

also irgend ein kompetenter analytischer Richter wünschen, auf eine oder die andere Art controlirende Versuche in Betreff des Eisenoxydulgehaltes dieses Glimmers anzustellen, so stehe ich sehr gern mit dem dazu nöthigen Material zu Gebote. Und selbst wenn dieses erschöpft seyn sollte, würde der Rest des großen Glimmerkrystalls sicherlich ausreichen, um billige Wünsche zu befriedigen.

---

**IX. Ueber einige pikrinsaure Salze und über das Verhalten der Pikrinsäure gegen einige Metalle; von Dr. D. Müller.**

---

Obgleich die Pikrinsäure schon vielfach der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist, so hat doch die Litteratur über dieselbe noch verschiedene Lücken aufzuweisen. Der Verfasser hat versucht, einige dieser Lücken durch die Ausführung der vorliegenden Arbeit auszufüllen.

**Pikrinsaures Manganoxydul.**

Marchand <sup>1)</sup> erhielt dieß Salz in braunen Krystallen; dieselben schienen 8 Aeq. Wasser zu enthalten, von denen 3 sehr schnell an der atmosphärischen Luft abgegeben wurden.

Das vom Verf. durch Sättigen einer wäßrigen Auflösung von Pikrinsäure mit kohlensaurem Manganoxydul erhaltene Salz bildet schöne hellgelbe, luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems.

Die Analyse dieses Salzes, so wie die der weiter unten zu beschreibenden einfachen pikrinsauren Salze führte der Verf. in der Weise aus, daß er dieselben in möglichst wenig Wasser löste, aus der Lösung die Pikrinsäure durch con-

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. XXXII, S. 41.

centrirte Chlorwasserstoffsäure fällt, sie auf einem bei 70° C. getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirte, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auswusch und nach dem Trocknen bei 78° C. zur Wägung brachte<sup>1)</sup>. Aus dem auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampften und mit wenig Chlorwasserstoffsäure und Wasser wieder aufgenommenen Filtrat, wurde die Basis durch ein geeignetes Fällungsmittel abgeschieden.

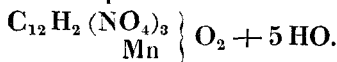
Die hier angegebene Methode zeichnet sich durch ihre Einfachheit vortheilhaft aus und kann überall da angewendet werden, wo das bei der Zersetzung des pikrinsauren Salzes durch Salzsäure entstehende Metallchlorür in reiner Salzsäure auflöslich ist. Da die Pikrinsäure in concentrirter Salzsäure nur in Spuren löslich ist, so giebt diese Methode der Bestimmung Resultate von genügender Genauigkeit.

Der Wassergehalt der untersuchten Salze wurde aus der Differenz gefunden. Eine directe Bestimmung des Wassergehaltes pikrinsaurer Salze ist ohne Elementaranalyse nur selten ausführbar, da aus den meisten dieser Salze bei der Temperatur, bei der sie noch einen Theil des Wassers zurückhalten, sich bereits etwas Pikrinsäure verflüchtigt.

Zur Analyse des pikrinsauren Manganoxyduls wurden 0,2864 Grm. des lufttrocknen Salzes verwandt. Daraus wurden erhalten

0,2186 Grm. Pikrinsäure und  
0,0367 » Manganoxydoxydul.

Diesen Zahlen entspricht die Formel



	Theorie	Gefunden
$\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}$	= 73,20	73,32
$\text{MnO}$	= 11,84	11,91
$5\text{HO}$	= 14,96	14,77 (aus der
	<u>100,00.</u>	Differenz)

1) Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Verflüchtigung der Pikrinsäure erst über 80° C. beginnt.

## Pikrinsaures Kupferoxyd.

Nach Marchand <sup>1)</sup> krystallisirt diefs Salz aus weingeistiger Lösung in kleinen grünen Nadeln von starkem Glanz, die sehr nahe 5 Aeq. Wasser enthalten.

