ist, welche in ihnen hinsichtlich der Farben-Erzeugung zum Lichtvertreter wird und in dieser Hinsicht in der jetzigen Pflanzenwelt im kleinen und kleinsten Maassstabe darbietet, was bei vorweltlichen, zumal in den riesig gross entwickelten Pflanzen, sofern dieselben nahe der oder in der Polarzone lebten, im grössten Wirkungsverhältniss, hinsichtlich der Lichtvertretung geleistet wurde. Rücksichtlich der Grubenpflanzen aber hat man, so scheint es mir, den Lichtvertreter theils in ähnlichen, durch die Boden- und Luftfeuchte begünstigten Bethätigungen, theils vielleicht auch in Wirkungen stark brechbarer, sogenannter dunkeler (Mos er'scher) Strahlen zu suchen, Strahlen, deren Verhältniss zur lebenden Welt, zunächst Pflanzenwelt, zu befragen wohl der Mühe werth sein möchte. — Uebrigens giebt es auch Gewächse, die tief unterm Schnee ihr Grün entwickeln.

Beitrag zur Kenntniss der picrinsauren, nitrophenissauren und chrysolepinsauren Salze;

von

Dr. Theodor Rieckher,

Apotheker zu Marbach am Neckar, correspond. Mitglied des Vereins.

Die Picrinsäure (Kohlenstickstoffsäure), die Nitrophenissäure und die Chrysolepinsäure sind Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Stoffe. Sie haben neben dem, dass sie die letzten Oxydationsproducte durch die genannte Säure sind, auch noch eine gleiche chemische Zusammensetzung mit einander gemein. Man fing bereits an, nachdem die Identität der Nitrophenissäure mit der Picrinsäure durch Laurent erwiesen schien, auch die Chrysolepinsäure mit der genannten letztern zu vereinen und eine Säure statt der genannten drei anzunehmen. — Es kann einem speculativen Geiste nicht verargt werden, wenn er die verschiedenartigsten Reihen, wie die Salicylreihe, die Indig-, die Benzoe-, die Phenylreihe, so mannigfaltig und abweichend

sie auch sonst in ihren Verbindungen auftreten, dadurch an einander zu ketten sucht, dass sie mit Salpetersäure eine und dieselbe charakteristische Säure liefern. Es liegt nicht in meiner Absicht, die Analysen so ausgezeichnete Chemiker, die auf diesem Felde gearbeitet haben, zu annulliren, sondern gestützt auf die Resultate jener nur von mir darzuthun, dass diese drei Säuren, geeint durch ihre gleiche Zusammensetzung, dennoch getrennt werden müssen wegen ihres chemischen und physikalischen Verhaltens.

Die Darstellung der Chrysolepinsäure wurde genau nach Schunke (*XXXIX. Bd. pag. 1. v. Liebig's Annal.*) vorgenommen, die erhaltene Säure mit kohlen-saurem Kali behandelt und durch Zusatz von Salzsäure die reine Säure abgeschieden.

Chrysolepinsaures Kali.

Die reine Säure wurde mit Kali neutralisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Kalisalz in grossen Nadeln gewonnen. Die Analyse dieses Salzes ergab:

- I. 0,143 verloren bei 200° 0,007 Wasser.
 II. 4,957 » » 200° 0,009 »
 III. 0,200 » » 200° 0,006 »
 IV. 4,467 bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,382 schwefelsaures Kali = 0,2065 Kali = 47,69 Proc. Das Atomgewicht des Salzes berechnet sich hieraus zu 3332,7.
 V. 4,216 bei 130° getrocknet, gaben 0,393 schwefelsaures Kali = 0,2124 Kali = 47,47 Proc. Das Atomgewicht der Verbindung berechnet sich hieraus zu 3375,5.

	berechnet.	gefunden.	
$\text{C}^{12} =$	910,21	27,12	
$\text{H}^2 =$	24,95	0,74	
$\text{N}^3 =$	531,12	15,82	
$\text{O}^{13} =$	1300,00	38,75	
$\text{KO} =$	589,92	17,57	17,47
	<hr/> 3356,19	<hr/> 100,00.	

Schunke erhielt durch die Analyse des Kalisalzes 47,78 Proc. und 47,33 Proc. Kali; das chrysolepinsaure Kali krystallisirt aus conc. Lösungen in Nadeln von leb-

haftem Farbenspiel. Die gelbbraune Farbe derselben im durchfallenden Lichte ist deutlich wahrnehmbar. Löst man das Salz von Neuem in Wasser und überlässt es einer langsamen Krystallisation, so erhält man lange, vierseitige, hochrothe Nadeln, die unter dem Mikroskop nichts weniger als regelmässig erscheinen. Durch öfteres Umkrystallisiren vermindert sich die gelbbraune Farbe derselben, eine schöne hochrothe erscheint. Die Reflexion der blauen Farbe nimmt aber ab in demselben Verhältniss, als die hochrothe Farbe zunimmt. Die Lösung solcher mehrfach umkrystallisirten Salze ist nicht mehr braunroth, sondern hochroth.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit wird das Kalisalz bei Bereitung der Säure sehr oft dargestellt. Am reinsten erhält man durch Zersetzung von chrysolepinsaurem Quecksilberoxydul mittelst Chlorkalium. Das chrysolepinsaure Kali verpufft mit derselben Heftigkeit, wie das picrinsäure; mit conc. Schwefelsäure befeuchtet und gelinde erwärmt, verdampft zuerst Wasser; ist nach und nach so viel Wasser weggegangen, dass die Säure als solche nicht mehr bestehen kann, so hört plötzlich die Entweichung des Wasserdampfes auf und die Säure zersetzt sich, indem sie sich in andere Stoffe umsetzt, unter Ausstossen eines dicken erstickenden Nebels. Zurück bleibt das Kali, gebunden an Schwefelsäure. — Das Kalisalz ist wasserfrei.

