

Über eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenylsäure.

Von Heinrich H l a s i w e t z.

Das Studium der Reductionsweisen organischer Nitroverbindungen hat sich bis jetzt vornehmlich auf die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrats (Zinin), des essigsauren Eisens (Bechamp), des schwefligsauren Ammoniaks (Piria) und des Wasserstoffes (Geuther) beschränkt. Ammoniumsulfhydrat, essigsaures Eisen und Wasserstoff haben den gleichen Erfolg: Allgemein wird NO_4 zu NH_2 ; die Reductionsderivate, die man dadurch kennen gelernt hat, sind hauptsächlich Amidsäuren und Amide. Etwas complicirter sind die Umwandlungen durch schwefligsaures Ammoniak, wobei Reduction und Substitution neben einander gehen. Nitrirte Kohlenwasserstoffe, die bis jetzt untersucht sind, werden zu (Ammoniaksalzen von) Säuren, und statt NO_4 der früheren Verbindung findet man $\text{NH}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in der neuen. Noch ganz unbekannt aber sind in diesem Betracht die Wirkungen des Cyans und seiner Verbindungen, die doch sonst auch kräftig reducirend sich gestalten.

Wie eine solche Wirkung bei organischen nitrirten Körpern verlaufen müsste, wäre gleichwohl bei der grossen Beweglichkeit der Molecule der beiden Arten von Verbindungen, bei der Leichtigkeit, mit welcher namentlich der Stickstoff seine Rolle wechselt, *a priori* nicht leicht zu bestimmen.

Um so versprechender erschien der Versuch, der hier allein entscheiden konnte, und in der That bin ich, indem ich einen solchen unternahm, zu einigen neuen Verbindungen gelangt, die eigenenthümlich genug in Constitution und Verhalten sind, um die Hoffnung zu hegen, dass diese Reaction, weiter ausgedehnt, noch mehr interessante Ergebnisse liefern werde.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung hat sich Herr Ludwig Barth aufs thätigste theiligt, und ich drücke ihm hiemit meinen besten Dank aus.

Es wurde fürs erste eine hochnitrierte, leicht in grösserer Menge zu beschaffende Verbindung gewählt, die Trinitrophenylsäure. Dadurch, dass diese mit Cyankalium in Wechselwirkung gebracht wurde, wurde das Kalisalz einer neuen Säure erhalten, welches als der Ausgangspunkt der anderen Salze zunächst beschrieben sein möge.

Mischt man eine Lösung von Pikrinsäure mit einer von Cyankalium, beide concentrirt und heiss, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine intensiv blutrothe Farbe an und erfüllt sich mit feinen dunklen Krystallen, die sie nach dem Auskühlen breiig erstarren machen. Nach mehrfachen Erfahrungen ist das beste Verhältniss der anzuwendenden Substanzen:

2 Theile Cyankalium (nach v. Liebig's Methode bereitet) in 4 Theilen Wasser gelöst, und in die, auf etwa 60° erwärmte Flüssigkeit die heisse Lösung von 1 Theil Pikrinsäure in 9 Theilen Wasser unter stetem Umrühren einzutragen. Die Masse riecht stark nach Ammoniak und Blausäure und wird beim Erkalten zu einem weichen Krystallbrei. Nach einigen Stunden wurde sie durch Leinen abgeseiht, und dann zwischen Papier unter starkem Druck abgepresst.

Die rothbraune, bronzartige rohe Krystallmasse wurde hierauf mit wenig Wasser zerrieben, in einer Schale erhitzt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Hierauf neuerdings abgepresst, mit viel Wasser in einem Kolben siedend gelöst, durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt und krystallisiren gelassen.