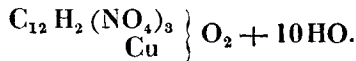
Der Verfasser erhielt beim Eintragen von kohlensaurem Kupferoxyd in eine siedende wäßrige Pikrinsäurelösung und Abdampfen der Flüssigkeit bis auf  $\frac{2}{3}$  ihres ursprünglichen Volumens ein Kupfersalz in schönen glänzenden Krystallen von lebhaft grüner Farbe. Die Form derselben scheint dem quadratischen Systeme anzugehören.

0,3611 Grm. dieses Salzes gaben bei der Analyse

0,2331 Grm. Pikrinsäure und

0,0413 Grm. Kupferoxyd.

Dem entspricht die Formel:



	Theorie	Gefunden
$\text{C}_{12} \text{H}_2 (\text{NO}_4)_3 \text{O}$	= 62,87 Proc.	62,01
$\text{CuO}$	= 11,33 »	11,42
$10 \text{HO}$	= 25,80 »	26,57 (aus der
	100,00.	Differenz)

Diefs Salz unterscheidet sich also von dem, das Marchand erhielt, wesentlich durch seinen gröfseren Wassergehalt.

## Pikrinsaures Cadmiumoxyd.

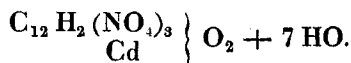
Zur Darstellung des pikrinsauren Cadmiumoxyds trug der Verf. frisch gefälltes kohlensaures Cadmiumoxyd in die wäßrige Auflösung einer aequivalenten Menge von Pikrinsäure ein. Aus dieser Lösung krystallisirten, jedoch erst nach mehreren Wochen, schöne hellgelbe Tafeln heraus, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen.

Aus 0,6604 Grm. dieses Salzes wurden erhalten

0,4355 Grm. Pikrinsäure und

0,1193 » Cadmiumoxyd.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



1) Journ. f. pr. Chem. Bd. XXXII, S. 35.

	Theorie	Gefunden
$C_{12} H_2 (NO_4)_3 O$	$= 63,40$ Proc.	$63,37$ Proc.
$Cd O$	$= 18,44$ »	$18,06$ »
$7 HO$	$= 18,15$ »	$18,57$ » (aus der
	<u>100,05.</u>	<u>100,00.</u> Differenz)

Als der Verf. in der Absicht, ein Salz mit geringerem Wassergehalte darzustellen, die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure einer beschleunigten Verdunstung unterwarf, erhielt er nur eine unansehnliche Krystallmasse.

#### Pikrinsaures Eisenoxydul.

Pikrinsaures Eisenoxydul stellte der Verf. auf drei verschiedenen Wegen dar:

- 1) durch Behandeln von reinem kohlen-sauren Eisenoxydul mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure,
- 2) durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch pikrinsauren Baryt und
- 3) durch Einwirkung einer concentrirten kochenden Lösung von Pikrinsäure auf metallisches Eisen.

Die Darstellung des pikrinsauren Eisenoxyduls mittelst Pikrinsäure und kohlen-saurem Eisenoxydul geschah wie folgt:

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak wurde in einer geräumigen Kochflasche durch doppelt kohlen-saures Natron zersetzt und die Flasche, die bis auf  $1\frac{1}{2}$  Zoll angefüllt war, auf einem Sandbade erhitzt, bis die Kohlensäure-Entwicklung ziemlich nachgelassen hatte. Der sich am Boden abscheidende dichte Niederschlag wurde mehrere Male mit ausgekochtem, noch heißem Wasser mit der Vorsicht ausgewaschen, daß beim Abheben des überstehenden Waschwassers Wasserstoffgas in die Flasche eingeführt wurde, so daß das kohlen-saure Eisenoxydul durchaus nicht mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen konnte. Nachdem das letzte Waschwasser abgehoben war, wurde mittelst eines langen Trichters, der bis auf den Boden der Flasche reichte, die heiße Lösung einer äquivalenten Menge Pikrinsäure zugesetzt und das Ganze während einer

Stunde auf dem Sandbade gekocht, dann filtrirt und zur Krystallisation hingestellt.

Bei der Darstellung des Eisenoxydulsalzes durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch pikrinsauren Baryt ist die Anwendung eines geringen Ueberschusses von schwefelsaurem Eisenoxydul anzurathen, da ein solcher zur Bildung guter, klarer Krystalle von pikrinsaurem Eisenoxydul beizutragen scheint.

