vorhanden zu sein scheinen wie bei dem Fluorescein, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Vor einigen Jahren habe ich gelegentlich darauf hingewiesen, dass in der Cumarinreihe etwas abweichende Bedingungen für die Fluorescenz zu herrschen scheinen 1). Ich habe damals einige Versuche in Angriff genommen, um diese Verhältnisse aufzuklären, sie aber abgebrochen in Folge einer inzwischen erfolgten Mittheilung von H. Kunz-Krause, welche denselben Gegenstand behandelte<sup>2</sup>). Kunz-Krause kam auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schlusse, dass nicht der Lactonring der Cumarinderivate deren Fluorescenz bedingt, sondern dass diese umgekehrt eine Folge der Aufspaltung dieses Ringes sei. In der That fluorescirt das Cumarin selbst nicht, während o-Cumarsäure in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt. habe im Laufe der damals angestellten Versuche eine sehr auffallende Beobachtung gemacht, welche hier angeschlossen sein möge, weil sie vielleicht mit der Aufspaltung des Lactonringes in Zusammenhang steht. Umbelliferon fluorescirt, in gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure gelöst, intensiv violet; die Lösung in rauchender Schwefelsäure dagegen fluorescirt nicht. Wird dieser Lösung aber englische (also wasserhaltige) Schwefelsäure zugesetzt, so erscheint sofort die violette Fluorescenz. - Xanthon und Fluoran fluoresciren gleichmässig in englischer und rauchender Schwefelsäure.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

503. Richard Meyer und Joh. Maier: Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 3. August 1903.)

Unter obigem Titel habe ich im Jahre 1894 gemeinsam mit J. Schäfer eine Mittheilung gemacht, welche die als Chrysophenin und Diamingoldgelb im Handel befindlichen substantiven Baumwollazofarbstoffe zum Gegenstande hatte<sup>3</sup>). Dieselben werden dargestellt durch Aethylirung der Combinationen von Phenol mit Diamidostilbendisulfosäure (Brillantgelb) bezw. Diamidonaphtalindisulfosäure:

 $\begin{array}{l} HO.\,C_6\,H_4.\,N\!:\!N.\,C_6\,H_3\,(SO_3\,H).\,CH:CH.\,C_6\,H_3\,(SO_3\,H).\,N\!:\!N.\,C_6\,H_4.\,OH \\ HO.\,C_6\,H_4.\,N\!:\!N.\,C_{10}\,H_4\,(SO_3\,H)_2.\,N\!:\!N.\,C_6\,H_4.\,OH. \end{array}$ 

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 510 [1898].

<sup>2)</sup> Ebendas. 1189.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3355 [1894].

Wir kamen zu dem Schlusse, dass Chrysophenin und Diamingoldgelb nur je eine Aethylgruppe enthalten, und daher als saure Aethyläther der directen Combinationsproducte zu betrachten sind. Analoge Ergebnisse erhielten wir bei der Darstellung und Analyse von benzylirtem Brillantgelb, sowie bei der Benzylirung des Diphenyldisazophenols.

Da die Reindarstellung dieser Körper nicht ganz leicht ist, und da ferner die Elementarzusammensetzung der Mono- und Di-Aethyläther nur wenig differirt, so schien es mir erwänscht, die früher erhaltenen Resultate durch neue Versuche zu controlliren. Eine Erschwerung für diese Controlle liegt in dem Umstande, dass die sonst so werthvolle Zeisel'sche Methode zur Bestimmung von Aethoxylgruppen bei schwefelhaltigen Körpern versagt. Es wurde deshalb zunächst Diphenyldisazophenol,

äthylirt und das Product sorgfältig untersucht. Dabei ergab sich das unerwartete Resultat, dass bei der gewöhnlichen Art der Aethylirung mittels Jodäthyl in alkoholisch-alkalischer Lösung sich 2 Verbindungen neben einander bilden, von denen sich die eine als Monoäthyläther (I), die andere als Diäthyläther (II), erwies:

$$\begin{array}{lll} I. & C_6\,H_4\,.N\,:\,N\,.\,C_6\,H_4\,.\,O\,H \\ C_6\,H_4\,.\,N\,:\,N\,.\,C_6\,H_4\,.\,O\,C_2\,H_5 \end{array} \\ & II. & C_6\,H_4\,.\,N\,:\,N\,.\,C_6\,H_4\,.\,O\,C_2\,H_5 \\ \end{array}$$

