

säuren. Hr. v. Perger knüpft an diese Resultate eingehende theoretische Betrachtungen über die Bildung von Farbstoffen aus Anthrachinon.

Die HH. R. Schmitt und O. Mittenzwey haben gefunden, dass Mercaptan auf Diazverbindungen erst bei hoher Temperatur einwirkt (bei 170°) und dass hierbei unter Ersetzung des Stickstoffs durch Wasserstoff Aethyldisulfid entsteht. Es werden demnach die beiden H von zwei Mol. Mercaptan geliefert.

Hr. R. Schmitt hat bekanntlich früher die Beobachtung gemacht, dass Chlorkalk salzsaures Paramidophenol in quantitativer Weise in Dichlorazophenol umwandeln. Es ist ihm jetzt gelungen, auch das Anilin durch Chlorkalk in Azobenzol überzuführen. Das Anilin muss wegen der Heftigkeit der Reaction mit 4 Vol. Chloroform verdünnt sein. Man reibt zweckmässig den Chlorkalk (2 Atome wirksames Cl auf ein Anilin enthaltend) mit der Hälfte des Chloroforms zusammen und setzt das mit der anderen Hälfte Chloroform vermischte Anilin zu. Durch die Reactionswärme destillirt das Chloroform fast vollständig ab und wenn nicht mehr als 100 ccm Anilin auf einmal in Arbeit genommen werden, in durchaus nicht stürmischer Weise. Das Azobenzol kann man dann aus dem Rückstande abdestilliren. In gleicher Weise kann man Toluidin in Azotoluol überführen.

Die HH. R. Schmitt und R. Möhlau theilen schliesslich mit, dass Paranitrophenetol in weingeistiger Lösung durch Natriumamalgam in Parazophenetol übergeführt wird, dass dagegen Orthonitrophenetol durch dasselbe Mittel in Azoxy- und Azophenetol verwandelt wird. Durch Schwefelammonium wird das Orthoazophenetol (nicht aber das Parazophenetol) leicht zu der Hydrazoverbindung reducirt, welche durch Salzsäure in das Diamidodiphenetol sich verwandelt.

#### 507. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 10./22. October 1878.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 5./17. October 1878.

Hr. Latschinoff theilt für Hrn. W. Walitzky über einige Derivate des Gehirncholesterins mit. Während siedendes Anilin auf Cholesterinchlorid nicht einwirkt, entsteht beim Erhitzen dieser Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren während 6—12 Stunden auf 180° Cholesterilanilin ( $C_{25}H_{41} \cdot C_6H_5NH$ ). Diese Base wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt, schmilzt bei 187° und löst sich nicht besonders leicht in Aether und siedendem Alkohol, besser in kochendem Xylol und am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, aus dem sie, bei langsamer Verdunstung der Lösung, in

grossen, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt. Die schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze sind krystallinisch. Das schwefelsaure Salz bräunt sich bei  $160^{\circ}$  und schmilzt, sich zersetzend, bei höherer Temperatur; das salzsaure Salz schmilzt über  $210^{\circ}$ , wobei der obere Theil verkohlt; das salpetersaure Salz bräunt und zersetzt sich, zum Theil mit Explosion, bei  $145^{\circ}$ . — Das Cholesteriltoluidin wurde durch Erhitzen des Cholesterinchlorids mit krystallisirtem Toluidin (Schmelzpt.  $45^{\circ}$ ) gleichfalls in zugeschmolzenen Röhren während einiger Stunden auf  $150\text{--}180^{\circ}$  dargestellt. Es schmilzt bei  $172^{\circ}$ , wird von siedendem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gelöst und krystallisirt bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung in schönen, rechtwinkligen Tafeln. Weingeist fällt aus der ätherischen Lösung kleine, viereckige Blättchen aus. Cholesteriltoluidin ist eine schwache Base und wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. Das salpetersaure Salz ist bei weitem beständiger, als das schwefelsaure und salzsaure. Die beiden letzten Salze werden durch siedendes Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Cholesteriltoluidin und theoretischer Menge Säure zersetzt. Deshalb misslingt die Darstellung der Salze durch Einwirkung wasserhaltiger Säuren auf die Base und entsteht beim Erhitzen des Cholesterinchlorids mit Toluidin nicht das chlorwasserstoffsäure Cholesteriltoluidin, sondern die freie Base.  $\alpha$ -Naphthylamin (Schmelzpt.  $50^{\circ}$ ) bildet beim Erhitzen mit Cholesterinchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf  $150\text{--}180^{\circ}$  eine krystallinische Verbindung, welche bei  $202^{\circ}$  schmilzt, kein Chlor enthält und in Aether, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol weniger löslich ist, als die beiden anderen Basen. Durch Mineralsäuren wird sie gleichfalls aus der ätherischen Lösung gefällt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. —