Chrysolepinsaurer Baryt.

Dieses Salz lässt sich darstellen aus kohlen-saurem, salpetersaurem und salzsaurem Baryt; es ist ziemlich löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in breiten, unregelmässigen Blättern. Aus einer verdünnten, weingeistigen Lösung krystallisirt es in unregelmässig zusammen gruppirten Blättchen, deren Farbe bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem dagegen dunkelroth ist. Bei grösseren Gruppen erscheint diese dunkelrothe Farbe sammtartig. Lässt man eine wässrige Lösung an der Luft freiwillig sehr langsam verdampfen, so erhält man das Barytsalz in langen, zusammengedrückten Prismen,

deren Länge bis zu 2 Zoll wuchs; an den breitgedrückten Flächen setzten sich kleinere Krystalle an, die nach allen Richtungen die Flüssigkeit durchkreuzten.

I. 0,721 verloren bei 420° $0,101 = 14$ Proc. Wasser.

II. 0,834 verloren bei 200° $0,117 = 14,00$ Proc. Wasser.

III. 0,834 verloren bei 230° $0,132 = 15,82$ Proc. Erhitzt man das Barytsalz über 200° , so fängt das Uhrglas an, sich mit einem Anflug von Säure zu beschlagen.

I., II., III. waren aus Wasser krystallisirt.

IV. 0,572 verloren bei 420° $0,077 = 13,47$ Proc.

V. 0,426 verloren bei 200° $0,064 = 14,24$ Proc.

IV. und V. aus verdünntem Weingeist krystallisirt.

VI. 0,897 bei 200° getrocknet, gaben $0,350 \text{ BaO}, \text{SO}^3 = 0,2296$ Baryt $= 25,60$ Proc.

VII. 0,750 lufttrocknes Salz gaben $0,261 \text{ BaO}, \text{SO}^3 = 22,83$ Proc. Baryt.

Formel des lufttrocknen Salzes: $\text{BaO}, \text{C}^{12} \text{H}^2 \text{N}^3 \text{O}^{13} + 5 \text{ aq.}$

		I.	II.	IV.	V.
		VII.			
BaO	= 956,88	22,32	22,83		
Chr̄y	= 2766,32	64,58			
5 aq.	= 562,40	13,10	14,00	14,00	13,47
					14,24
	4285,60	100,00.			

Nimmt man statt 5 At. Wasser deren 6 an, so sollte der Wasserverlust 15,34 Procent betragen.

Die Formel des wasserfreien Salzes ist $\text{BaO}, \text{Chr̄y}$ und verlangt:

BaO	= 956,88	25,68	25,60
Chr̄y	= 2766,32	74,32	
	3723,20	100,00.	

Der Wassergehalt des Barytsalzes mag nun zu 5 oder 6 At. angenommen werden, aus der Analyse bei 220° getrockneten Salzes geht hervor, dass das Salz wirklich wasserfrei war. Ueber 230° entweicht Säure und ein solches Salz ist nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Die Bildung dieses basischen Salzes habe ich nicht näher untersucht, da offenbar eine constante basische Verbindung auf diese Weise nicht wohl erzielt werden konnte.

Chrysolepinsaurer Strontian.

Das Strontiansalz kann wie das Barytsalz erhalten werden; es setzt sich aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit als ein Gemisch von Krystallblättchen an, die eine helle, metallisch glänzende Oberfläche besitzen. In Wasser und mässig starkem Weingeist löslich.

I. 0,423 verloren bei 130° getrocknet 0,061 = 16,85 Proc. Wasser.

II. 0,327 bei 130° getrocknet gaben 0,108 schwefelsauren Strontian = 0,0608 SrO = 18,61 Proc.

Das Atomgewicht des Strontiansalzes berechnet sich hieraus zu 3477,7.

Die Formel des lufttrockenen Salzes ist $\text{SrO}, \text{Chr}\bar{\gamma} + 6 \text{ aq.}$

	berechnet.	I.
SrO = 647,28	15,83	
Chr $\bar{\gamma}$ = 2766,32	67,72	
6 aq = 674,82	16,45	16,85
4088,42	100,00.	

Die Formel des wasserfreien ist $\text{SrO}, \text{Chr}\bar{\gamma}$:

	berechnet.	II.
SrO = 647,28	18,92	18,61
Chr $\bar{\gamma}$ = 2766,32	81,08	
3413,60	100,00.	

Erhitzt man das Salz bis 230°, so färbt es sich bedeutend dunkler, der Verlust beträgt dann 19,17 Proc. Das Uhrglas beschlägt sich mit sublimirter Säure und das Salz löst sich nachher nicht mehr vollständig im Wasser.

Chrysolepinsaures Bleioxyd.

a) Basisches Salz von Schunke.