Anscheinend entsteht zuerst der Monoäther, welcher dann bei längerer Einwirkung des Aethylirungsgemisches in den Diäther übergeht; bei längerer Dauer der Reaction nimmt die Menge des Zweiten auf Kosten des Ersten zu. Die Trennung der beiden Aether war durch fractionirte Krystallisation nicht zu erreichen; dagegen gelang sie mit Hülfe von alkoholischem Alkali, welches den Monoäther löst, den Diäther aber unverändert lässt. — Auch die Benzylirung des Diphenyldisazophenols ergab ein Gemisch von Mono- und Di-Benzyläther, welche auf entsprechende Weise getrennt werden konnten.

Diese Thatsachen nöthigten zu einer erneuten Untersuchung der Handelsfarbstoffe. Das Ergebniss war eine Berichtigung der früheren Befunde: Chrysophenin und Diamingoldgelb sind nicht Mono- sondern Di-Aethyläther:

$$\begin{array}{c} C_{10}\,H_4(\mathrm{SO_3\,Na})_2 \!\!<\!\! N\!:\! N\!:\! C_6\,H_4\!:\! O\,C_2H_5\\ N\!:\! N\!:\! C_6\,H_4\!:\! O\,C_2H_5\\ \text{Diamingoldgelb.} \end{array}$$

Demnach liegen hier zwei substantive Azofarbstoffe vor welche weder eine Amid- noch eine freie Phenol-Gruppe enthalten. Als salzbildende Gruppen sind nur Sulfogruppen vorhanden, und die Verwandtschaft zu den Spinnfasern muss daher durch diese vermittelt werden.

Chrysophenin und Diamingoldgelb sind ausgesprochene Baumwollfarbstoffe, deren besonderer Werth in der Unempfindlichkeit gegen alkalische Agentien liegt. Diese wird gerade durch die Aethylirung erreicht, denn das nicht alkylirte Brillantgelb

$$CH C_6 H_3 (SO_3 Na). N: N. C_6 H_4.OH$$
  
 $CH. C_6 H_3 (SO_3 Na). N: N. C_6 H_4.OH$ 

ist in hohem Grade alkali-empfindlich.

Bekanntlich ertheilt die Sulfogruppe an sich einem Chromogen nur geringes Färbevermögen: Azobenzolsulfosäure besitzt trotz der intensiven Färbung des Azobenzols nur geringe Verwandtschaft zur Spinnfaser<sup>1</sup>). Chrysophenin und Diamingoldgelb können daher ihre kräftigen Farbstoffeigenschaften nur dem Umstande verdanken, dass sie, im Gegensatze zur Azobenzolsulfosäure, sowohl die chromophore Azogruppe als die Sulfogruppe zweimal enthalten, und ausserdem noch die doppelte Anzahl von Benzolkernen.

Ich habe einige vergleichende Ausfärbungen mit Azobenzolsulfosäure (I), Oxyazobenzolsulfosäure (II) und Aethoxyazobenzolsulfosäure (III) ausgeführt:

- I. C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> . N: N<sup>1</sup> . C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> . SO<sub>3</sub> H<sup>4</sup>
- II. C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> . N: N<sup>1</sup> . C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub> H)<sup>5</sup> . (OH)<sup>2</sup>
- III.  $C_6 H_5 . N : N^1 . C_6 H_4 (SO_3 H)^5 . (O C_2 H_5)^9$ .

Alle drei färben Wolle in saurer Lösung, aber ziemlich schwach. Erst bei 3-procentiger Färbung wurden einigermaassen kräftige Töne erhalten, während bei Amidoazobenzol, Echtgelb und Helianthin schon 1 pCt. vom Gewichte der Faser zur Erzeugung satter Färbungen genügt. Ein bedeutender Unterschied liess sich in den Färbungen von I, II und III nicht erkennen. Insbesondere erwies sich die Aethylirung der in der Oxyazobenzolsulfosäure enthaltenen Hydroxylgruppe nicht von merklich abschwächendem Einflusse.