Hr. W. Rudneff theilt über folgende Eigenschaften des Trimethylcarbinamins mit. Nur die einbasischen Säuren liefern mit diesem Amin beständige Salze; die neutralen Salze zweibasischer Säuren verlieren hingegen zum Theil das Amin beim Eindampfen der wässrigen Lösungen, so wird z. B. beim Einengen der Lösung des schwefelsauren Salzes eine Mischung des neutralen Salzes mit dem sauren erhalten; diese neutralen Salze werden durch Wasser zum Theil schon in der Kälte zersetzt. Tertiäres Butyljodür verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur direct mit dem Amin unter Bildung des Salzes  $(C_4H_9)_2HN.HJ$ . Dieses Salz giebt beim Destilliren mit einer concentrirten Kalilösung nicht Dibutylamin, sondern Monobutylamin  $[C(CH_3)_3NH_2]:(C_4H_9)_2HN.HJ + KHO = C_4H_9NH_2 + KJ + C_4H_8 + H_2O$ . Hr. Rudneff untersucht auch Dimethyläthylcarbinamin  $(CH_3)_2(C_2H_5)C.NH_2$ . Dasselbe wurde als ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Dimethyläthyllessigsäure erhalten und

erwies sich identisch mit Wurtz's Isoamyl. Die Untersuchung der beiden Amine und ihrer Derivate wird fortgesetzt. —

Die HH. A. und P. Saytzeff haben durch Einwirkung einer Mischung von Jodallyl mit Butyron auf granulirtes Zink Dipropylallylcarbinol dargestellt. Der neue Alkohol siedet bei  $192^{\circ}$  (769 mm bei  $0^{\circ}$ ), addirt zwei Atome Brom, ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber unlöslich und hat bei  $0^{\circ}$  das spec. Gewicht 0.8602, bei  $24^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $0^{\circ}$ , 0.8427 und den Ausdehnungscoefficienten 0.00086. Der Essigäther dieses Alkohols siedet bei  $210^{\circ}$  (751 mm bei  $0^{\circ}$ ); sein spec. Gewicht ist bei  $0^{\circ} = 0.8903$ , bei  $21^{\circ}$  (auf Wasser bei  $0^{\circ}$  bezogen)  $= 0.8733$  und sein Ausdehnungscoefficient  $= 0.00092$ . Bei der Oxydation des Alkohols mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  wurde Butyron, Propion- und Buttersäure, neben einer nichtflüchtigen, vorläufig nicht näher untersuchten Säure, erhalten. —

Die HH. Beilstein und A. Kurbatoff theilen mit, dass bei Reduction des  $C_6H_3Cl(NO_2)_2$  (Schmelzp.  $50^{\circ}$ ) durch Zinkchlorid, nicht  $C_6H_3ClNH_2 \cdot NO_2$ , wie Jungfleisch angegeben, sondern Chlorphenyldiamin, welches bei  $86^{\circ}$  schmilzt, entsteht. —

Hr. Golubeff hat gefunden, dass bei Einwirkung rauchender Salpetersäure (1.475) auf abgekühltes Desoxybenzoin zwei Nitroverbindungen gebildet werden. Die eine ( $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ ) ist krystallinisch, unlöslich in Aether und schmilzt bei  $140-142^{\circ}$ ; die andere wird als Harz erhalten, löst sich in Aether, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung, schmilzt gegen  $120^{\circ}$  und hat allem Anscheine nach die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ . Mononitrodesoxybenzoin wird durch Sn und HCl zu Amidodesoxybenzoin ( $C_{14}H_{11}(NH_2)O$ ), welches bei  $95-96^{\circ}$  schmilzt und scheinbar mit dem aus Nitrobenzyl darstellbaren identisch ist, reducirt. Dinitrodesoxybenzoin liefert gleichfalls eine krystallinische Base. —