Nach letzterem soll man durch Vermischen einer kochenden Lösung des Kali oder Natronsalzes mit einem Ueberschuss von essigsurem Bleioxyd eine Verbindung erhalten, die in hellgelben Krystallblättchen von starkem Glanz krystallisirt; nach der Analyse wäre ihre Zusammensetzung:

Oftmals habe ich versucht, diesen Körper nach dieser Vorschrift zu erhalten, allein stets bekam ich eine Verbindung in spiessigen Krystallen. Erhitzt man aber eine Mischung von chrysolepinsaurem Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd zum Kochen und setzt basisch essigsaures Bleioxyd tropfenweise zu, so lange der entstandene Niederschlag sich wieder löst, so erhält man nach dem Filtriren diese Krystallblättchen von ausgezeichnete Schönheit. Die Anwesenheit eines basischen Salzes scheint mir aber durchaus nöthig.

I. 1,240 gaben bei 100° getrocknet 0,7988 PbO, SO^3
 = 0,58763 PbO = 47,39 Proc.

II. 1,500 gaben bei 100° getrocknet 0,9669 PbO, SO^3
 = 0,7113 PbO = 47,42 Proc.

	berechnet.	gefunden.	
2 Chr̄y = 5532,654			
A = 643,190		I.	II.
4 PbO = 5578,000	47,47	47,39	47,42
<hr/>			
11753,844.			

Schunke erhielt 47,56 Bleioxyd, also dasselbe Resultat.

Mit Schwefelsäure befeuchtet, entwickelt sich der deutliche Geruch von Essigsäure. In Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wird es zersetzt. Beim Abdampfen erhält man eine Verbindung in dunkelbraunen, metallglänzenden Schuppen.

b) Chrysolepinsaures Blei mit essigsaurem Bleioxyd.

Diese Verbindung bildet sich durch Zersetzung des Bleisalzes von Schunke mit Essigsäure oder durch Zusammenbringen von chrysolepinsauren Alkalien mit essigsaurem Bleioxyd.

Es setzt sich in dunkeln Krystallblättchen beim Abdampfen ab; mit Wasser gekocht, löst es sich nur zum Theil. Ein anderer Theil setzt sich in ein basisches Salz um.

In einer conc. Lösung des Salzes bewirkt ein kleiner Zusatz von Ammoniak eine sehr starke gelbe Fällung; der Niederschlag färbt sich dunkler beim Erwärmen und

scheint mit dem basischen Salz, durch Kochen entstanden, identisch zu sein.

I. 0,675 verloren bei 130° und 140° 0,035 = 5,33 Proc. Wasser.

II. 0,824 verloren bei 120° 0,040 = 4,85 Proc.

III. 0,614 lufttrockenes Salz gaben 0,358 PbO, SO³ = 0,263355 PbO = 43,10 Proc.

IV. 0,793 bei 130° getrocknet 0,479 PbO, SO³ = 0,352366 PbO = 44,43 Proc.

V. 0,650 von einer zweiten Bereitung bei 130° getrocknet 0,393 PbO, SO³ = 0,289101 PbO = 44,48 Proc.

VI. 0,690 bei 130° getrocknet verloren 0,034 = 4,50 Proc.

VII. 0,665 bei 130° getrocknet gaben 0,402 PbO, SO³ = 44,46 Proc.

Die Formel des lufttrockenen Salzes ist PbO, Chry + PbO, $\overline{A}$ + 3 aq.

	berechnet.	gefunden.			
Chry =	2766,327				
$\overline{A}$ =	640,840	III.	I.	II.	VI.
2 PbO =	2789,000	42,68	43,10		
3 aq. =	337,440	5,16	5,33	4,85	4,50
	<hr/> 6533,607.				

Die Formel des wasserfreien ist PbO, Chry + PbO, $\overline{A}$.

	berechnet.	gefunden.		
Chry =	2766,327			
$\overline{A}$ =	640,840	IV.	V.	VII.
2 PbO =	2789,000	44,94	44,43	44,48
	<hr/> 6196,167.			44,46

c) Neutrales chrysolepinsaures Bleioxyd.

Setzt man zu salpetersaurer Bleioxydlösung die freie Säure, so erhält man beim langsamen Verdunsten nadel-förmige Krystalle, die bei auffallendem Lichte röthlich, bei durchfallendem dagegen gelb erscheinen. Getrocknet stellen die Nadeln ein gelbrothes Pulver dar. Löst man dieses Salz in verdünntem Weingeiste und lässt diesen abdunsten, so erhält man das Bleisalz in zarten Nadeln von gelber Farbe krystallisirt. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz, unlöslich in Wasser, aus.

Bei 130° schmilzt es, löst sich jedoch vollständig in Wasser; bei 230° wird es braun und lässt dann beim Auflösen einen Rückstand.

Die wässrige Lösung mit essigsauerm Bleioxyd vermischt, giebt beim Abdampfen das unter VI. beschriebene Salz.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 4,396 verloren bei 100° 0,134 Wasser = 9,59 Proc.
 II. 0,663 verloren bei 130° 0,069 = 10,40 Proc.
 III. 0,482 verloren bei 100° 0,044 = 9,13 Proc.
 IV. 0,290 verloren bei 100° 0,036 = 10,41 Proc.
 V. 4,396 verloren bei 200° 0,158 = 11,31 Proc.
 VI. 4,396 verloren bei 230° 0,162 = 11,60 Proc. Das Salz war braun geworden; beim Auflösen im Wasser blieb ein Rückstand, war also theilweise zersetzt.
 VII. 0,562 lufttrockenes Salz gaben 0,2236 PbOSO³ = 0,4641 PbO = 29,20 Proc.
 VIII. 0,565 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,249 PbOSO³ = 0,1831 PbO = 32,42 Proc.
 IX. 0,418 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,184 PbOSO³ = 0,1353 PbO = 32,37 Proc.
 X. 0,252 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,110 PbOSO³ = 0,0809 PbO = 32,50 Proc.
 XI. 0,658 gaben 0,2991 PbOSO³ = 0,220 PbO = 33,56 Proc.
 XII. 0,753 gaben 0,3439 PbOSO³ = 0,253 PbO = 33,65 Proc.