Das dunkelpurpurne Filtrat überzieht sich bald mit einer metallgrünen Haut und setzt kleine, braunrothe, schuppige Krystalle an, die das auffallende Licht grün reflectiren. Dieses

Kalisalz

besitzt folgende Eigenschaften: Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem völlig löslich. Die Lösung zeigt eine reine Purpurfarbe, und ist so intensiv, dass einige Stäubchen heiss gelöst, genügen, eine grosse Wassermenge noch schön roth zu färben. Verdünnter Alkohol löst es gleichfalls. Auf Platin erhitzt verpufft es mit ziemlich starkem Knall, einer schwachen Feuererscheinung und einer grauen Wolke. Diese Zersetzung tritt bei etwa 215° C. ein. In einer Röhre erhitzt,

wird der Knall sehr heftig. Auch concentrirte Schwefelsäure bringt es zum Verpuffen.

Die Lösung des Salzes wird gefällt von Silber, Blei, Quecksilber und Barytsalzen. Keine Fällungen bringen hervor: Kalk, Strontian, Zink, Kupfersalze. Cyan lässt sich in der Lösung nicht auf gewöhnliche Art nachweisen. Fügt man zu einer, nur mässig concentrirten Lösung des Salzes eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so fällt schnell ein braunrother krystallinisch pulveriger Niederschlag heraus, der aber nach analytischen Versuchen nichts anderes ist, als dasselbe Kalisalz, welches durch diesen Zusatz einfach an Löslichkeit einzubüssen scheint.

Wenn man das, nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellte rohe Kalisalz durch Auswaschen nicht schon gut gereinigt hat, so kann es kommen, dass es beim nachherigen Umkrystallisiren nur als braune krümlige, undeutlich krystallinische Masse mit grünem Glanz herausfällt. In diesem Falle löst man diese neuerdings und versetzt die überkühlte Lösung mit kohlensaurem Kali, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Siedend gelöst verwandelt er sich dann leicht in Krystalle.

Die Analysen sind mit, bei 100° getrockneter Substanz von verschiedener Bereitung ausgeführt:

Grm. Substanz					
I. 0·3045	gaben	0·355	Kohlensäure und	0·0432	Wasser.
II. 0·3090	„	0·338	„ „	0·040	„
III. 0·3373	„	69	C. C. Stickstoff bei 12° C. u.	715	Millim. B. 1)
IV. 0·3525	„	70·7	„ „ „ „	11° „ „	717·3
V. 0·3797	„	77	„ „ „ „	12° „ „	716·2
VI. 0·2368	„	0·0693	Grm. schwefelsaures Kali		
VII. 0·3134	„	0·090	„ „ „	„	„
VIII. 0·300	„	0·087	„ „ „	„	„
IX. 0·320	„	0·090	„ „ „	„	„
X. 0·270	„	0·077	„ „ „	„	„

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	31·79	31·59	„	„	„	„	„	„	„	„
H	1·57	1·42	„	„	„	„	„	„	„	„
N	„	„	22·81	22·52	22·63	„	„	„	„	„
KO	„	„	„	„	„	15·84	15·54	15·80	15·22	15·44

1) Die Stickstoffbestimmungen sind mit Berücksichtigung der Erfahrungen Limpricht's (Annal. Bd. 108, S. 46) ausgeführt.

Hieraus berechnet sich :

		Theorie			Mittel der Versuche	
C ₁₆	—	96	—	31·46	—	31·69
H ₄	—	4	—	1·31	—	1·49
N ₅	—	70	—	22·93	—	22·65
O ₁₁	—	88	—	28·83	—	„
KO	—	47·2	—	15·47	—	15·56
		305·2	—	100·00		

Um wenigstens annähernd zu erfahren, wie viel Stickstoff in anderer als in der Form von NO₄ in der Verbindung enthalten sei, wurde eine Bestimmung desselben durch Glühen mit Natronkalk gemacht. Man erhielt 14·8 Proc. Stickstoff. Für 3 Äq. N ergibt die Rechnung 13·7.

Natronsalz.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Cyannatrium auf Pikrinsäure. Die Verbindung ist viel löslicher als das Kalisalz, die Ausbeute desshalb und weil es wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit schwer zu reinigen ist, gering. Es ist dunkelgrün mit Metallglanz, die Lösung roth.

