

tem salpetriganrem Salz bestimmen, durch Ausmittelung des Gewichts von salpetrigsaurem Silberoxyd, welches sich niederschlägt wenn man der vorher mit Kohlensäure neutralisirten Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd zusetzt.

Zum Schlusse habe ich noch die Constitution der analysirten Salze zu besprechen. Gehört die Untersalpetersäure, welche sie enthalten, zu den Säuren, welche sich mit Basen unzersetzt verbinden? oder sind diese Salze durch Vereinigung von basisch salpetrigsaurem Bleioxyd entstandene Doppelsalze? Letztere Ansicht steht mit den Thatsachen offenbar mehr in Einklang als erstere, sowohl hinsichtlich der Eigenschaften der freien Untersalpetersäure, als auch der beiden untersalpetersauren Salze: Diese Salze scheinen in der That nur mit mehreren Aequivalenten Basis existiren zu können. So wie das Bleioxyd das einzige Oxyd ist, welches in Wasser lösliche, basische Verbindungen bildet, so kann nur es allein auch sich mit den Elementen der Untersalpetersäure verbinden; alle Versuche wenigstens, welche ich anstellte, um mit anderen Basen correspondirende Verbindungen hervorzubringen, waren fruchtlos. Die Untersalpetersäure scheint demnach eine Doppelsäure zu seyn, analog der Unterschwefelsäure und unterschwefligen Säure, jedoch veränderlicher, als diese und schwieriger mit Basen Verbindungen eingehend.

(Annal. de Chimie et de Phys. 3e Serie T. II. p. 87.)

---

## Analyse der Kohlenstickstoffsäure; von J. Dumas.

---

Diese Säure habe ich zu einer Zeit, wo ihre eigentliche Constitution noch unbekannt war, *Picrinedure* (*acide picri-*

que) genannt, obschon ihr ganzes Verhalten darauf hindeutete; daß sie als Bestandtheil eine Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalte.

Die von mir analysirte Picrinsäure war durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo gewonnen. Die Abweichung zwischen meiner Analyse und der von Liebig veranlaßte mich, meine Versuche mit neuen Produkten zu wiederholen; ich erhielt die nämlichen Resultate.

Später fand Piria, daß man bei Behandlung von Salicin mit Salpetersäure eine schön krystallisirte, farblose Säure erhalte, die er anfangs für eine neue hielt, später aber durch die Analyse und an ihrem Verhalten für Picrinsäure erkannte. Keine Verfahrungsweise zur Darstellung dieser Säure liefert sie schneller und reichlicher, als die Behandlung von Salicin mit Salpetersäure.

Man weiß, daß Piria die Bildung von Picrinsäure auch bei der Behandlung von Salicylwasserstoff mit Salpetersäure beobachtet hat, man wird sehen, daß sie von Delalande bei seinen Untersuchungen über das Coumarin leicht erhalten wurde. Die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Körpern sind leicht zu erfassen, wenn man von den nachstehenden Analysen ausgeht.

I. 1,205 geschmolzener Picrinsäure gaben 1,400 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

0,423 desselben Produktes gaben 66 C. C. feuchtes Stickgas bei 13°,5 und 0,764 M. B.

II. 0,870 von einer anderen Säure gaben 1,005 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

III. 0,472 gaben 0,540 Kohlensäure und 0,068 Wasser

Es wurde also erhalten in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	32,1 —	31,95 —	31,6
Wasserstoff . . .	1,4 —	1,34 —	1,6
Stickstoff . . .	18,5 —	18,50 —	18,5
Sauerstoff . . .	48,0 —	48,21 —	48,3
	100,0 —	100,00 —	100,0.

Diese Resultate führen zu folgender Formel:

12 At. Kohlenstoff . . . .	918,24 —	31,8
6 „ Wasserstoff . . . .	37,50 —	1,2
6 „ Stickstoff . . . .	531,12 —	18,4
14 „ Sauerstoff . . . .	1400,00 —	48,6
	2886,86 —	100,0.

Diese Formel läßt sich durch  $C_{12} H_4 N_6 O_{14}$ ,  $H_2 O$  ausdrücken.

*Picrinsaures Ammoniak.* — Es wurde durch Krystallisation der mit Ammoniak gesättigten Auflösungen von Picrinsäure erhalten.

I. 0,400 picrinsaures Ammoniak gaben 0,421 Kohlensäure und 0,094 Wasser. Das Salz war bei  $120^\circ$  getrocknet.

0,300 gaben 55 C. C. trockenes Stickgas bei  $0^\circ$  und 0,76.

