünnte, heisse, ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

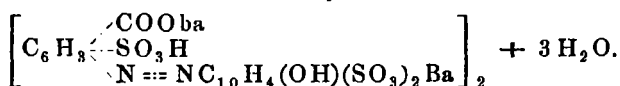
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1957.

m-Azosulfobenzoësäure- β -naphtol- α -disulfosäure,



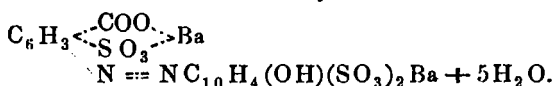
Diese vierbasische Säure wurde durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure¹⁾ auf β -Naphtol- α -disulfosäure, und zwar in ähnlicher Weise wie die zuvor beschriebene Säure dargestellt. Aus ihrer concentrirten heissen wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure in stark glänzenden, gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen abgeschieden. In Wasser und Alkohol ist sie schon in der Kälte äusserst leicht löslich, jedoch ist sie an der Luft nicht zerfliesslich. Aether nimmt sie nicht auf.

Saures Baryumsalz,



Fügt man zu einer mit Salzsäure versetzten, nicht allzu sehr verdünnten, wässrigen Lösung der Säure Chlorbaryum, so scheidet sich dieses Salz als eine schleimige Masse ab, welche sich jedoch, mit der Mutterlauge zum Kochen erhitzt, rasch in gelbe, in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln verwandelt.

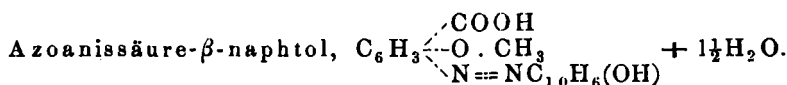
Neutrales Baryumsalz,



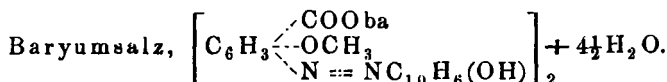
In Wasser nahezu ganz unlöslicher, körnig krystallinischer, rother Niederschlag, welcher sich ausscheidet, wenn zu einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Säure Chlorbaryum gefügt wird.

Die zunächst zu erwähnenden Säuren werden durch Einwirkung von salpetersaurer Diazoanissäure auf β -Naphtol, bezw. dessen Sulfosäuren erhalten, und zwar verfährt man bei deren Darstellung genau ebenso wie bei derjenigen der bezüglichen, zuvor beschriebenen Azobenzoësäure-naphtolabkömmlinge. Ich beschränke mich aus diesem Grunde darauf nur deren physikalische Eigenschaften etwas eingehender anzuführen.

¹⁾ Aus der von mir beschriebenen (Journ. prakt. Ch., Neue Folge V, 245) schwerlöslichen Amidosulfobenzoësäure dargestellt.

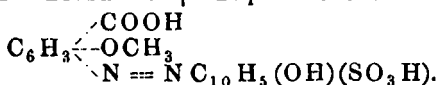


Durch Zusatz von Salzsäure zur sehr verdünnten heissen wässrigen Lösung ihres Kaliumsalzes scheidet sich diese Säure als anscheinend amorphe, voluminöse, hochrothe Masse aus, welche beim Trocknen zu harten Klumpen zusammenschrumpft. Sie ist auch selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nadelchen oder Blättchen. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie ebenfalls nur sehr wenig auf. Sie schmilzt beim Erhitzen, erleidet dabei aber, unter Bildung eines rothen Rauchs, zu gleicher Zeit eine Zersetzung. In Schwefelsäure löst sie sich mit tief bluthrother Farbe. Sie ist fast ganz geschmacklos.

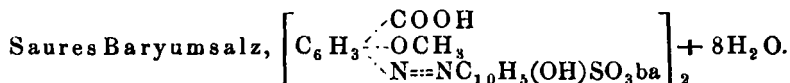


Rother Niederschlag, aus kleinen Körnchen bestehend, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Nadelchen zusammengesetzt sind.