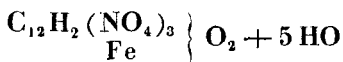
Das pikrinsaure Eisenoxydul, auf die eine oder die andere Weise dargestellt, bildet bräunlich gelbe Krystalle, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver geben und die sich schon unter 100° C., indem sie sich dunkel olivengrün bis schwarz färben, theilweise zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Salz eine so außerordentliche Beständigkeit, dafs dessen wäsrige Lösung wochenlang der Luft ausgesetzt werden kann, ohne dafs sich auch nur eine Spur von Eisenoxyd darin bildet.

0,4322 Grm. des Salzes gaben bei der Analyse

0,3293 Grm. Pikrinsäure und

0,0576 » Eisenoxyd.

Daraus ergibt sich die Formel



	Theorie	Gefunden
$\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3 \text{O}$	= 73,08	73,20
$\text{FeO}$	= 11,96	11,99
$5 \text{HO}$	= 14,95	14,81 (aus d. Diff.)
	<u>100,00.</u>	

Von der Darstellung des pikrinsauren Eisenoxyduls aus Pikrinsäure und metallischem Eisen wird weiter unten die Rede seyn.

Außer diesen einfachen pikrinsauren Salzen hat der Verf. mehrere pikrinsaure Doppelsalze dargestellt, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen. Dieselben wurden erhalten durch langsames Verdunsten gemischter wäsriger Lösungen von pikrinsaurem Natron (2 Aeq.) und einem anderen pikrinsauren Salze (1 Aeq.). Es wurden namentlich erhalten ein Magnesia-, ein Manganoxydul-,

ein Eisenoxydul-, ein Kobaltoxydul-, ein Nickeloxydul-, ein Zinkoxyd- und ein Cadmium-Doppelsalz. Ihrem äußeren Ansehen nach wenig von einander verschieden, stellen diese Verbindungen gelbe, blumenkohlartig verwachsene krystalinische Aggregate dar, die sich unter der Lupe als ein Haufwerk von gleichartigen Krystallen erweisen.

Die Analyse dieser Doppelsalze wurde ebenso ausgeführt, wie die der einfachen Salze. Aus der concentrirten wäßrigen Lösung wurde die Pikrinsäure durch Salzsäure gefällt, aus dem Filtrate das Metalloxyd nach bekannten Methoden abgeschieden und endlich das Natron als Chlornatrium bestimmt.

Versuche, unter Anwendung von pikrinsaurem Kali und pikrinsaurem Ammoniak anstatt des pikrinsauren Natrons analog zusammengesetzte Doppelsalze darzustellen, gaben keine befriedigenden Resultate.

**Pikrinsaures Magnesia-Natron.**

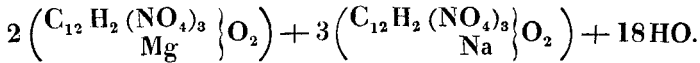
0,9608 Grm. dieses Salzes gaben:

0,7891 Grm. Pikrinsäure

0,0799 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia

0,1199 Grm. Chlornatrium.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:



	Theorie	Gefunden
5 (C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O) =	78,85 Proc.	78,90
2 Mg O =	2,87 »	3,00
3 Na O =	6,66 »	6,63
18 HO =	11,62 »	11,47 (Diff.)
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Die Trennung der Magnesia vom Natron wurde nach v. Schaffgotsch durch kohlenaures Ammoniak bewirkt.

**Pikrinsaures Manganoxxydul-Natron.**

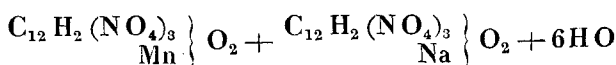
0,6783 Grm. dieses Salzes gaben bei der Analyse

0,555 Grm. Pikrinsäure

0,0461 » Manganoxxydul und

0,0708 » Chlornatrium.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:



	Theorie	Gefunden
2[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O] =	78,50 Proc.	78,60
MnO =	6,33 »	6,29
NaO =	5,53 »	5,47
6HO =	9,64 »	9,64 (Differenz)
	100,00	100,00

**Pikrinsaures Eisenoxydul-Natron.**

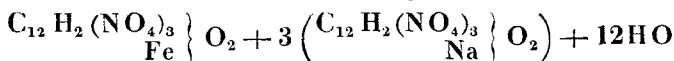
Aus 0,8351 Grm. dieses Salzes wurden erhalten:

0,6840 Grm. Pikrinsäure

0,0297 » Eisenoxyd

0,1320 » Chlornatrium.