Hr. A. Butlerow verliert eine Abhandlung der HH. F. Flawitzky und P. Kriloff über „Isopropylacetylen“. Dem aus dieser Abhandlung schon früher Mitgetheilten (diese Berichte X, 1102 und 2240) ist noch Folgendes beizufügen. Isopropylacetylen siedet bei  $28-29^{\circ}$  (751 mm) und hat bei  $0^{\circ}$  das spec. Gewicht 0.6854. Bezüglich einiger Eigenschaften der Silberverbindung haben die Autoren Beobachtungen gemacht, welche denjenigen des Hrn. Eltekoff (diese Berichte X, 707) widersprechen. Letzterer hat nämlich angegeben,  $C_5H_7Ag$  sei leichter als Wasser und schwimme auf der Oberfläche desselben. Nun haben sie aber bei öfters wiederholten Darstellungen der in Rede stehenden Verbindung immer wahrgenommen, dass der grösste Theil derselben in der ammoniakalischen Silberlösung, welche selbstverständlich specifisch schwerer als Wasser ist, untersinkt. Die Verbindung ist in der genannten Lösung löslich und scheidet sich

beim Verdünnen derselben mit Wasser aus; auch vom absoluten Alkohol wird sie aufgenommen; Aether fällt sie zwar aus der alkoholischen Lösung, aber nicht vollkommen, da bei langsamer Verdunstung der ätherhaltigen, alkoholischen Lösung kleine, prismatische Krystalle anschliessen. Die Krystalle werden vom Wasser, selbst nach langem Liegen unter demselben, nicht benetzt; ebenso verhält sich zum Wasser auch das amorphe, pulverförmige  $C_5H_7Ag$ . In dieser schweren Benetzbarkeit liegt, nach der Ansicht der Autoren, der Grund, weshalb ein Theil der Silberverbindung auf der Oberfläche der Lösung schwimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist also dieselbe, wie diejenige, welche z. B. das Untersinken einer stählernen Nadel unter gewissen Bedingungen verhindern kann. —

Als dann wäre noch anzuführen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isopropylacetylen ausser Methylisopropylketon (diese Berichte X, 2240) noch Produkte entstehen, welche keinen constanten Siedepunkt haben und zwischen  $100^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  übergehen. Eine Analyse, welcher die zwischen  $150$ — $155^{\circ}$  aufgefangene Portion unterworfen wurde, wies darauf hin, dass diese Produkte wahrscheinlich einer Condensation des Ketons, nicht aber des Valerylens, ihr Entstehen verdanken. —

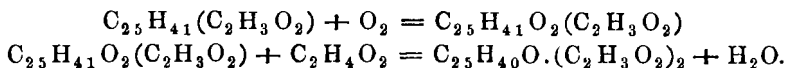
In einer anderen Abhandlung beschreibt Hr. Flawitzky ausführlich seine Experimente, welche behufs der Wasserentziehung aus Propylenglycol mittelst  $SO_4H_2$  und  $ZnCl_2$  angestellt waren. Wie schon bekannt gemacht worden ist (diese Berichte XI, 1256) hat Flawitzky bei dieser Reaction nur Propylaldehyd und wahrscheinlich dessen Condensationsprodukte erhalten, während Eltekoff beim Erhitzen des Propylenglycols mit Wasser auf  $180$ — $190^{\circ}$  ausser Propylaldehyd, noch Aceton erhalten haben will (diese Berichte XI, 990). Ein solches negatives Resultat seiner Experimente hinsichtlich der Acetonbildung in Betracht ziehend und auf die Uebereinstimmung seiner Beobachtungen mit denjenigen Linnemann's (Liebig's Ann. 192, 61), bezüglich der Entstehung nur des Propylaldehyds allein beim Erhitzen einer angesäuerten, wässerigen Propylenglycollösung auf  $215$ — $220^{\circ}$  sich berufend, erklärt Flawitzky Eltekoff's Angaben für irrthümliche und verwirft die Interpretation, welche der Letztere der Reaction des Wassers in Gegenwart von  $PbO$  auf Propylenbromür und Bromüre der Olefine überhaupt gegeben hat. Hr. Flawitzky meint, dass die zuletzt erwähnte Reaction, da unter den Produkten derselben Propylaldehyd und Aceton auftreten, nicht blos in der Umwandlung des Propylenbromürs zu Propylenglycol und der darauf folgenden Wasserentziehung aus demselben besteht, sondern dass sie ausserdem noch nach einer anderen Richtung verläuft. Diese secundäre Reaction besteht, nach seiner Ansicht, in der Bromwasserstoffabspaltung vom Propylenbromür und der Ueberführung des dabei ent-