Es wurde noch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass das Chrysophenin und Diamingoldgelb des Handels Gemische von Monound Di-Aethyläthern darstellen, und nur die Ersteren die Färbung bedingen könnten. Deshalb wurden sie umkrystallisirt und vergleichende Ausfärbungen mit den ursprünglichen Handelsfarbstoffen, mit den umkrystallisirten Producten und mit den eingedampften Mutterlaugen aus-

<sup>1)</sup> Vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, IV. Aufl., S. 14.

geführt. Wesentliche Unterschiede zwischen den Handelsproducten und den umkrystallisirten Verbindungen konnten auf diese Weise nicht festgestellt werden; die Färbungen der Mutterlaugensalze waren nur etwas schwächer. Die Versuche gaben also für die Annahme, dass beigemengter Monoäther als Träger des Färbevermögens anzusehen ist, keine Stütze.

Dass bei den früher ausgeführten Reductionen als Spaltungsproduct des Chrysophenins sowohl wie des Diamingoldgelb, neben p-Amidophenetol, kleine Mengen von p-Amidophenol erhalten wurden, ist wohl dadurch zu erklären, dass die damals untersuchten Handelsproducte doch geringe Beimengungen des Monoäthyläthers enthalten haben. In der That zeigen die unten mitgetheilten Versuche, dass bei der Alkylirung des Brillantgelbs, ebenso wie bei derjenigen des Diphenyldisazophenols, neben dem neutralen stets der saure Aether entsteht, welcher wohl aus den technischen Producten nicht vollständig entfernt war.

Bei einigen der hier besprochenen Versuche haben Hr. Dr. W. Berchelmann und Hr. Dipl.-Ing. O. Spengler werthvolle Hülfe geleistet.

## Experimentelles.

# Diphenyldisazophenol.

Die Darstellung und Reinigung geschah in der früher angegebenen Weise; nur wurde die aus dem Natriumsalze abgeschiedene freie Säure, wegen ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol, aus Aethylbenzoat umkrystallisirt. Für die Analyse wurde dann ein Theil im Soxhlet'schen Extractionsapparate nochmals mittels Alkohol umkrystallisirt, was aber nicht ohne erheblichen Zeitaufwand möglich ist. Die Analyse führte zu den für die Formel

C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>. N: N. C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>. OH C<sub>6</sub> H<sub>1</sub>. N: N. C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>. OH

berechneten Zahlen.

0.2690 g Sbst.:  $0.7186 \text{ g CO}_2$ ,  $0.1170 \text{ g H}_2\text{ O.} - 0.1736 \text{ g Sbst.}$ : 22.2 ccm N (20°, 748 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.09, H 4.56, N 14.21. Gef. > 72.85, > 4.83, > 14.38.

Aethylirung des Diphenyldisazophenols.

Etwa gleiche Meugen des reinen Farbstoffs und einer 30-procentigen Natronlauge — was ungefähr dem 1½-fachen der für zwei Hydroxylgruppen berechneten Menge Natron entspricht — wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodäthyl einige Stunden

am Rückflusskühler gekocht. Die tief rothgelbe Farbe der ursprünglichen Lösung hellt sich dabei bedeutend auf, während sich sehr bald ein gelbrother Niederschlag abscheidet. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Reactionsproduct zuerst mit verdünnter, wässriger Natronlauge, darauf mit Wasser ausgewaschen.

Zur Trennung der beiden Aether wird die Substanz wiederholt mit alkoholischer Natronlauge ausgekocht, bis diese sich kaum mehr rothgelb färbt. Die Lösung enthält das Natriumsalz des Monoäthers, der Rückstand besteht aus nahezu reinem Diäthei. — Entfernt man aus Ersterer den Alkohol durch Abdampfen, oder verdünnt man mit Wasser, so scheidet sich in Folge hydrolytischer Spaltung der freie Monoäther in Form eines olivfarbigen Niederschlages aus. Derselbe wird, ebenso wie der Diäther, durch Umkrystallisiren aus Aethylbenzoat gereinigt.