Aus den gegebenen Analysen ergibt sich für die Formel des lufttrockenen Salzes PbO Chry + 5 aq.

	berechnet.	I.	II.	VII.
PbO = 1394,500	29,52			29,20
Chry = 2766,327	58,59			
4 aq. = 449,920	9,52	9,59	9,13	
aq. = 112,479	2,37			
	<hr/> 4723,226	<hr/> 100,00.		

Zwischen 100° und 130° ist der Wasserverlust = 4 At., so dass in dem bei 130° getrockneten Salze nur noch 1 At. Wasser zurückbleibt.

Formel des Bleisalzes bei 130° PbO Chry + aq.

	berechnet.	VIII.	IX.	X.
PbO = 1394,500	32,63	32,42	32,37	32,50
Chry = 2766,327	64,75			
aq. = 112,479	2,62			
	<hr/> 4273,306	100,00.		

Bei 200° scheint das Salz wasserfrei zu sein und daher die Formel desselben PbO Chry.

	berechnet.	XI.	XII.
PbO = 1394,500	33,77	33,56	33,65
Chry = 2766,327	66,23		
	<hr/> 4160,827	100,00.	

d) Dreifach basisch chrysolepinsaures Bleioxyd.

Wird das neutrale Salz mit Ammoniak behandelt, oder das Ammoniaksalz durch dreifach basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, so erhält man einen dunkelgelben, leicht absetzenden, nicht krystallinischen Niederschlag. Es ist wasserfrei, wenigstens ist das wenige Wasser, was es beim Trocknen verliert, als hygroskopisches Wasser anzusehen.

1,530 bei 450° getrocknet, gaben 1,244 PbOSO³ = 0,9157 PbO = 59,85 Proc.

Hieraus die Formel 3PbO + Chry.

	berechnet.	
3PbO = 4183,500	60,19	59,85
Chry = 2766,327	39,81	
	<hr/> 6949,827	100,00.

e) Fünffach basisch chrysolepinsaures Bleioxyd

erhält man durch Behandeln des letzten Salzes mit Ammoniak in der Wärme. Dunkelgelbes, amorphes Pulver.

Dieses Salz enthält 70—71 Procent Bleioxyd, was 5 At. PbO auf 1 Atom Säure entspricht.

Die Bleisalze detoniren beim Erhitzen sämmtlich und zwar desto heftiger, je basischer die Verbindung ist. — Mit Schwefelsäure erwärmt, zersetzen sich die Bleisalze unter Explosion und man kann bei den basischen Salzen nicht vorsichtig genug sein. Mit schwefelsaurer Ammoniak-Lösung digerirt, setzt sich das Salz in schwefelsaures Blei

um; in der Lösung bleibt chrysolepinsaures Ammoniak mit Ueberschuss von letzterem, wenn das Salz ein basisches war.

Chrysolepinsaures Natron.

Das Natronsalz lässt sich wie das Kalisalz darstellen, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem durch seine grössere Löslichkeit.

Aus seiner dunkelgefärbten Lösung scheidet sich beim Abdampfen das Salz in krystallinischen Rinden ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhielt ich zusammenhängende Massen von kleinen, glänzenden Nadeln, deren Flächen gestreift erscheinen. Nach Schunke soll man es in langen Nadeln erhalten, was mir nie glückte, ich mochte eine wässrige oder schwach weingeistige Lösung anwenden, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme abdampfen.

In Wasser und verdünntem Weingeiste löslich. Das Salz ist wasserfrei.

I. 4,259 gaben $0,341 \text{ NaO}, \text{SO}^3 = 0,449 \text{ NaO} = 41,84$
Proc. NaO.

II. 4,365 gaben $0,372 \text{ NaO}, \text{SO}^3 = 0,463 \text{ NaO} = 42,00$
Proc. NaO.

Formel des Natronsalzes:

		I.	II.
NaO =	390,897	12,38	11,84
Chr̄y =	2766,327	87,62	12,00
	<hr/> 3157,224	<hr/> 100,00.	

Chrysolepinsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz bildet sich durch Vermischen einer heissen Lösung des Kalisalzes mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd; beim Erkalten krystallisirt das Silbersalz in kleinen dunkelrothen Nadeln; anstatt des Kalisalzes lässt sich das Ammoniaksalz anwenden.

0,489 lufttrocknes Salz verloren bei 400° 0,007 Wasser; ist demnach wasserfrei.

1,237 bei 100° getrocknet, gaben 0,525 Chlorsilber
= 0,425 AgO = 34,35 Proc.