Ammoniaksalz.

Eine concentrirte Lösung des Kalisalzes lässt auf Zusatz von Salmiaklösung bald metallglänzende dunkle Krystalle fallen, während sich die Flüssigkeit mit einer grünen Haut überzieht.

Das Salz lässt sich leicht umkrystallisiren und bildet, namentlich aus nicht zu concentrirter Lösung sehr schöne kleine keilförmige Krystalle von braunrother Körper- und grüner Flächenfarbe. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem völlig mit intensiver, prächtiger Purpurfarbe. Auf Platin erhitzt blitzt es mit einer Feuererscheinung ab wie Schiesspulver. Die Analyse ergab (bei 100° getrocknet):

Grm. Substanz

I.	0·300	gaben	0·3725 Kohlensäure und	0·0845 Wasser.
II.	0·300	„	0·367 „ „	0·0635 „
III.	0·253	„	0·3134 „ „	0·0650 „
IV.	0·276	„	71 C. C. Stickstoff bei 11° C. und	721·86 Millim. B.
V.	0·326	„	82 „ „ „ „	12 „ 717·3 „ „

Nach der Formel $C_{16}H_4N_5O_{11} \cdot NH_4O$ verhalten sich Rechnung und Versuch wie folgt:

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.
C_{16}	96	33·80	33·86	33·36	33·99	„	„
H_8	8	2·82	3·12	2·35	2·85	„	„
N_6	84	29·58	„	„	„	29·27	29·13
O_{12}	96	33·80	„	„	„	„	„
284		100·00					

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 19·03% Stickstoff, N_2 als 2 (NO_4) angenommen bleiben für N_4 berechnet 19·70%.

Barytsalz.

Die Lösung des reinen Kalisalzes gibt mit Chlorbaryum einen fast zinnoberrothen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heissem aber vollständig mit Purpurfarbe.

Getrocknet nimmt er einen prächtig lichtgrünen Metallglanz an und erscheint beim Zerreiben, wobei er etwas elektrisch wird, wieder roth. Er verpufft mit blendend grünem Licht.

Vermischt man concentrirte heisse Lösungen von Cyanbaryum und Pikrinsäure, so wird die Flüssigkeit ebenso blutroth wie bei Anwendung von Cyankalium. Alsbald scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab, der in kaltem Wasser wenig löslich ist. Er hat getrocknet eine schöne rothbraune Farbe, ist aber weder krystallinisch, noch in siedendem Wasser ganz löslich. Der, aus der heissen Lösung herausgefallene Antheil ist ein purpurbraunes Pulver mit grünem Glanz, der ungelöste Theil braust mit Säuren auf und enthält ohne Zweifel viel kohlensauren Baryt.

Die analysirte Substanz war bei 100° getrocknet.

Grm. Substanz

I.	0·2985	gaben	0·3140 Grm. Kohlensäure und	0·042 Grm. Wasser.
II.	0·2195	„	39 C. C. Stickstoff bei 8·5° C. u.	726·38 Millim.
III.	0·3172	„	0·110 Grm. schwefelsauren Baryt.	
IV.	0·299	„	0·1052 „	„

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	28·69	28·69	„	„	„
H_4	4	1·20	1·56	„	„	„
N_5	70	20·92	„	20·41	„	„
O_{11}	88	26·30	„	„	„	„
BaO	76·6	22·89	„	„	22·78	23·11
334·6		100·00				

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 12·87% Stickstoff, für N₃ berechnet sich 12·55% Stickstoff.

Kalksalz.

Eine heisse, gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Chlorcalciumlösung versetzt, gibt keinen Niederschlag, sondern lässt nach etwa 24stündigem Stehen ausserordentlich schöne grüne metallglänzende Nadeln des Kalksalzes anschliessen, die oft eine Länge von einem halben Zoll erreichen.

Sie halten bei 100° noch 3 Äquiv. Wasser zurück.