Der

$$\begin{array}{ll} \textbf{Monoäthyläther}, & C_6\,H_4.\,N\!:\!N.\,C_6\,H_4.\,OH \\ C_6\,H_4.\,N\!:\!N.\,C_6\,H_4.\,OC_2\,H_5. \end{array}$$

wird aus Aethylbenzoat in kleinen, olivfarbigen Blättchen erhalten. Schmp. 272°. In Wasser und wässriger Natronlauge ist er unlöslich; in alkoholischer Natronlauge löst er sich mit rothgelber Farbe. Wie schon bemerkt, wird das Natriumsalz durch Wasser hydrolysirt.

0.2524 g Sbst.: 0.6973 g CO<sub>2</sub>, 0.1219 g H<sub>2</sub>O. — 0.1184 g Sbst. gaben bei der Aethoxylbestimmung nach Zeisel 0.0564 g AgJ. — 0.1550 g Sbst.: 0.0750 g AgJ. — 0.2000 g Sbst.: 0.1041 g AgJ.

$$C_{24}H_{17}ON_4.OC_2H_5.$$
 Ber. C 73.9, H 5.2,  $OC_2H_5$  10.7.  
Gef. \* 74.2, \* 5.3, \* 9.2, 9.3, 10.0.

Der Diäthyläther zeigt ein von dem Monoäther völlig verschiedenes Aeussere: er krystallisirt aus Aethylbenzoat in schönen, hochrothgelben Blättchen vom Schmp. 252 – 253°. In Wasser, wässrigem und selbst alkoholischem Alkali ist er so gut wie unlöslich.

0.1788 g Sbst.: 0.4890 g CO<sub>2</sub>, 0.9000 g  $H_2O$ . — 0.2432 g Sbst.: 0.2400 g AgJ. — 0.1574 g Sbst.: 0.1530 g AgJ.

$$C_{24}H_{16}N_4(OC_2H_5)_2$$
. Ber. C 74.6, H 5.8,  $OC_2H_5$  20.0.  
Gef. • 74.6, \* 5.6, \* 18.9, 18.6.

Der Monoäthyläther des Diphenyldisazophenols färbt Baumwolle in alkoholisch-alkalischem Bade direct an; der Diäthyläther nicht.

Benzylirung des Diphenyldisazophenols.

Das Verfahren war das in der früheren Abhandlung angegebene. Das mit verdünnter wässriger Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschene Reactionsproduct wurde, wie bei dem Aethylirungsversuche, durch alkoholische Natronlauge in den Mono- und Di-Benzyläther zerlegt. Da aber die Natriumverbindung des Monobenzyldiphenyldisazophenols in Alkohol schwerer löslich ist als die entsprechende Aethylverbindung, so muss man öfter mit alkoholischer Natronlauge auskochen, bis die rückständige Substanz (Dibenzyläther) die Lauge nicht mehr färbt.

Monobenzyl-diphenyldisazophenol,  $C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$  $C_6H_4.N:N.C_6H_4.OC_7H_7$ 

Schiesst aus Aethylbenzoat in olivfarbenen, mikroskopischen Kryställchen an.

0.1637 g Sbst.: 0.4598 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.  $C_{31}$  H<sub>24</sub> O<sub>2</sub> N<sub>4</sub>. Ber. C 76.9, H 4.9. Gef. » 76.6, » 4.4.

Dibenzyl-diphenyldisazophenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> ist leuchtend roth gefärbt.

0.2104 g Sbst.: 0.6087 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O. C<sub>38</sub> H<sub>30</sub> O<sub>2</sub> N<sub>4</sub>. Ber. C 79.4, H 5.35. Gef. \* 78.9, \* 5.40.