AgO =	1451,607	34,41	34,35
Chr̄y =	2766,327	65,59	
	<u>4217,934</u>	<u>100,00.</u>	

Beim Erhitzen verpufft es unter Funkensprühen. Die Versuche, das Silber als metallisches, quantitativ durch Erhitzen des Salzes mit einer gewogenen Menge reinen Kupferoxyds zu beschicken, misslang; anstatt dass durch die 5mal grössere Menge des Kupferoxyds die Zersetzung des Salzes unter Feuererscheinung vorgebeugt wurde, ging diese vielmehr unter heftigem Feuersprühen vor sich und machte jede quantitative Bestimmung auf diese Art unmöglich.

Chlorcalcium zersetzt chrysolepinsaures Kali nicht. Behandelt man chrysolepinsaures Natron mit schwefelsaurer Magnesia und dampft ab, so erhält man Nadeln oder Blättchen von rother Farbe, die oft recht hübsch zusammen gruppirt sind. Bei fernerm Abdampfen erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Brei von feinen gelben Nadeln, die ablaufende Flüssigkeit ist farblos. Versucht man das Salz auszuwaschen, so läuft eine tiefgelbroth gefärbte Flüssigkeit durchs Filter und das Salz löst sich merklich. Es scheint, die chrysolepinsaure Magnesia und das schwefelsaure Natron besitzen gleiche Löslichkeit in Wasser.

Chrysolepinsäure kann mit Kupferchlorid, essigsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd behandelt werden, ohne diese Salze zu zersetzen. Kupferoxydhydrat und das reine Oxyd werden nur in geringer Menge von ihr aufgenommen.

Beim langsamen Abdampfen giebt die Lösung eine braunrothe, sammtartige Salzmasse, die an den Wänden des Gefässes efflorescirt; wiederum in Wasser gelöst, erhält man spießige Krystalle, die das Licht dunkelroth zurückwerfen.

Lässt man eine Lösung von Chrysolepinsäure in Ammoniak bei einem Ueberschuss des letztern an der

Luft verdampfen, so erhält man dunkle, langgestreckte Octaëder mit rhombischer Basis, die bei reflectirtem Lichte eine dunkelblaue, bei durchfallendem dagegen eine gelbbraune Farbe zeigen. Ihre Lösung ist purpurroth mit einem Strich ins Braunrothe.

Zersetzung der Chrysolepinsäure durch Schwefelwasserstoff.

Sättigt man eine weingeistige Lösung der Chrysolepinsäure mit Ammoniak, leitet dann Schwefelwasserstoff hindurch, so lange es absorbirt, und bringt alsdann die Flüssigkeit im Wasserbade beinahe zur Trockne, um das überschüssige Schwefelammonium zu verjagen, so erhält man durch Auflösen des Rückstandes im Wasser und durch Zusatz von Essigsäure eine krystallinische Substanz. Sie ist von gelber Farbe, in undeutlichen Krystallen, in Wasser und Alkohol löslich, bildet mit Kali eine leicht lösliche Verbindung, mit Baryt nach einiger Zeit einen nicht krystallinisch werdenden Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man beim Abdampfen dunkle Krystalle. Wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte ammoniakhaltige Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit Essigsäure befeuchtet und abermals getrocknet und dann mit Aether ausgezogen, so tritt diese neue Säure an diese Lösungsmittel und es werden beim Abdampfen feine deutliche Blättchen von röthlicher Farbe erhalten.

Die geringe Menge der neuen Substanz erlaubte eine nähere Untersuchung nicht; bloss insofern ist die Thatsache von Werth, als Picrinsäure unter denselben Umständen nach Versuchen von J. Liebig keine derartige Verbindung giebt.

Die Nitrophenissäure wurde von Laurent entdeckt; man erhält sie entweder direct aus dem Phenylhydrat oder aus den Mutterlaugen des nitrophenesinsäuren Ammoniaks oder aus unreiner Nitrophenesinsäure durch weitere Behandlung mit Salpetersäure, indem man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird mit Ammoniak oder Kali neu-

tralisirt, und das erhaltene Kali oder Ammoniaksalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt; durch Zersetzung der genannten Salze mittelst Salpetersäure oder Salzsäure erhält man die Nitrophenissäure rein.

Die zu dem nachfolgenden Versuche angewandte Nitrophenissäure war aus reinem Phenylhydrat, aus der Fabrik des Hrn. Dr. Sell in Offenbach, dargestellt worden.

Nach Laurent krystallisirt diese Säure aus Wasser in rectangulären, sehr verlängerten Lamellen, an denen die beiden schmälern Seiten durch 4 andere Linien ersetzt sind. Aus Alkohol und Aether krystallisirt sie in grossen Blättern in derselben Form. Beim langsamen Erkalten erhält man vollkommen deutliche, zolllange Krystalle, in Form von 6seitigen Prismen; die Grundflächen sind durch die Spitzen eines rhombischen Octaëders ersetzt. Laurent krystallisirte Nitrophenissäure und Picrinsäure aus Aether und Alkohol mehrere Male um; während die erstere immer grosse Krystalle gab, konnten von der letztern nur sehr kleine erhalten werden. Indessen besitzen die Krystalle beider Säuren gleiche Form und gleiche Winkel.

Das nitrophenissaure Kali ist von Laurent analysirt worden; es ist wasserfrei und hat in der Analyse 47,44 Proc. Kali, also übereinstimmend mit dem picrinsauren und chrysolepinsauren Kali.

Das Barytsalz enthält nach demselben Chemiker 6 At. Wasser, von denen 4 At. bei 100°, die 2 letzten bei 150° weggehen, so dass die Formel des Barytsalzes ist:

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel genau überein.

