

## Über einige Salze der Pikraminsäure.

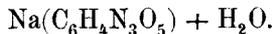
Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Die pikraminsauren Salze sind wenig gekannt; ich stellte zum Zwecke ihres Studiums einige derselben dar und gebe hie-mit ihre kurze Beschreibung. Die Darstellung geschah in zweierlei Weise: die unlöslichen Salze wurden durch Fällung, die löslichen durch Auflösen des betreffenden Carbonates in Pikraminsäure erhalten.

### Pikraminsaures Natrium.



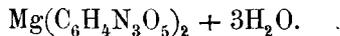
Es wurde durch Eintragen der berechneten Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in wässrige Pikraminsäure dargestellt. Die tiefrothe Lösung gab keine schönen Krystalle; auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden nur dunkelrothe, krystallinische Krusten erhalten.

1. 0·6735 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nach dem Trocknen bei  $120^\circ$  0·0505 Grm. = 7·50%  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei einer anderen Bestimmung wurden 7·66%  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Die Rechnung verlangt für 1 Molekül 7·53%  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0·8675 Grm. entwässerter Substanz gaben nach dem Ab-rauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0·2725 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0\cdot0881$  Grm. = 10·16% Na; bei einer anderen Bestimmung resultirten nach derselben Methode 10·19% Na.
3. 0·2325 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei  $15^\circ \text{C}$ . und 739 Mm. Druck 37·4 CC. = 0·0433 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Natrium =  $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)$

	Verlangt	Gefunden
Na . . . . .	10·41%	10·18%
N . . . . .	19·00	18·62

Eigenschaften: Dunkelrothe, krystallinische Krusten; verliert bei 115—120° das Krystallwasser; beim langsamen Erhitzen über 150° findet ruhige Zersetzung statt, beim raschen Erhitzen erfolgt eine heftige Explosion. Bei 15·5° C. löst sich 1 Theil des wasserfreien Salzes in 48·63 Theilen Wasser, oder 100 Theile Wasser von dieser Temperatur lösen 2·06 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser löst es sich sehr leicht auf.

#### Pikraminsaures Magnesium.



Die Darstellung geschah durch Kochen der äquivalenten Mengen von basischem Magnesiumcarbonat und Pikraminsäure mit Wasser und Krystallisation des stark eingeeengten Filtrates.

1. 0·0736 Grm. des exsiccatorgetrocknenen Salzes verloren bei 110° 0·086 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 11·68\%$ .  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  verlangt 11·39%  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 1·261 Grm. des entwässerten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Fällung des  $\text{MgSO}_4$  0·323 Grm.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0·0698$  Grm.  $= 5·54\%$  Mg; bei einer anderen Analyse wurden auf dieselbe Weise 5·62% Mg gefunden.
3. 0·188 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 17° C. und 727·5 Mm. Druck 33·6 CC.  $= 0·038$  Grm. N.

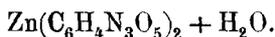
Wasserfreies pikraminsaures Magnesium  $= \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Mg . . . . .	5·71%	5·58%
N . . . . .	20·00	20·23

Eigenschaften: Dunkelrothbraune, kleine Blättchen, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren, über 140° sich aber zersetzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° C. in 17·9 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur lösen

5·5842 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

### Pikraminsaures Zink.



Durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit  $\text{ZnCl}_2$  wurde dieses Salz als eigelber Niederschlag erhalten.

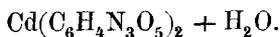
1. 0·3997 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei  $115^\circ$  0·0156 Grm.  $= 3\cdot90\%$   $\text{H}_2\text{O}$  ab. Der Theorie nach sind für 1 Molekül Krystallwasser  $3\cdot76\%$   $\text{H}_2\text{O}$  nothwendig.
2. Das Salz wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, das  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt und das Zn als  $\text{ZnO}$  gewogen.  
0·8094 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0·1376 Grm.  $\text{ZnO} = 0\cdot1104$  Grm. Zn.
3. 0·351 Grm. des entwässerten Salzes lieferten nach der Methode von Dumas 56·8 CC.  $= 0\cdot0639$  Grm. N (bei  $22\cdot5^\circ$  C. und 736·5 Mm. Barometerstand).

