

Der Schwerpunkt meiner Beobachtungen liegt jedoch, wie ich glaube, in dem Factum, dass man im Stande ist, die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers (und Chlorsilbers) für beliebige Spectralfarben zu steigern durch Zusatz von passenden Absorptionsmitteln.

Auf Dr. Schultz-Sellack's Erklärung dieser von ihm nicht angezweifelte Thatsache gehe ich weiter nicht ein. Die Untersuchungen über den Gegenstand müssen erst viel weiter geführt werden, ehe ich mich auf neue Theorien einlasse.

Hinsichtlich der in Frage gestellten Reinheit meines Spectrums weise ich darauf hin, dass Spaltweite und Dispersion in meinem Artikel angegeben sind. Nach diesen Daten kann Hr. Dr. Schultz-Sellack sich leicht durch einen Versuch von dem Zustande meines Spectrums unterrichten ¹⁾.

Schliesslich kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass es von Hrn. Dr. Schultz-Sellack nicht sehr rücksichtsvoll ist, einen Experimentator dessen Resultate seinen Angaben widersprechen, gleich grober Versuchsfehler zeihen zu wollen, wie z. B.: ich hätte meine Bromsilberplatten in einem jodsilberhaltigen Silberbade präparirt. Es ist das ungefähr ebenso, als wolle man einem erfahrenen Analytiker, der in einem Mineral Kalk sucht, zutrauen, er benutze Brunnenwasser zur Analyse.

Ich brauche dem gegenüber nur darauf aufmerksam zu machen, dass ich die Wirkung jodsilberhaltiger Bäder auf Bromsilbercollodionschichten sieben Jahre früher gekannt habe, als Hr. Dr. Schultz-Sellack. Ich publicirte meine Beobachtungen darüber bereits vor zehn Jahren²⁾.

Berlin, den 10. April 1874.

164. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 8. April.)

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2, H_2O, \\ SO_3H \end{cases}$

ist von Dr. M. Hayduck untersucht, und sind von ihm bis jetzt die im Folgenden aufgeführten Resultate erhalten.

Die Säure selbst, welche aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure durch Reduction mit Schwefelammonium gewonnen wurde, krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in langen, weissen Nadeln, aus ver-

¹⁾ Autor legt in der Sitzung vom 13. April verschiedene von ihm photopräparirte Bromsilberspectren mit deutlichen Linien von H bis a vor.

²⁾ Siehe photogr. Mittheil. Jahrg. I, No. 3, S. 37.

dünneren in soliden Prismen. Ueber Schwefelsäure verliert sie das Krystallwasser vollständig, beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen.

Das Bariumsalz, $[C_7 H_6 (NH_2) SO_3]_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$, und

Das Bleisalz, $[C_7 H_6 (NH_2) SO_3]_2 Pb$, krystallisiren gut.

Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickelt sie viel Ammoniak und Anilin in geringer Menge. Wird sie mit Kalihydrat in einer Schale geschmolzen, so entzieht Aether der angesäuerten Schmelze Anthranilsäure.

Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure geht ein nach Chinon riechendes Destillat über, aus dem sich jedoch keine Verbindung in irgend erheblicher Menge abscheidet. Wird die Säure aber mit Salzsäure und chloresurem Kalium behandelt, so entsteht Trichlororthotoluchinon, $C_7 H_3 Cl_3 O_2$, welches schon von Southwarth¹⁾ beschrieben ist.

Die Amidosäure mit Brom behandelt, giebt nur eine einzige Verbindung, die Dibromortboamidoparasulfotoluolsäure,



hol in der Kälte schwer löslich. —

Das Bariumsalz, $[C_7 H_4 Br_2 (NH_2) SO_3]_2 Ba, 9 H_2 O$, krystallisirt in leicht löslichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Zur Darstellung der Diazoverbindung der Amidosäure wird diese, in verdünntem Weingeist suspendirt, mit salpetriger Säure behandelt. Sie krystallisirt in mikroskopischen Prismen, verpufft beim Erhitzen und giebt beim Kochen mit Wasser unter Stickgasentwicklung Orthokresolparasulfosäure, deren Bariumsalz nur als braune, körnig krystallinische Masse gewonnen wurde. Die Kresolsulfosäure verwandelt sich bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure, bei stärkerem Erhitzen bildet sich viel Oxalsäure.

Bromwasserstoffsäure zersetzt die Diazoverbindung unter Bildung von Orthobromparasulfotoluolsäure, die bisher noch nicht bekannt war. Sie ist wesentlich verschieden von der Orthobrommetasulfosäure von Hübner und Post²⁾.

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K$: Feine, mikroskopische, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Bariumsalz, $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Ba, 2 H_2 O$. Schwer lösliche, unregelmässig ausgebildete, mikroskopische Tafeln.

Bleisalz $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Pb, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Schwer lösliche, warzenförmige Massen.

¹⁾ Ann. 168, 276.

²⁾ Ann. 169, 34.

Chlorür. Bei 54° schmelzende Krystalle.

Amid, $C_7H_6BrSO_2NH_2$. Bei 151° schmelzende Prismen.