Im Silbersalz fand Laurent 2,20 Proc. Wasser, was 4 Aequivalent Wasser beträgt. Das chrysolepinsaure so wie nach Dumas das picrinsaure Silberoxyd sind wasserfrei.

Die grösste Differenz zwischen den genannten drei Säuren finden wir in ihren Bleiverbindungen; es sind deshalb gerade diese einer specielleren Untersuchung

von meiner Seite gewürdigt worden, da ich auf keinem andern Wege die Nicht-Identität der genannten 3 Säuren schneller zu beweisen hoffte.

Laurent hat in seiner Arbeit über die Nitrophenisäure 3 Bleiverbindungen erwähnt, nämlich ein andert-halb-basisches ($3 \text{ PbO} + 2 \text{ N}\bar{\text{r}}$), ein zweifach-basisches ($2 \text{ PbO} + \text{N}\bar{\text{r}}$) und ein fünffach-basisches ($5 \text{ PbO} + \text{N}\bar{\text{r}}$).

Versetzt man eine kochende Lösung von nitrophenis-saurem Ammoniak mit einer ebenfalls kochenden Lösung von Bleizucker, so erhält man nach Laurent ein Gemisch von 2 Salzen, ein dunkelgelbes, in kleinen Krystallen, das sich zuerst absetzt, und ein hellgelbes, in verlängerten glänzenden Lamellen krystallisirend, das sich später abscheidet. Durch Schütteln mit Wasser und Abgiessen lässt sich letzteres trennen, stellt dann schiefe Prismen mit rectangulärer Basis dar und verpufft durch den Stoss. — Soweit Laurent.

Durch die angestellten Versuche wurde die Bildung dieser beiden Verbindungen bestätigt, allein durch Auflösen und Umkrystallisiren konnten sie nicht getrennt werden. Auffallend blieb es aber immer, dass bei Anwendung von neutralen Salzen 2 basische Salze entstehen sollten, deren Mutterlauge, die denn doch die freie Essigsäure enthalten müsste, nicht mehr sauer reagirt, als die ursprüngliche Bleizuckerlösung.

Ich hoffte dieser Frage näher zu kommen, indem ich

1) statt der genannten zwei Verbindungen bloss eine Verbindung in ihrer möglichsten Reinheit darzustellen versuchte;

2) indem ich die basischen Salze direct durch Anwendung von $1\frac{1}{2}$ -, 2- und 3fach-basisch essigsauerm Blei mit nitrophenissaurem Ammoniak hervorbrachte.

Setzt man nämlich der kochenden Lösung von Bleizucker etwas Essigsäure zu und dann nitrophenissaures Ammoniak, so erhält man beim Erkalten der Lösung das von Laurent beschriebene Bleisalz, bestehend aus hellgelben Prismen mit rectangulärer Basis. Die Anwesenheit des dunkelgelben basischen Salzes konnte nicht bemerkt

werden. — Auch konnte durch die freie Essigssäure keine basische Verbindung sich bilden.

Die Analyse ergab einen Bleigehalt von 42,36 Proc., 42,29 Proc. und 42,75 Proc. Bleioxyd.

Diesen Zahlen entspräche folgende Formel:

$\text{PbO}, \text{Nr} + \text{PbO}, \overline{\text{A}} + 3 \text{ aq. d. h. nitrophenissaures und essigsaures Bleioxyd mit 3 At. Wasser.}$

	berechnet	gefunden
2 PbO =	2789,00	42,68
Nr =	2766,32	42,36
$\overline{\text{A}}$ =	640,84	42,29
3 aq. =	337,44	42,75
	5,16	
	6533,60.	

Laurent erhielt 42,8 Proc. Bleioxyd und 3,6 Proc. Wasser; aus diesen Daten eliminirte er die Formel:

$(3 \text{ PbO} + 2 \text{ Nr}) + 3 \text{ aq.}$ Diese verlangt 41,61 Proc. PbO. Die Analyse ergab 4,2 Proc. mehr, wesshalb Laurent auf die Anwesenheit eines basischen Salzes schloss.

Ich habe bei der Chrysolepinsäure eines Bleisalzes erwähnt nach der Formel:

$\text{PbO}, \text{Chr} + \text{PbO}, \overline{\text{A}} + 3 \text{ aq.}$; die Nitrophenissäure bildet dieselbe Verbindung mit demselben Wassergehalt, nur mit ganz verschiedener Krystallform und Farbe.

Nimmt man nitrophenissaures Bleioxyd (erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Blei und Krystallisiren) und setzt essigsaures Bleioxyd zu, so erhält man beim Abdampfen dieselben hellgelben Blättchen.

2,362 lufttrockene Substanz¹ geben 1,360 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 1,00044 \text{ PbO} = 42,36 \text{ Proc.}$, also dieselbe oben beschriebene Verbindung.

Die Nitrophenissäure zeigt ein besonderes Bestreben, mit Bleioxyd eine basische Verbindung zu geben, und zwar immer nur zweifach basisch.

Fällt man zweifach basisch essigsaures Bleioxyd mit nitrophenissaurem Ammoniak, so erhält man ein orangefarbenes Salz, das bei 420° getrocknet 50,08 und 49,98 Proc. PbO enthält.

Es hat die Formel: $2 \text{PbO} + \text{N}\bar{\text{r}}$

	berechnet	gefunden
$2 \text{PbO} =$	2789,00	50,20 50,08
$\text{N}\bar{\text{r}} =$	2766,32	49,98
	<u>5555,32</u>	

und ist identisch mit dem von Laurent untersuchten Salze.