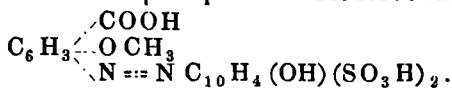
Azoanissäure- β -naphtolsulfosäure,



Diese Säure wird durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer concentrirten heissen wässrigen Lösung in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen abgeschieden, wogegen sie aus heisser alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Nadelchen von schwarzbrauner Farbe ausgefällt wird, welche, namentlich beim Zerreiben, einen schön grünen Metallglanz zeigen. Wahrscheinlich ist diese verschiedene Färbung durch eine Verschiedenheit im Krystallwassergehalt bedingt. In salzsäurefreiem Wasser ist diese neue Säure schon in der Kälte leicht mit scharlachrother Farbe löslich, etwas schwerer wird sie von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen. Sie schmeckt schwach sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon sehr schön scharlachroth gefärbt.

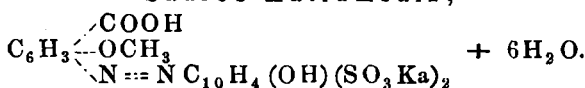


Es scheidet sich in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen ab, wenn eine mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird. Beim Erhitzen im Luftbade auf etwa 130° färbt es sich unter Verlust seines Krystallwassergehaltes stark dunkelbraun.

Azoanissäure- β -naphthol- α -disulfosäure,

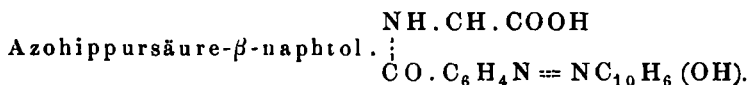
Diese Säure ist der vorhergehenden sehr ähnlich. Sie krystallisirt wie diese in sehr kleinen Nadelchen, welche entweder braunroth, oder fast ganz schwarz gefärbt sind, beim Zerreiben metallisch grün werden und durch Befeuchten mit etwas Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Von der Monosulfosäure unterscheidet sie sich durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und namentlich auch dadurch, dass das beim Färben damit erzeugte Scharlach röther ist und einen etwas bläulichen Stich besitzt. In Aether ist diese Säure ebenfalls ganz unlöslich. Sie schmeckt ähnlich wie die vorige, aber stärker sauer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter starkem Aufblähen und Entwicklung von schwefliger Säure. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält sie noch 3 Moleküle Krystallwasser.

Saures Kaliumsalz,



Es wurde durch Auflösen der freien Säure in kohlensaurem Kalium unter Zusatz von Essigsäure dargestellt. Es krystallisirt in dunkelrothen, körnigen Krystallen, welche leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Aehnlich constituirte Säuren, wie die drei zuletzt beschriebenen, habe ich durch Einwirkung von Diazoäthylsalicylsäure¹⁾ auf β -Naphthol und dessen Sulfosäuren erhalten. Dieselben sind ebenfalls sehr schön scharlachroth färbende Farbstoffe, für welche und für die entsprechenden Methylverbindungen, wenn ich mich nicht täusche, eine technische Verwendung in Aussicht steht. Näher untersucht habe ich sie nicht.

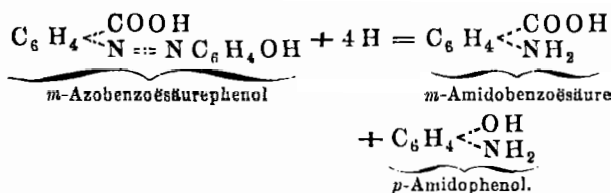


Diese Säure krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in rothgelben Nadeln. In Wasser und Aether ist sie nahezu ganz unlöslich. Sie schmeckt schwach bitter. Zum Schmelzen erhitzt, zersetzt sie sich.

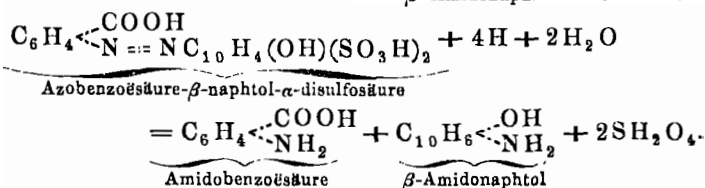
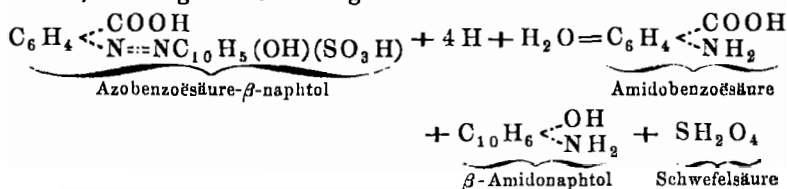
Ich möchte noch einige Worte über das Verhalten der beschriebenen Doppelsäuren gegen Reduktionsmittel anführen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erleiden alle diejenigen, welche die Sulfo-

¹⁾ Aus der Aethylnitrosalicylsäure von Schröder und Prinzhorn dargestellt (Ann. chem. Pharm. 150, 5).