Für wasserfreies pikraminsaures Zink  $= \text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Zn. . . . .	14·10%	13·64%
N . . . . .	18·22	18·20

Eigenschaften: Das Salz stellt ein gelbes Pulver vor, das unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint. Im wasserfreien Zustande ist es grüngelb gefärbt. Beim langsamen Erhitzen findet zwischen  $140$ — $150^\circ$  ruhige Zersetzung statt. In Wasser ist es sehr schwer löslich: 100 Theile Wasser von  $23^\circ$  C. lösen 0·017 Grm. Salz oder: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei  $23^\circ$  C. in 5890·5 Theilen Wasser. — 100 Theile Wasser von  $100^\circ$  C. lösen 0·0543 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben bedarf 1842·2 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

### Pikraminsaures Cadmium.



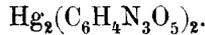
Das pikraminsaure Cadmium wurde durch Kochen von Pikraminsäure mit überschüssigem Cadmiumcarbonat erhalten Nach dem Erkalten des Filtrates schied sich das Salz in Nadeln aus.

1. 0·2967 Grm. des exsiccatorgetrocknenen Salzes verloren bei 115° C. 0·011 Grm. = 3·71% H<sub>2</sub>O; für Cd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt die Rechnung 3·54% H<sub>2</sub>O.
2. 0·6543 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2644 Grm. CdSO<sub>4</sub> = 0·1424 Grm. Cd.
3. 0·307 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 734·2 Mm. Druck 46·0 CC. = 0·0522 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Cadmium = Cd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Verlangt	Gefunden
Cd . . . . . 22·05%	21·76%
N . . . . . 16·54	16·89

Eigenschaften: Grüngelbe Nadeln, nach dem Entwässern grün werdend; beim langsamen Erhitzen auf etwa 140° zersetzt sich das Salz ruhig und färbt sich dabei braun. In Wasser ist es schwer löslich: bei 23° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0823 Theile wasserfreies Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1215 Theilen Wasser. Bei 100° C. lösen 100 Theile Wasser 0·3144 Theile Salz, d. h. 1 Theil des wasserfreien Salzes bedarf 318 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung.

#### Pikraminsaures Quecksilberoxydul.



Es wurde durch Fällung von Quecksilberoxydulnitrat mit pikraminsaurem Magnesium erhalten.

1. Die exsiccatorgetrockene Substanz verlor bei 115° nur eine Spur an Gewicht; das Salz ist daher wasserfrei.
2. 0·4205 Grm. des trockenen Salzes gaben nach der Dumas'schen Methode bei 18·5° C. und 731·9 Mm. Barometerstand 38·0 CC. = 0·043 Grm. = 10·24% N. Hg<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verlangt 10·56% N.

Eigenschaften: Ein zinnberrothes Pulver, welches unter dem Mikroskop körnig-krystallinisch erscheint. Beim Erhitzen auf 120° färbt es sich dunkler und verliert bei dieser Temperatur 8·72% an Gewicht, was etwa 4 Molekülen Krystallwasser gleich-

käme (Rechnung hiefür  $8 \cdot 41\%$ ); es enthält dann aber nur  $8\%$  N (gegen  $10 \cdot 56\%$  der Theorie). Über  $120^\circ$  erhitzt, wird das Salz noch dunkler und nimmt dabei stetig an Gewicht ab; es erleidet somit schon bei  $120^\circ$  eine Zersetzung. In Wasser ist das pikraminsäure Quecksilberoxydul so gut wie unlöslich; denn bei  $17 \cdot 5^\circ$  C. lösen 100 Theile Wasser blos 0·0048 Theile Salz, oder 1 Theil Salz löst sich in 21010 Theilen Wasser — und 100 Theile Wasser von  $100^\circ$  C. nehmen 0·008 Theile des Salzes auf, oder 1 Theil desselben bedarf 12481 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Dem entspricht auch die Erscheinung, dass sich siedendes Wasser, mit pikraminsäurem Quecksilberoxydul in Berührung, kaum merklich färbt, während andere Salze sofort wenigstens orangegelbe Lösungen geben.