Erhitzt man Bleizucker, bis er schmilzt, sich aufblähet und schnell fest wird und löst dann die geschmolzene Masse in Wasser, so hat man, wie bekannt, $4\frac{1}{3}$ fach basisch essigsaures Bleioxyd in Lösung; mit nitrophenissaurem Ammoniak versetzt, erhält man einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse folgendes Resultat ergab:

1,880 bei 100° getrocknetes Salz gab 1,294 PbO, SO^3
 $= 50,80$ Proc.

Es war also dieses Salz nichts anderes als das zweifach basisch nitrophenissaure Bleioxyd.

Diese Umsetzung ist nach folgendem Schema zu erklären:

3 At. $4\frac{1}{3}$ fach basisch essigsaures Blei und	
4 „ nitrophenissaures Natron enthalten die Elemente von	
9 At. Bleioxyd	$\left\{ \begin{array}{ll} 9 \text{ PbO} & 4 \text{ NaO.} \\ 6 \bar{\text{A}} & 4 \text{ N}\bar{\text{r}}. \end{array} \right.$
6 „ Essigsäure	
4 „ Natron	
4 „ Nitrophenissäure	

Aus diesen Atomen gruppieren sich zusammen:

3 At. zweifach basisch nitrophenissaures Bleioxyd	$= 6 \text{ PbO}$	$3 \text{ N}\bar{\text{r}}.$
1 „ nitrophenissaures und essigsaures Bleioxyd	$= 2 \text{ PbO}$	$\text{N}\bar{\text{r}} \quad \bar{\text{A}}.$
1 „ essigsaures Bleioxyd	$= \text{PbO}$	$\bar{\text{A}}.$
4 „ essigsaures Natron		$4 \bar{\text{A}} \quad 4 \text{ NaO.}$
	<u>$= 9 \text{ PbO} \quad 4 \text{ N}\bar{\text{r}} \quad 6 \bar{\text{A}} \quad 4 \text{ NaO.}$</u>	

Die Bildung eines zweifachen basischen Salzes unter solchen Umständen ist für die Nitrophenissäure sehr charakteristisch, und hiemit die räthselhafte Bildung einer basischen Verbindung als zwei neutralen Salzen erklärt. Kommt essigsaures Bleioxyd mit nitrophenissaurem Am-

moniak zusammen, so bildet sich zweifach basisch nitrophenissaures Bleioxyd als orangefarbener, krystallinischer Niederschlag; da aber 4 At. des Ammoniaksalzes hier 2 At. essigsaures Blei zersetzen und bei der Bildung der basischen Verbindung 4 At. Essigsäure frei werden muss, so ist die Bildung der letzteren Verbindung abhängig von der frei werdenden Essigsäure. In einem gewissen Stadium verhindert sie die Bildung einer basischen Verbindung und es krystallisirt eine Verbindung von neutr. nitrophenissaurem und essigsaurem Bleioxyd. Es ist hierdurch erklärt, warum bei Anwendung von neutr. Salzen zuerst das basische sich ausscheidet und warum beim Zusatz von Essigsäure gleich von Anfang die Bildung einer basischen Verbindung verhindert wird.

Es war mir um so mehr erfreulich, die Resultate eines so ausgezeichneten Chemikers wie Laurent unterstützen und den möglichen Zweifel, den man ihnen unterlegen konnte, beseitigen zu können, als die gegenwärtige Zeit sich mehr durch Jagen nach Neuem als durch Feststellung des Bekannten, gewiss nicht zu ihrem eigenen Vortheil auszeichnet. —

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die neutrale Bleiverbindung der Nitrophenissäure zuzufügen. Nitrophenissaures Ammoniak gibt mit salpetersaurem Bleioxyd ein in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, was als die Verbindung PbO, N_2 anzusehen ist.

Ich habe diese Krystalle untersucht, allein trotz aller angewandten Sorgfalt in der Darstellung, sowie in der Analyse fiel der Bleigehalt immer 40—45 Proc. niedriger aus. — Mein ganzer Vorrath von Nitrophenissäure war verbraucht, so dass ich genöthigt war, diese Untersuchung später wieder aufzugreifen.

Ich gehe nun über zur Picrinsäure; Marchand hat eine interessante Abhandlung darüber publicirt, deren zweitem Theile wir noch entgegensehen.

Was die Bleisalze betrifft, so sind die nachfolgenden mit Ausnahme des zweifach basischen wasserhaltigen,

unter dem Mikroskope lauter amorphe Niederschläge ohne Zeichen von Krystallisation.

Fällt man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von picrinsaurem Ammoniak mit essigsurem Bleioxyd, so erhält man einen hochgelben bis ins Orange gehenden, amorphen Niederschlag. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch freies Ammoniak.

I. 4,349 bei 120° getrockneten Salzes gaben 4,299 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 70,83 \text{ Proc.}$

II. 4,090 bei derselben Temperatur getrocknet gaben 4,065 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 71,58 \text{ Proc.}$

5 PbO + Pr.

5 PbO =	6972,50	71,59	gefunden.	
Pr =	2766,32	28,41	70,83	71,58
	<hr/>	<hr/>		
	9738,82	100,00.		

Fällt man picrinsaures Ammoniak mit dreifach basisch essigsurem Bleioxyd, so erhält man einen gelben pulverigen Niederschlag.