## Chrysophenin.

Zur Untersuchung diente ein >Chrysophenin G, concentrirt des Farbwerks Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. Es besteht aus dem Natriumsalze des äthylirten Stilbendisulfosäuredisazophenols. Dasselbe schiesst aus kochendem Wasser in sehr langen, haarfeinen und biegsamen Nadeln an, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind, sich aber schlecht filtriren lassen. Es ist daher vorzuziehen, aus 50-procentigem Methylalkohol umzukrystallisiren, woraus es sich beim Erkalten in kleinen, derben Nadeln ausscheidet. Da die Natriumbestimmung zu Zahlen führte, welche nicht auf ein ein heitliches Product hinwiesen, so wurde auf eine nähere Untersuchung dieses Salzes verzichtet. Auch mit dem Kupfersalz wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Deshalb wurde zur Analyse die freie Chrysopheninsäure hergestellt. Man erhält sie, indem man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit einer Mineralsäure versetzt. Die Farbstoffsäure scheidet sich dann in blaugrünen, amorphen Flocken aus, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind. Aus 50-procentigem Aethylalkohol erhält man sie in grünen, metallisch glänzenden Krystallflittern, deren Analyse zur Formel des Diäthyläthers,

 $\begin{array}{l} CH \, . \, C_6 \, H_3 \, (\mathrm{SO_3} \, H) \, . \, N \, . \, N \, . \, C_6 H_4 \, . \, OC_2 \, H_5 \\ CH \, . \, C_6 \, H_3 \, (\mathrm{SO_3} \, H) \, . \, N \, . \, N \, . \, C_6 H_4 \, . \, OC_2 \, H_5 \end{array},$ 

führte.

 $0.2351 \text{ g Sbst.: } 0.4836 \text{ g CO}_2, \ 0.0931 \text{ g } \text{H}_2\text{O.} - 0.2302 \text{ g Sbst.: } 0.4762 \text{ g CO}_2, \ 0.1010 \text{ g } \text{H}_2\text{O.}$ 

Aethylirung des Brillantgelbs.

Obwohl die Untersuchung des Chrysophenins gezeigt hatte, dass dasselbe nur den Diäthyläther des Brillantgelbs enthält, schien es nach den am Diphenyldisazophenol gemachten Erfahrungen geboten, die Aethylirung des Brillantgelbs aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Diese wurde im wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. 42466 (A. Leonhardt & Co.) durchgeführt. Sie ergab als Hauptproduct den Diäthyläther; neben diesem hatte sich aber auch in diesem Falle eine gewisse Menge Monoäther gebildet.

Beim Erhitzen von Brillantgelb mit Jodäthyl, Natronlauge und Alkohol am Rückflusskühler scheidet sich ein rothgelbes Product ab, welches man abfiltrirt und mit wässriger Natronlauge aufkocht. Monound Di-Aether gehen dabei in Lösung; aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz des Diäthyläthers — Chrysophenin — aus. Man filtrirt dasselbe ab und wäscht es zuerst mit Natronlauge, dann mit reinem Wasser. Der Rückstand ist reines Chrysophenin, während die Lösung das Monoäthylbrillantgelb enthält.

Um das Monoäthylproduct zu gewinnen, säuert man das alkalische Filtrat von der Chrysopheninabscheidung an und krystallisirt den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag aus 50-procentigem Alkohol um. Man erhält so das Monoäthylbrillantgelb,

$$CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OH$$
  
 $CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OC_2H_5$ ,

in kleinen, undeutlichen, metallisch glänzenden Krystallen von dunkelgrüner Farbe.

Das Monoäthylbrillantgelb färbt Baumwolle gelb; die Farbe schlägt auf der Faser durch Alkali in Roth um, während die mit Chrysophenin gefärbte Baumwolle vollkommen unempfindlich gegen Alkali ist. Die durch Alkali bewirkte Rothfärbung der mit Monoäthylbrillantgelb gefärbten Baumwolle geht beim Auswaschen mit Wasser in Folge von Hydrolyse wieder in Gelb über.

Benzylirung des Brillantgelbs.