#### Pikraminsaures Quecksilberoxyd.



Dieses Salz wurde durch Fällung von pikraminsäurem Magnesium mit  $\text{HgCl}_2$  als rothbrauner Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine ockergelbe Farbe angenommen hatte.

1. 0·8032 Grm. der über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz aufbewahrten Substanz verloren bei  $115^\circ$  C. 0·0247 Grm. =  $3 \cdot 08\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt  $2 \cdot 93\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0·2618 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei  $21 \cdot 5^\circ$  C. und 729·4 Mm. Barometerstand 33·7 CC. = 0·0377 Grm. =  $14 \cdot 39\%$  N.

$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$  verlangt  $14 \cdot 10\%$  N.

Eigenschaften: Das pikraminsäure Quecksilberoxyd stellt ein ockergelbes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop feine Nadeln zeigt, und das im wasserfreien Zustande etwas dunkler gefärbt ist. Bei allmählichem Erhitzen auf  $140$ — $145^\circ$  zersetzt es sich ruhig unter Braunfärbung. In Wasser ist es nur wenig löslich: 100 Theile Wasser von  $18^\circ$  C. lösen 0·032 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben löst sich in 3172·6 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 100 Theile Wasser von  $100^\circ$  C. lösen 0·0802 Theile des wasserfreien Salzes, d. h. 1 Theil Salz bedarf 1151 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

## Pikraminsaures Blei.



Beim Versetzen von pikraminsaurem Magnesium mit Bleizucker entsteht ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser mit rubinrother Farbe löst und beim Erkalten dieser Lösung in feinen Nadeln krystallisirt.

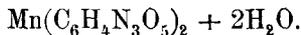
Eine Wasserbestimmung ergab, dass diese Nadeln wasserfrei sind.

1. 0.763 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.383 Grm.  $\text{PbSO}_4 = 0.26165$  Grm. Pb.
2. 0.406 Grm. Salz gaben nach der Methode von Dumas bei  $18^\circ\text{C}$ . und 713.6 Mm. Barometerstand 52.7 CC. = 0.0583 Grm. N. Pikraminsaures Blei =  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$ .

Verlangt	Gefunden
Pb . . . . . 34.33%	34.29%
N . . . . . 13.93	14.36

Eigenschaften: Rothbraune, feine Nadeln, die sich beim allmöglichen Erhitzen zwischen  $140$ — $150^\circ\text{C}$ . ruhig zersetzen. 100 Theile Wasser von  $20.5^\circ\text{C}$ . lösen 0.038 Grm. Salz, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 2632.8 Theilen Wasser von der bezeichneten Temperatur. — 100 Theile Wasser von  $100^\circ\text{C}$ . lösen 0.067 Theile Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1494.6 Theilen siedenden Wassers.

## Pikraminsaures Mangan.



Das Salz wurde durch Kochen von  $\text{MnCO}_3$  mit wässriger Pikraminsäure dargestellt; aus dem eingeeengten, blutrothen Filtrat krystallisirte dann die Verbindung heraus.

1. 0.670 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $120^\circ\text{C}$ . 0.0502 Grm. =  $7.49\%$   $\text{H}_2\text{O}$  und ein andermal gaben 0.5565 Grm. Salz 0.041 Grm. =  $7.37\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , im Mittel also  $7.43\%$ .  $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  verlangt  $7.39\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0.6198 Grm. des wasserfreien Salzes gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällung des  $\text{MnSO}_4$  mit Schwefelammonium 0.1166 Grm.  $\text{MnS} = 0.0737$  Grm. Mn.