I. 4,269 bei 120° getrockneter Substanz gaben 4,054 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 60,92 \text{ Proc.}$

II. 4,827 bei 120° getr. gaben 4,504 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 60,50 \text{ Proc.}$

3 PbO + Pr.

3 PbO =	4183,50	60,19	gefunden.	
Pr =	2766,32	39,81	60,92	60,50
	<hr/>	<hr/>		
	6949,82	100,00.		

Digerirt man neutr. picrinsaures Bleioxyd (erhalten durch Fällen von picrinsaurem Ammoniak mit essigsurem Blei) mit Ammoniak im Ueberschuss in der Wärme, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und die Farbe des Niederschlags geht ins Orange über.

Der amorphe Niederschlag gab bei der Analyse

4,282 bei 120° getr. gaben 4,225 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 70,30 \text{ Proc.}$

Demnach zusammengesetzt nach der Formel $\text{Pr} + 5 \text{PbO}$.

Digerirt man dasselbe Bleisalz mit Ammoniak in der Kälte, statt in der Wärme, so erhält man eine Verbindung, die weit weniger orange gefärbt ist, als die eben genannte.

4,772 gaben bei 120° getr. 4,454 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 60,36 \text{ Proc.}$ folglich zusammengesetzt nach der Formel $\text{Pr} + 3 \text{PbO}$.

Versetzt man eine Lösung von picrinsaurem Ammoniak mit etwas Ammoniak und fällt damit eine heisse Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen gelb-orangen Niederschlag.

2,117 bei 150° getr. gaben 1,741 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 60,49 \text{ Proc.}$

2,199 bei 150° getr. gaben 1,820 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 60,88 \text{ Proc.}$

Demnach zusammengesetzt nach der Formel $3 \text{ PbO} + \text{Pr}$.

Nimmt man zwei gleiche Volumen einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd, digerirt den einen Theil mit Bleioxyd, um dreifach basisch essigsäures Bleioxyd zu erhalten und fügte sodann das Volumen der neutr. essigsäuren Lösung zu, so hat man zweifach basisch essigsäures Bleioxyd in Lösung; denn

Fällt man diese Lösung mit picrinsaurem Ammoniak, so erhält man einen hellorangen Niederschlag, der wasserhaltig ist.

1,054 verloren bis 150° erhitzt 0,094 = 8,91 Proc.

0,960 bei 150° getrocknet gaben 0,663 $\text{PbO}, \text{SO}^3 = 51,01 \text{ Proc.}$

Die wasserhaltige Verbindung hat daher die Formel $2 \text{ PbO} + \text{Pr} + 5 \text{ aq.}$

	berechnet.	gefunden.
2 PbO =	2789,00	
Pr =	2766,32	
5 aq. =	562,40	
	<hr/> 6117,72.	

Die wasserfreie dagegen $2 \text{ PbO} + \text{Pr}$.

	berechnet.	gefunden.
2 PbO =	2789,00	
Pr =	2766,32	
	<hr/> 5555,32.	

Eine kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch die freie Picrinsäure nicht zersetzt; setzt man sie dagegen zu einer kochenden Lösung von essigsäurem Bleioxyd, so entsteht ein gelber, heller Niederschlag, der unter dem Mikroskop deutliche Krystalle zeigt. Im Wasserbad und später bis auf 150° erhitzt, verliert er nur wenig Wasser.

4,122 bei 150° getr. Substanz gaben 0,785 PbO, SO_3
= 51,46 Proc.

Was die Formel betrifft, so ist die Verbindung als zweifach basisch picrinsaures Blei anzusehen.

Analyse der Harzer Schwefelsäure, nebst Erörterungen über das Vorkommen des Arsens in derselben;

von

Dr. C. Herzog.

In dem Julihefte dies. Archivs ist vom Herrn Hofrath Wöhler eine Mittheilung über den Arsengehalt der Harzer Schwefelsäure veröffentlicht, woraus sich ergibt, dass nach den Versuchen des Dr. Schnedermann diese Säure jetzt nur in 10000 Pfund $\frac{3}{10}$ Pfund arsenige Säure enthält; ferner frei von Salpetersäure und Stickoxyd ist. — Nach einer früheren Untersuchung des Herrn Dr. Meurer (Archiv d. Pharm. Bd. 38. pag. 152.) enthielt diese Säure im Pfunde 4,1213 Gran arsenige Säure, welches auf 10000 Pfd. über $5\frac{3}{10}$ Pfund beträgt, also nahe 18 mal so viel, als nach ersterer Untersuchung. — Ohne im Geringsten Misstrauen in die eine oder andere Analyse zu setzen, nahm ich mir vor, eine ausführliche Untersuchung mit der jetzt von Oker in den Handel kommenden Schwefelsäure anzustellen, und verschaffte mir die nöthige Menge aus einem grossen Ballon.

Die Säure ist wasserhell, geruchlos, spec. Gewicht 1,831. Nach Beaumé 65°. — Beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit trübe von sich abscheidenden schwefelsaurem Bleioxyd und zeigt anfangs einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure. — Durch Schwefelwasserstoff entsteht in der verdünnten und darauf filtrirten Schwefelsäure anfangs ein schwach gelblicher und dann dunkel-orangefarbener Niederschlag, welcher sich nicht völlig in verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit auflöst. Der Rückstand verhält sich wie Schwefelantimon mit Spuren von