Gegen absoluten Alkohol verhält sich die Diazoverbindung ganz anders, wie ihre Isomeren. Es entsteht nicht Parasulfotoluolsäure, sondern

Aethylkresolparasulfosäure, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O, \text{ deren Salze gut} \\ SO_3H \end{array} \right.$

krystallisiren.

Kaliumsalz, $C_7H_6(C_2H_5O)SO_3K, H_2O$. Zu Lamellen vereinigte Nadeln.

Bariumsalz, $[C_7H_6(C_2H_5O)SO_3]_2Ba, 3H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $[C_7H_6(C_2H_5O)SO_3]Pb, 3H_2O$. Lange, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Chlorür. Oel, in welchem sich beim Stehen Krystalle ausbilden.

Amid, $C_7H_6(C_2H_5O)SO_2NH_2$. Kleine, glänzende, bei 137° schmelzende Blättchen.

Der Metbylalkohol verhält sich ebenso gegen die Diazoverbindung: es bildet sich eine Methylkresolsulfosäure, deren Bariumsalz, $[C_7H_6(CH_3O)SO_3]_2Ba, 2H_2O$, in kleinen Blättern krystallisirt.

Eine Nitrodiazoverbindung, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{array} \right\} > N$, der Amido-

säure wird beim Eintragen dieser in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure gewonnen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als voluminöser Niederschlag ab, der beim Erhitzen und Daraufschlagen explodirt, von absolutem Alkohol in der Siedehitze nicht zersetzt wird, auch dann nicht, wenn der Siedepunkt des Alkohols durch den Druck einer Quecksilbersäule von 400 Mm. erhöht wird, mit Wasser erhitzt aber die

Nitroorthokresolparasulfosäure liefert. Die freie Säure erstarrt beim Stehen im Vacuum zu einer Krystallmasse. Von den Salzen sind zwei ausgezeichnet krystallisirende Bariumsalze untersucht:

$[C_7H_5(NO_2)(SO_3)O]_2Ba, 6\frac{1}{2}H_2O$. Orangerothe, büschelförmig vereinigte Nadeln;

$[C_7H_5(NO_2)(SO_3)O]_2Ba, 5H_2O$. Honiggelbe, grosse, monoklinische Prismen.

Dieselbe Säure entsteht beim Erwärmen der Nitrodiazoverbindung mit gewöhnlicher Schwefelsäure.

Bei Einwirkung der Bromwasserstoffsäure bildet sich

Nitroorthobromparasulfotoluolsäure, ein krystallinisch erstarrender Syrup, deren Bariumsalz, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, $3\text{H}_2\text{O}$, in büschelförmig vereinigten Nadeln anschießt.

Ueber mehrere Versuche in Betreff der Orthoamidoparasulfotoluolsäure, die noch in der Ausführung begriffen sind, werde ich später Mittheilung machen.

Greifswald, 7. April 1874.

165. C Aeby: Ueber die Constitution des Knochenphosphates.

(Eingegangen am 8. April.)

In Nummer 4, Jahrg. VII, S. 221 dieser Berichte und im Journal für praktische Chemie, Bd. 9, S. 113, wird die Richtigkeit meiner Beweise für die mehrbasische Natur des Knochenphosphates nicht nur in Zweifel gezogen, sondern definitiv verworfen auf Grund der unbestrittenen Thatsache, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat auf mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk in der Glühhitze zerlegend einwirkt, unter Bildung mehrbasischer Verbindungen, welche sich jedenfalls auf die Formel des Knochenphosphates zurückführen lassen.

Da nun Hr. Wibel, indem er die Schwäche meiner Beweisführung für die Existenz einer mehrbasischen Verbindung in den Knochen darzulegen sucht, auf die wesentlichen und entscheidenden Punkte garnicht eingeht, so sehe ich mich genöthigt, den richtigen Sachverhalt auseinanderzusetzen und namentlich die Gründe anzugeben, welche zur Annahme einer analogen chemischen Constitution bei Elfenbein und Knochen geführt haben.

Es ist zunächst geboten, die Existenz einer mehrbasischen Kalkverbindung in der Knochenasche festzustellen und die Möglichkeit einer bloss mechanisch einhüllenden Wirkung des Kalkphosphates auf den gebildeten Aetzkalk auszuschliessen.

Bekanntlich zeigt die Knochenasche einen ganz bestimmten Ueberschuss an Kalk, der sich durch fortgesetzte Behandlung mit kohlen. Ammon nicht in Carbonat überführen lässt und sich von der Dauer des Glühens und von der Menge des mechanisch beigemengten kohlensauren Kalks ganz unabhängig erweist. Indem nun die Masse, bei wiederholt fortgesetztem Glühen und bei weit getriebener Zersetzung von kohlensaurem Kalk in Aetzkalk, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon mit Leichtigkeit auf ihr ursprüngliches Gewicht zurückgebracht wird, so ist die Annahme einer umhüllenden Wirkung des Kalkphosphates widerlegt und die Existenz eines mehrbasischen Kalkphosphates in der Knochenasche definitiv erwiesen.