II. 0,277 Salz, von einer anderen Bereitung, gaben 0,293 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

III. 0,500 sehr schön krystallisiertes Salz gaben 0,535 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	29,1 —	29,2 —	29,6
Wasserstoff . . .	2,6 —	2,8 —	2,4
Stickstoff . . .	23,2 —	23,2 —	23,2
Sauerstoff . . .	45,1 —	44,8 —	44,8
	100,0 —	100,0 —	100,0.

und führt nothwendig zu folgender Formel:

12 At. Kohlenstoff . . . . .	918,2	—	29,6
12 „ Wasserstoff . . . . .	75,0	—	2,4
8 „ Stickstoff . . . . .	708,0	—	22,8
14 „ Sauerstoff . . . . .	1400,0	—	43,2
	<hr/>		
	3101,2	—	100,0.

*Picrinsaures Silberoxyd* erhält man durch doppelte Zersetzung von picrinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, bei concentrirten Flüssigkeiten.

I. 0,412 gaben 0,174 Chlorasilber.

0,305 desselben Salzes gaben 0,236 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

II. 0,803 gaben 0,618 Kohlensäure und 0,062 Wasser

Dies gibt in 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . . .	21,4	— 21,39
Wasserstoff . . . . .	1,1	— 0,85
Silber . . . . .	31,8	— „

Das picrinsaure Silberoxyd enthält also:

12 At. Kohlenstoff . . . . .	918,2	—	21,7
6 „ Stickstoff . . . . .	531,1	—	12,5
4 „ Wasserstoff . . . . .	25,0	—	0,6
14 „ Sauerstoff . . . . .	1400,0	—	33,3
1 „ Silber . . . . .	1351,6	—	31,9
	<hr/>		
	4225,6	—	100,0.

*Picrinsaures Kali.* Ich erhielt dieses Salz in schönen Nadeln mit allen Eigenschaften, wie sie Liebig angibt. Es ergab sich indessen in unseren Analysen eine geringe Differenz; während er nur 16,2 pCt. Kali gefunden hat, bekam ich ohngefähr 17 pCt. Da Herr Liebig das Kali als Chlorkalium bestimmt hat, so kann man vermuthen, daß ein Theil davon durch Verflüchtigung verloren wurde.

I. 0,360 picrinsaures Kali gaben 0,279 schwefels. Salz.

II. 0,500 gaben 0,051 Wasser und 0,483 Kohlensäure;

die Verbrennung wurde unter Zusatz von Antimonoxyd hergestellt.

Dasselbe Salz gab 16,7 pCt. Kali; dies entspricht in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.
12 At. Kohlenstoff .	917,2	— 26,4	— 26,7
6 „ Stickstoff .	531,1	— „	— „
6 „ Wasserstoff .	37,4	— 1,0	— 1,1
14 „ Sauerstoff .	1400,0	— „	— „
1 „ Kali . .	580,9	— 16,9	— 16,7 — 17,1
	3475,6.		

*Picrinsaurer Baryt.* Nach den Analysen von Liebig besteht das neutrale Barytsalz aus:

1 At. Picrinsäure . . . . .	2774
1 „ Baryt . . . . .	956
6 „ Wasser . . . . .	675
	<hr/> 4405.

Dieses Salz verlor bei 100° nahezu 4 Atome Wasser. Ich habe es nicht untersucht, es war aber der Gegenstand einiger Versuche von Hrn. Piria, die ihm einige Anomalien, hinsichtlich der Anzahl von Atomen Wasser, welche das Salz bei 100° verliert, zeigten.

Meine Analysen ließen keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Picrinsäure; ihre Constitution blieb aber noch ungewiss. Die Entdeckung der Materie, welche Laurent *Phénylhydrat* nannte, hat diese Zusammensetzung vollkommen bestätigt, insofern daraus hervorgeht, daß die

Picrinsäure,  $\left. \begin{matrix} C_{12} H_4 O \\ 3 N_2 O_4 \end{matrix} \right\} H_2 O$ , durch Substitution aus  $C_{12}$

$H_{10} O$ ,  $H_2 O$  gebildet wird. Diese rationelle Formel wird viel Licht auf die noch ungewisse Constitution des Salicins und einiger, für die Theorie der organischen Chemie noch wichtiger Verbindungen werfen.