Die Benzylirung wurde in der früher angegebenen Weise, bezw. nach dem D. R.-P. 42466 mittels Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholischer Lösung ausgeführt. Das mit Wasser gewaschene Rohproduct konnte wieder durch Auskochen mit alkoholischer Natronlauge in den Mono- und den Di-Benzyläther zerlegt werden.

```
\begin{array}{lll} \textbf{Monobenzyl-brillantgelb}, & CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OH \\ CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OC_7H_7 \end{array}
```

Die freie Säure scheidet sich aus 50-procentigem Alkohol als grünes, metallisch glänzendes Pulver ab.

```
0.2478 g Sbst.: 0.5321 g CO<sub>2</sub>, 0.0937 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub> H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 59.1, H 3.9.

Gef. » 58.6, » 4.2.
```

$$\begin{array}{ll} \text{Dibenzyl-brillantgelb}, & \overset{CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OC_7H_7}{CH.C_6H_3(SO_3H).N:N.C_6H_4.OC_7H_7}. \end{array}$$

Aus 30-procentigem Alkohol krystallisirt die freie Säure in grünen, metallglänzenden, verfilzten Nadeln.

```
0.2931 g Sbst.: 0.6750 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. 

C_{40}H_{32}O_8N_4S_2. Ber. C 63.15, H 4.2. 

Gef. * 62.80, * 3.8.
```

# Diamingoldgelb.

Das Handelsproduct ist das Natriumsalz des äthylirten Naphtalindisulfosäuredisazophenols. Es wurde aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Um daraus die freie Farbsäure abzuscheiden, löst man es in 50-procentigem Methylalkohol und setzt zu der heissen Lösung so lange rauchende Salzsäure hinzu, bis eine Probe nach dem Erkalten die freie Säure in filtrirbarer Form abscheidet. Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünen, metallisch glänzenden, verfülzten Nadeln.

0.3427 g Sbst.: 0.6660 g CO<sub>2</sub>, 0.1358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1442 g Sbst.: 0.2844 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

Die zu den oben erwähnten Färbeversuchen benutzte Azobenzolsulfosäure stellten wir durch Sulfiren von Azobenzol dar; sie bildete nach dem Umkrystallisiren grosse, rothgelbe Blätter, wie sie P. Griess beschrieben hat 1). — Die Oxy- und Aethoxy-Azobenzol-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 154, 208 [1870].

sulfosäure, bezw. die Natriumsalze derselben, verdanke ich der Freundlichkeit der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., von welcher diese Körper bekanntlich als Zwischenproducte zur Erzeugung einseitig äthoxylirter Benzidinbasen und weiter zur Fabrication substantiver Baumwollazofarbstoffe benutzt werden 1). Da Analysen derselben bisher nicht mitgetheilt wurden, so benutzten wir die Gelegenheit, um diese Lücke auszufüllen.

Oxyazobenzolsulfosaures Natrium, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N<sup>1</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sup>5</sup>(OH)<sup>2</sup>.

Das technische Product wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und so in hübschen, tief rothgelben Krystallnadeln erhalten.

0.1836 g Sbst.: 0.3226 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g  $11_2$ O. — 0.1726 g Sbst.: 0.3052 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g  $H_2$ O.

 $C_{12}H_9O_4N_2SN_8$ . Ber. C 48.0, H 3.0. Gef. \* 47.9, 48.2, \* 3.7, 3.7.

Aethoxyazobenzolsulfosaures Natrium,  $C_6H_5.N:N^1.C_6H_8(SO_3Na)^5(OC_2H_5)^2$ .

Umkrystallisirt aus Alkohol, dem 10 pCt. Wasser zugesetzt waren. Gelbe Nädelchen.

0.1386 g Sbst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1612 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub> H<sub>13</sub> O<sub>4</sub> N<sub>2</sub> S Na. Ber. C 51.2. H 4.0. Gef. \* 51.1, 50.6, \* 4.5, 4.2.

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

#### 504. Richard Meyer: Laboratoriums-Notizen.

(Eingegangen am 3. August 1903.)

 Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes.

Um das Massenwirkungsgesetz durch einen Versuch zu veranschaulichen, benutze ich in meiner Vorlesung den Zerfall der freien Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel, welche durch Zusatz von schwefliger Säure entsprechnnd dem Ausdrucke<sup>3</sup>)

$$\frac{[H_2 S_2 O_3]}{[H_2 SO_3]} = K$$

A. Weinberg, diese Berichte 20, 3171 [1887]; D. R.-P. 44209.
 Sept. 1887.

<sup>2)</sup> Der Schwefel figurirt in diesem Ausdrucke nicht, da er ausfällt, und seine in der Lösung vorhandene Menge daher constant ist.