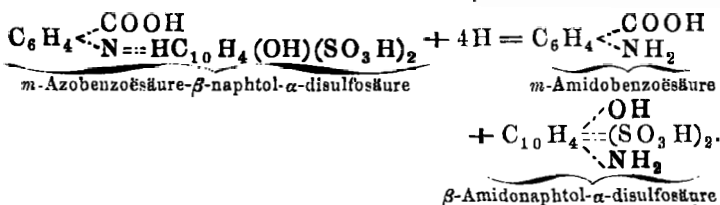
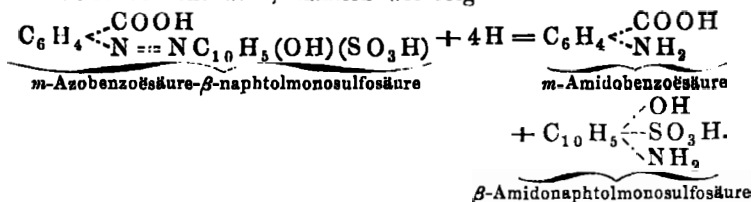
gruppe nicht enthalten, die gewöhnliche Spaltung, beispielsweise wie folgt:



In ganz übereinstimmender Weise wird auch die *m*-Azobenzoësäure-*o*-phenolsulfosäure durch Zinn und Salzsäure umgewandelt, nicht aber diejenigen Sulfosäuren, bei denen die Sulfogruppe sich in der Naphtolgruppe befindet, indem bei diesen zu gleicher Zeit auch noch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Schwefelsäure eintritt, wie folgende Gleichungen versinnlichen:



Will man diese Abtrennung des Sulfoxyradicals verhüten, so ist es nöthig, dass man sich zur Reduktion dieser Säuren des wässrigen Schwefelammoniums bedient, durch welches eine Umsetzung in normaler Weise bewirkt wird, nämlich wie folgt:



Die bei diesen letzteren Reaktionen neben Amidobenzoësäure sich bildenden β -Amidomononaphtholsulfosäure und β -Amidonaphtol- α -disulfosäure sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Die erstere krystallisirt in grauweißen Nadeln oder Prismen, welche sowohl in kochendem Wasser als auch in heisser Salzsäure schwer löslich sind, noch weniger leicht von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen werden. Ihre Lösungen in Alkalien färben sich rasch braun.

Die β -Amidonaphtol- α -disulfosäure krystallisirt in schmutzigweißen, kleinen, schmalen Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und ziemlich leicht in verdünntem Weingeist, aus welchem sie durch Aether wieder ausgefällt wird. Ihre alkalischen Lösungen zersetzen sich wie diejenigen der vorigen Säure, jedoch langsamer, unter Braunfärbung. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen in einem Probirröhrchen liefert sie ein wenig eines krystallinischen Sublimats, während der grösste Theil unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt. Lufttrocken enthält sie noch 3 Moleküle Krystallwasser, welches bei 150° leicht abgegeben wird.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und deren Beziehung zum Molekulargewicht von M. A. von Reis (*Ann. Phys. Chem.* Neue Folge 13, 447). Verfasser hat für einige 70 organische, flüssige Verbindungen, die ihm von Brühl's Arbeit über Lichtbrechung (*diese Berichte* XII, 2135, XIII, 1119 und 1520) zur Verfügung standen, die spezifische Wärme für Temperaturen von 20° bis etliche Grade über den Siedepunkt bestimmt. Das reiche Material wird in verschiedener Weise gruppirt um Andeutungen von Gesetzmässigkeiten hervortreten zu lassen zwischen der Molekularwärme und der Zusammensetzung. Allgemeinere theo-