stehenden Monobrompropylens, welches nach Linnemanns Beobachtungen beim Erhitzen mit Wasser Aceton liefert (Liebig's Ann. 161, 61), in diese letzte Verbindung. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft, wie Hr. Flawitzky meint, die Reaction nach diesen beiden Richtungen auch bei der Einwirkung des Wassers und PbO auf Bromüre der anderen Olefine, mit Ausnahme des Tetramethyläthylens. —

Hr. P. Latschinoff berichtet über seine „einige neutrale Oxydationsprodukts des Cholesterins“ betreffende Arbeit. Er hat beobachtet, dass bei der Oxydation der essigsäuren Cholesterinlösung mit Kaliumpermanganat, ausser den schon beschriebenen Cholestensäuren, noch andere, neutrale Produkte, welche in Aether löslich und aus der ätherischen Lösung, weder durch wässerige Alkalien, noch durch Ammoniak extrahirbar sind, entstehen. Unter diesen Produkten finden sich unverändertes Cholesterin, welches den Haupttheil ausmacht, und nichtkrystallinische, harzartige, in Alkohol lösliche Substanzen vor. Ein Theil der Letzteren ist durch alkoholische Bleizuckerlösung fällbar, der andere nicht. Alle Versuche die einzelnen Produkte zu isoliren und rein darzustellen schlugen fehl. Die Analyse der durch weingeistige Bleizuckerlösung fällbaren Harze lieferte einmal die Zahlen: C = 81.80 pCt. und H = 11.10 pCt. und ein andermal (mit dem Harze einer anderen Bereitung) C = 75.81 pCt. und 9.42 pCt. H. Aus diesen Zahlen lässt sich zwar keine Formel ableiten, Hr. Latschinoff hält jedoch für passend darauf hinzuweisen, dass die Formel  $C_{25}H_{40}O_2 = 80.64$  pCt. und  $10.75$  pCt. H. verlangt. Etwas bessere Resultate wurden bei der Untersuchung der durch Bleizuckerlösung nichtfällbaren Produkte und besonders derjenigen von ihnen, welche zugleich mit Cholesterin bei den ersten Krystallisationen ausgefällt werden, erzielt. Cholesterin lässt sich von den dasselbe begleitenden Produkten leicht abscheiden, da es verhältnissmässig schwerer als diese in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und dergleichen Lösungsmitteln löslich ist. Dampft man Mutterlaugen, welche keine Krystalle mehr abscheiden, zur Trockne ein, so wird ein schwach gelblich gefärbtes Produkt erhalten. Letzteres schmilzt bei ungefähr  $100^{\circ}$  (eine genauere Schmelzpunktbestimmung war nicht ausführbar, da Hr. Latschinoff niemals ein vollkommen einartiges Produkt in Händen gehabt hat; ein Theil desselben schmolz stets bei niedrigerer Temperatur, als der übrige). Die mit den bei zwei Darstellungen gewonnenen Präparaten ausgeführten Analysen gaben 76.71 und 76.12 pCt. C und 10.94, 11.14 pCt. H. Diese Zahlen entsprechen ziemlich gut der Zusammensetzung des Trioxcholesterins ( $C_{25}H_{42}O_3$ ), welches 76.92 pCt. C und 10.76 pCt. H enthält. Ein anderer Theil des durch Bleizucker nichtfällbaren Produkts erhielt nach dem Kochen mit weingeistiger Kalilauge die Fähigkeit, sich vollkommen oder theilweise in wässrigeren Alkalien aufzulösen, weshalb angenommen werden kann,

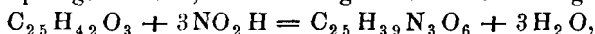
dass es aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins oder Trioxycholesterins und der Cholestensäuren bestand. —

Weit bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Cholesterinacetats mit Kaliumpermanganat erhalten. Der in Aether lösliche Theil des Oxydationsprodukts enthielt hauptsächlich das Diacetin des Trioxycholesterins ( $C_{29}H_{46}O_5$ ), dessen Entstehung durch folgende Formeln versinnlicht werden kann:



Das Diacetin wird äusserst leicht von Eisessig, Weingeist, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton und dergleichen Lösungsmitteln aufgenommen; aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es nicht, sondern erstarrt nach ihrem Verflüchtigen in der Form eines durchsichtigen Lack's. Setzt man aber zu der fast verflüchtigten, essigsäuren Lösung Wasser hinzu, so fällt ein weisses, hartes Pulver aus, an welchem einige, wenn auch äusserst undeutliche Merkmale krystallinischer Structur wahrnehmbar sind. Das Diacetin schmilzt bei  $77^{\circ}$ ; die geschmolzene Substanz ist etwas gelblich gefärbt, sieht dem Colophonium sehr ähnlich und zersetzt sich, über  $200^{\circ}$  erhitzt, unter Ausstossung grosser Mengen Essigsäuredämpfe und Zurücklassung eines in Ammoniak unlöslichen Produkts. Die Zusammensetzung des Essigäthers wurde nicht nur durch Verbrennungsversuche, sondern auch durch quantitative Bestimmung der bei der Verseifung entstehenden Essigsäure nachgewiesen. Das Diacetin wird schon beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge zersetzt, um jedoch die Verseifung zu erschöpfen, ist es besser, das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf  $100$ — $120^{\circ}$ , während einiger Stunden, anzustellen. Dampft man alsdann die alkoholische Lösung bis zur Trockne ein, so wird ein in Wasser fast ohne jegliche Trübung löslicher Rückstand erhalten. Aus einer solchen Lösung fällen Säuren Trioxycholesterin in der Form eines gelblichen Pulvers, welches in kochendem Wasser nicht schmilzt, aber zusammensintert, aus. Die neue Verbindung ist gut in Aether, Alkohol (die weingeistige Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt) und den anderen oben angeführten Lösungsmitteln, wie auch in Kalilauge löslich. Mit wässrigem Ammoniak bildet sie eine undurchsichtige Lösung (Emulsion), quillt in demselben auf. Das Verhalten des Trioxycholesterins zu den Alkalien erinnert an Phenol. Die Frage, ob die Verbindung ein ein-, zwei- oder dreiwertiger Alkohol ist, konnte wegen Mangel an Material nicht gelöst werden. Aus diesem Grunde liess sich der Alkohol auch nicht vollkommen rein darstellen. Ausserdem vermuthet Hr. Latschinoff, dass beim Verseifen ein Theil des Trioxycholesterins unter dem Einflusse gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und des Kalis Oxydation erleidet.

Bei der Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure wird in unbedeutender Menge eine Verbindung erhalten, welche aus dem erkalteten Oxydationsgemisch in perlartigen, schwach grünlichgelb gefärbten Blättchen anschießt. Die Krystalle lösen sich, aber sehr schwer, in Aether, Alkohol, Eisessig und scheiden sich in Blätterform beim Verdunsten oder Abkühlen der Lösungen aus. Sie stellen einen vollkommen neutralen Körper dar und sind weder in kohlen-sauren noch Aetzalkalien löslich. Beim Erhitzen verpuffen sie und zersetzen sich bei  $180^{\circ}$  ohne zu schmelzen. Beim Kochen, nicht nur mit weingeistiger, sondern auch wässriger Kalilauge erleiden sie leicht eine Veränderung, wobei sie sich zuerst gelb färben und später vollständig auflösen. Aus einer solchen wässrigen, alkalischen Lösung fällen Säuren braune Flocken aus, welche beim Kochen mit Wasser zusammensintern, in Alkalien löslich sind und mit Ammoniak eine trübe Lösung (Emulsion) geben. In der von den Flocken getrennten Lösung wurde salpetrige Säure nachgewiesen; eine quantitative Bestimmung derselben war jedoch wegen Mangel an Material nicht ausführbar. Die mit den Krystallen angestellten Verbrennungsversuche lieferten Zahlen, welche auf die Formel  $C_{25}H_{39}N_3O_6$  weisen. Erwägt man nun alles bisher Erwähnte, so wird wohl die Schlussfolgerung, die in Rede stehende Verbindung sei Trioxycholesterinsalpetrigsäureester, entstanden gemäss der Gleichung:



als die wahrscheinlichste erscheinen. —

Hr. Goldstein theilt folgende Notizen mit:

1) Er hat beobachtet, dass die relative Ausbeute der isomeren Nitrophenole bei der Behandlung des Phenols mit Salpetersäure von der Temperatur abhängig ist; je niedriger die Temperatur der reagierenden Mischung (selbstverständlich bis zu einer gewissen Grenze) ist, um so mehr wird von dem nichtflüchtigen Isomeren und je höher, desto mehr von dem flüchtigen erhalten.