3. 0·247 Grm. der entwässerten Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 731 Mm. Druck 41·0 CC. = 0·0463 Grm. N.

Wasserfreies pikraminsaures Mangan =  $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$ .

	Verlangt	Gefunden
Mn . . . . .	12·20%	11·89%
N . . . . .	18·63	18·75

Eigenschaften: Das pikraminsaure Mangan krystallisirt in feinen, dunkelstahlgrünen, glänzenden Nadeln, die zu himbeerartigen Aggregaten vereinigt auftreten; zerrieben, bilden sie ein braunrothes Pulver. Das Krystallwasser entweicht bei 115—120°, über 150° findet Zersetzung statt. 100 Theile Wasser von 19° C. lösen 1·0261 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren bedarf 97·46 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

#### Pikraminsaures Kobalt.



Es wurde durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit  $\text{CoCl}_2$  dargestellt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist wasserfrei.

- 0·469 Grm. des Salzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·156 Grm.  $\text{CoSO}_4$  = 0·0591 Grm. Co.
- 0·3555 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 15·5° C. und 745·6 Mm. Druck 55·5 CC. = 0·0647 Grm. N.

Für pikraminsaures Kobalt =  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$

	Berechnet	Gefunden
Co . . . . .	12·89%	12·61%
N . . . . .	18·48	18·20

Eigenschaften: Ein erbsengelber, amorpher Niederschlag, der sich über 140° C. unter Zersetzung dunkler färbt. In Wasser ist das Salz fast unlöslich: 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0308 Grm. Salz oder 1 Theil des Salzes löst sich in 3292·8 Theilen siedenden Wassers.

## Pikraminsaures Nickel.



Die Darstellung geschah durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit  $\text{NiSO}_4$ .

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

1. Zur Nickelbestimmung wurde die Verbindung mit Schwefelsäure abgeraucht, das  $\text{NiSO}_4$  mit  $\text{NaOH}$  gefällt und als  $\text{NiO}$  gewogen. 0·6563 Grm. Substanz gaben 0·1077 Grm.  $\text{NiO} = 0\cdot0869$  Grm. Ni.
2. 0·3615 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei  $17\cdot5^\circ \text{C}$ . und 727·2 Mm. Barometerstand 57·8 CC.  $= 0\cdot0653$  Grm. N.

Pikraminsaures Nickel =  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2$

	<u>Verlangt</u>	<u>Gefunden</u>
Ni . . . . .	12·89%	13·25%
N . . . . .	18·48	18·06

Eigenschaften: Ein dunkelolivengrünes, amorphes Pulver. Zwischen  $140\text{--}145^\circ$  beginnt sich das Salz zu zersetzen und färbt sich dabei braungrün; in Wasser ist es noch etwas schwerer löslich, als das Kobaltsalz; denn 100 Theile Wasser von  $100^\circ \text{C}$ . lösen 0·0286 Theile Salz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 3532·5 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Die beschriebenen pikraminsauren Salze besitzen verschiedene Farben und geben je nach ihrer Löslichkeit dunkelblutrothe bis hellorange gefärbte Lösungen. Beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa  $150^\circ \text{C}$ . ruhig und verlieren dabei stetig an Gewicht; erfolgt aber dieses Erhitzen rasch, so tritt Explosion ein, am heftigsten bei dem Natrium- und Bleisalz. Schlag bewirkt keine Explosion. Beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure findet ebenfalls eine ruhige Zersetzung statt. Das Krystallisationsvermögen der beschriebenen Salze ist kein namhaftes; am schönsten und leichtesten krystallisirt noch das Mangansalz beim freiwilligen Verdunsten der Lösung.