Demnach ist das Salz zusammengesetzt nach der Formel:



	Theorie	Gefunden
4[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O] =	78,78 Proc.	78,67
FeO =	3,22 »	3,20
3NaO =	8,32 »	8,44
12HO =	9,68 »	9,69 (Differenz)
	100,00	100,00

**Pikrinsaures Kobaltoxydul-Natron.**

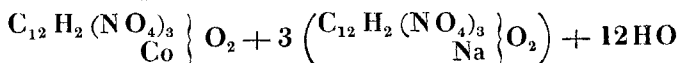
0,8551 Grm. dieses Salzes gaben:

0,6960 Grm. Pikrinsäure

0,0220 » Kobalt

0,1355 » Chlornatrium.

Dem entspricht am besten die Formel:



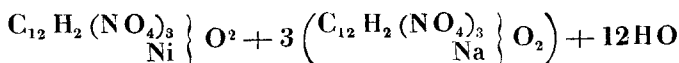
	Theorie	Gefunden
4[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O] =	78,64 Proc.	78,20
CoO =	3,39 »	3,35
3NaO =	8,31 »	8,40
12HO =	9,65 »	10,05 (Differenz)
	100,00	100,00

## Pikrinsaures Nickeloxydul-Natron.

Aus 0,7461 Grm. dieses Salzes wurden erhalten:

0,6118 Grm. Pikrinsäure  
 0,0250 » Nickeloxydul  
 0,1544 » Chlornatrium.

Daraus berechnet man die Formel:



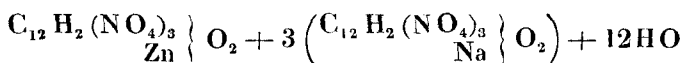
	Theorie	Gefunden
4[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O] =	78,71 Proc.	78,71
NiO =	3,30 »	3,35
3NaO =	8,31 »	8,18
12KO =	9,66 »	9,76 (Diff.)
	100,00.	100,00.

## Pikrinsaures Zinkoxyd-Natron.

0,9235 Grm. gaben:

0,7554 Grm. Pikrinsäure  
 0,0322 » Zinkoxyd  
 0,1440 » Chlornatrium.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



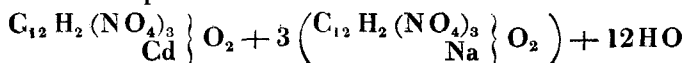
	Theorie	Gefunden
4[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O] =	78,48 Proc.	78,58
ZnO =	3,62 »	3,49
3NaO =	8,27 »	8,26
12HO =	9,63 »	9,67 (Diff.)
	100,00.	100,00.

## Pikrinsaures Cadmiumoxyd-Natron.

Aus 0,712 Grm. dieses Salzes wurden erhalten

0,5696 Grm. Pikrinsäure  
 0,0394 » Cadmiumoxyd  
 0,1101 » Chlornatrium.

Dem entspricht die Formel





	Theorie	Gefunden
$4[\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}]$	= 76,85 Proc.	76,76
CdO	= 5,58 »	5,54
3NaO	= 8,12 »	8,18
12HO	= 9,43 »	9,52 (Diff.)
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die pikrinsauren Salze mit Basen aus der sogenannten Magnesiagruppe scheinen sich auch untereinander zu Doppelsalzen verbinden zu können. Der Verfasser hat z. B. sehr schöne Krystalle von pikrinsaurem Nickeloxydul-Manganoxydul erhalten, hat aber bis jetzt nicht näher untersucht, in welchem Verhältniß die einzelnen Bestandtheile darin enthalten sind.

#### Pikrinsaure Thonerde.

Nach einer Angabe von Moretti<sup>1)</sup> sollen beim Zusammenbringen von Pikrinsäure mit salzsaurer Thonerde weiße Schüppchen erhalten werden; woraus diese bestehen, ist indess nicht untersucht worden<sup>2)</sup>.