2) Hr. Goldstein leugnet die Entstehung von Blausäure und Ammoniak bei Behandlung einer wässrigen Phenollösung mit Salpetersäure, und darauf folgender Destillation des Gemisches, welche Fritsche (Bulletin de l'académie des sciences de St. Petersburg II, 215) beobachtet haben will.

3) Beim Erhitzen des flüchtigen Nitrophenols mit concentrirter Salpetersäure hat Goldstein eine gelbliche, krystallinische Verbindung, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und deren wässrige Lösung intensiv gelb gefärbt ist, erhalten. Sie schmilzt bei  $105^{\circ}$ , hat einen bitteren Geschmack und bildet Salze. Die Untersuchung der fraglichen Verbindung ist noch im Gange.

4) Zur Darstellung grosser Mengen Dibromnitrophenols aus dem flüchtigen Nitrophenol in kurzer Zeit empfiehlt Hr. Goldstein fol-

gendes Verfahren. Man setze zu einer alkalischen Nitrophenollösung, ohne sie zu erwärmen, eine frisch bereitete wässrige Bromlösung hinzu. Sogleich nach dem Hinzusetzen trübt sich die Lösung. Wird von neu eingetragendem Bromwasser keine Trübung mehr hervorgerufen, so setze man von demselben noch etwas hinzu, stelle alsdann die Operation ein und filtrire das Gemisch. Auf dem Filter wird fast absolut reines Dibromnitrophenol, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 117—117.5° schmilzt, erhalten.

### 508. W. Michler, aus Zürich.

Sitzung vom 3. Juni 1878.

Hr. Lunge bestätigt die Angaben W. v. Miller's (d. Ber. XI, 460) über die Anwendung des Witt'schen Tropaeolins 00 zum Titriren von Natriumcarbonat und zur Bestimmung der freien Säure in Aluminiumsulfat und dgl. Er hat ferner gefunden, dass nicht nur Natriumcarbonat, sondern auch Natriumsulfid (angewendet im krystallisirten Zustande) sich mit Salzsäure und dem Tropaeolin als Indicator glatt und genau in der Kälte titriren liess; so lange noch keine freie Salzsäure vorhanden war, blieb der gelbe Farbstoff durch den freien Schwefelwasserstoff auch bei längerem Stehen unverändert, beim geringsten Ueberschuss an Salzsäure ging die Farbe erst in Fuchsinroth, dann in orange über, verschwand aber nach einigen Secunden vollständig. Derselbe hat ausserdem eine grössere Anzahl von Azo-Farbstoffen in derselben Weise geprüft und gefunden, dass sie sämtlich gegen freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent waren und ebenso scharfe Uebergänge beim geringsten Ueberschuss freier Mineralsäure und umgekehrt zeigen, wie das Tropaeolin 00; doch sind nur solche als Indicatoren empfehlenswerth, welche recht gute Farbencontraste geben; am schönsten zeigen solche das Poirier'sche Orangé III (Dimethylanilin - Diazobenzolsulfosäure), die Diazo- $\alpha$ -Naphtholsulfosäure und das Amidobenzol. Das Letztere muss in alkoholischer Lösung angewendet werden und zeichnet sich vor den übrigen probirten Azokörpern dadurch aus, dass auch bei vorherrschender Mineralsäure der Farbstoff durch  $H_2S$  nicht zerstört wird, ausgenommen in sehr concentrirten Lösungen.

Das Witt'sche Tropaeolin 000 eignet sich (worauf Hr. Conradin aus Landquart den Verfasser aufmerksam gemacht hat) zur Nachweisung freien oder kohlen-sauren Alkalis, da es den umgekehrten Farbenwechsel, wie das Tropaeolin 00 zeigt, nämlich in saurer Lösung, gelb, in alkalischer fuchsinroth ist. Die schwächeren Säuren, wie schweflige Säure, Oxalsäure u. s. w. zeigen weniger scharfe Farbenübergänge und Unregelmässigkeiten in der zuzusetzenden Menge