Grm. Substanz

I. 0·274	gaben	0·306	Grm. Kohlensäure und	0·065	Grm. Wasser.
II. 0·2467	„	48	C. C. Stickstoff bei 12° C. und 715	Millim. B.	
III. 0·300	„	0·0655	Grm. schwefelsauren Kalk,		
IV. 0·308	„	0·0675	„ „ „		

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₁₆H₄N₅O₁₁ · CaO + 3Aq.

		berechnet	I.	II.	III.	IV.
C ₁₆	—	96 — 30·67	— 30·45	— „	— „	— „
H ₇	—	7 — 2·23	— 2·63	— „	— „	— „
N ₅	—	70 — 22·36	— „	— 21·73	— „	— „
O ₁₄	—	112 — 35·80	— „	— „	— „	— „
CaO	—	28 — 8·94	— „	— „	— 8·99	— 9·02
		313 — 100·00				

Bei 140° verloren 0·449 Grm. Substanz 0·0395 Grm. Wasser = 8·79 Proc., für 3 Äquiv. berechnet sich 8·62 Proc.

Das Strontiansalz

wurde durch Zersetzung einer Kalisalztlösung mit salpetersaurem Strontian in der Form einer, getrocknet pulverigen, grün glänzenden, undeutlich krystallinischen Ausscheidung erhalten. Es verpufft mit rother Flamme.

Silbersalz.

Der braune Niederschlag, welcher in einer Lösung des Kalisalzes durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, trocknet nach dem Auswaschen zu einer dunkelgrünen, metallglänzenden Masse ein.

Er verpufft beim Erhitzen und löst sich in viel siedendem Wasser mit Purpurfarbe. Bei 100° getrocknet gaben:

0·2147	Grm. Substanz	0·2035	Grm. Kohlensäure,
0·247	„	0·094	„ Chlorsilber,
0·400	„	0·153	„ „

		berechnet		gefunden	
C ₁₆	—	96	— 25·67	— 25·85	— „
H ₄	—	4	— 1·07	— „	— „
N ₅	—	70	— 18·72	— „	— „
O ₁₁	—	88	— 23·53	— „	— „
AgO	—	116	— 31·01	— 30·77	— 30·93
		374	— 100·00		

Bleisalz.

Eine Lösung des Kalisalzes wird von einer Bleizuckerlösung ziemlich vollständig gefällt. Der Niedersehlag, zunächst braunroth und sehr voluminös, wird nach kurzer Zeit dunkelviolettbraun und pulverig (*a*). Er löst sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe, die Lösung überzieht sich bald mit einer bronzefarbigen glänzenden Krystallhaut und setzt Krystalle an, die unter dem Mikroskop betrachtet aus äusserst feinen Nadeln bestehen. Nach dem Trocknen sind sie von lichtbraunrothem Äusseren mit grünlichem Schimmer.

Auf Platin erhitzt verpuffen sie sehr lebhaft.

Als der rohe Bleizuckerniederschlag (*a*) mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet wurde, war er, obschon die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt war, nur theilweise zersetzt. Beim Auskochen der Masse mit Wasser lief eine gelbrothe Flüssigkeit ab, die nach dem Erkalten braune blättrige Krystallbüschel (*b*), ansetzte, deren Analyse zeigte, dass sie dieselbe Zusammensetzung haben, wie die von *a*. Sie glänzen stark aber ohne grünen Schimmer, verhalten sich in der Hitze wie die vorigen, ihre Lösung ist dunkelgoldbraun.

a) bei 100° getrocknet gaben:

0·311 Grm. Substanz 0·2904 Grm. Kohlensäure und 0·043 Wasser.
0·3554 „ „ 0·1424 „ schwefels. Bleioxyd.

b) bei 100° getrocknet gaben:

0·300 Grm. Substanz 48·5 K. C. Stickstoff bei 10° und 721·8 Millim. B.
0·301 „ „ 0·122 Grm. schwefels. Bleioxyd.