Der Verf. hat gefunden, dafs beim Zusatz von Pikrinsäure zu neutralen Thonerdelösungen gar kein Niederschlag entsteht und dafs, wenn die Thonerdelösungen sauer sind, nur etwas der zugesetzten Pikrinsäure herausfällt.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat wird von einer siedenden wässrigen Pikrinsäurelösung in erheblicher Menge aufgenommen. Aus der Lösung krystallisiren, obschon erst nach mehreren Wochen, schöne gelbe Nadeln, die dem quadratischen System anzugehören scheinen. Dieselbe werden bei der Behandlung mit Wasser unter theilweiser Ausscheidung der Thonerde zersetzt.

0,5489 Grm. dieser Verbindung gaben bei der Analyse  
0,4028 Grm. Pikrinsäure und  
0,0446 Grm. Thonerde.

1) Gmelin's Handbuch (IV. Aufl.) Bd. V, S. 688.

2) Auch auf Zusatz von Pikrinsäure zu Brechweinstein sollen sich, nach Moretti, weiße Schüppchen abscheiden.

Diesen Zahlen würde am besten die folgende Formel entsprechen:

$$\text{Al}_2\text{O}_3, 2[\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}] + 16\text{HO}$$

	Theorie	Gefunden
$2[\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}]$	= 71,04 Proc.	70,49
$\text{Al}_2\text{O}_3$	= 8,29 »	8,13
$16\text{HO}$	= 20,66 »	21,38 (Diff.)
	100,00	100,00

#### Pikrinsaures Eisenoxyd.

In ganz ähnlicher Art wie auf Thonerdehydrat wirkt Pikrinsäure auf Eisenoxydhydrat ein. Aus der Lösung krystallisiren röthlichgelbe Nadeln, die sich nicht ohne Zersetzung in Wasser lösen, indem etwas Eisenoxyd abgetrennt wird.

Aus 0,6333 Grm. dieses Salzes wurden erhalten  
0,4279 Grm. Pikrinsäure und  
0,0772 Grm. Eisenoxyd.

Aus diesen Zahlen läßt sich die Formel ableiten;

$$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2[\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}] + 16\text{HO}$$

	Theorie	Gefunden
$2[\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)_3\text{O}]$	= 67,90 Proc.	68,14
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 12,34 »	12,19
$16\text{HO}$	= 19,76 »	19,67 (Diff.)
	100,00	100,00

Wie bereits oben angegeben wurde, wird bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf metallisches Eisen pikrinsaures Eisenoxydul erhalten. Es ist bemerkenswerth, daß hierbei durchaus keine Gasentwicklung stattfindet. Die Flüssigkeit färbt sich, während das Eisen gelöst wird, allmählich dunkelbraungrün, zugleich tritt Trübung ein in Folge der Ausscheidung einer schwarzen unlöslichen Substanz, die wegen feiner Vertheilung nur schwierig und unvollständig durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden kann.

Die nicht völlig geklärte Lösung gab beim Abdampfen eine aus warzenförmigen Aggregaten bestehende krystalli-

nische Masse, aus der erst nach 7 bis 8maligem Umkrystallisiren (und Filtration der Lösung) klare, gut ausgebildete Krystalle erhalten wurden. Diese gleichen in Bezug auf ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung vollkommen dem oben (S. 107) beschriebenen pikrinsauren Eisenoxydul.

Es ist hiernach klar, dass bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf Eisen ein Theil der ersteren unter Oxydation des Metalles eine tiefgreifende Zersetzung erleidet.

Aehnlich wie gegen Eisen verhält sich eine wässrige Auflösung der Pikrinsäure gegen metallisches Aluminium, Zink und Kupfer. Auch in diesen Fällen findet die Lösung des Metalles ohne Gasentwicklung und unter theilweiser Zersetzung der Pikrinsäure statt.

Dagegen werden Gold, Platin und Silber, im fein zertheilten Zustande der Einwirkung einer Pikrinsäurelösung ausgesetzt, durchaus nicht angegriffen.