		berechnet		(<i>a</i>)	(<i>b</i>)
C ₁₆	—	96	— 25·98	— 25·46	— „
H ₄	—	4	— 1·08	— 1·53	— „
N ₅	—	70	— 18·94	— „	— 18·36
O ₁₁	—	88	— 23·83	— „	— „
PbO	—	111·5	— 30·17	— 29·80	— 29·83
		269·5	— 100·00		

Es ergibt sich also aus den vorstehend beschriebenen Salzen für die darin enthaltene Säure die Formel $C_{16}H_5N_5O_{12}$. Vor allem muss es auffallen, dass das die Formel der, aus der Harnsäure abstammenden Purpursäure ist, und dass die Salze, dieser Zusammensetzung nach — denn die freie Purpursäure ist ja nicht bekannt — mit den purpursäuren Salzen isomer sind.

Es ist nun höchst interessant, zu vergleichen, wie weit bei dieser Gleichheit der Mengen der constituirenden Bestandtheile auch die chemische und physikalische Ähnlichkeit geht.

1. Die Säure der untersuchten Salze, die ich Isopurpursäure nennen möchte, scheint eben so wenig zu isoliren zu sein, wie die Harnpurpursäure.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes z. B. mit Schwefelsäure, so tritt bald eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit verwandelt ihre Farbe in braungelb, es entwickelt sich ein stechender Geruch, der dem der Essigsäure (Cyansäure?) gleicht, zugleich aber nimmt man auch eine Spur Untersalpetersäure wahr, und es scheiden sich braune amorphe Flecken aus, wie sie als Zersetzungsproduct von Cyanverbindungen häufig auftreten.

Filtrirt man ab, und dampft ein, befreit dann den Rückstand durch Alkohol von schwefelsaurem Kali, und verdunstet die alkoholische Lösung, so scheidet sich aus dieser eine gewisse Menge eines bräunlichen oder orangefarbigem Absatzes ab, welcher nichts Krystallinisches zeigt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann sehr concentrirt werden, ohne zu krystallisiren. Endlich erhält man eine dickliche gelbbraune unkrystallinische Masse.

Der Versuch, aus einem der Salze durch andere Säuren, unorganische wie organische (Weinsäure, Oxalsäure), die Säure abzuscheiden, wurde vielfach wiederholt und modificirt, hatte aber immer eine weiter gehende Zersetzung zur Folge.

(Aus diesem Grunde lässt sich auch, so prächtig die Farbe der Lösungen dieser Salze ist, mit denselben nicht färben; ohne Beizen sind sie nicht schön und haltbar, und auf gebeizten Zeugen werden sie rasch zerstört.)

Die Reaction ferner zwischen Metallsalzen und Schwefelwasserstoff führt eben so wenig zum Ziele, denn sie trennt die Metalle nicht vollständig ab, wie bei dem Bleisalz gezeigt ist.

2. Die Säure scheint, wie die Harnpurpursäure es ist, zweibasisch zu sein. Die letzte, dieses Verhältniss der Purpursäure behandelnde Arbeit von Beilstein macht es ersichtlich, wie schwierig es dort ist, zweibasische Salze darzustellen.

Ähnlich verhält es sich auch hier.

Neutrale isopurpursäure Salze scheinen sich zu bilden:

- a) Beim Zusammenbringen der Lösung des Kalisalzes mit Ätzkalilösung. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine prächtig dunkelviolette Farbe an und es fällt ein eben solcher Niederschlag heraus, eine Reaction also, die wieder durchaus mit der des purpursäuren Kalis oder des Murexids correspondirt. Es gelang aber nicht, die Verbindung schnell genug abzusecheiden. Nach kurzer Zeit, sehr schnell beim Erwärmen, wird sie missfarbig, endlich braun.

Dampft man ab, so erhält man eine zerfliessliche Salzmasse, die sich in Alkohol nicht löst. Auf Zusatz einer stärkeren Säure treten die in 1. beschriebenen Erscheinungen ein.

- b) Ganz wie das Kalisalz verhält sich das Ammoniaksalz gegenüber den ätzenden Alkalien.
- c) Beim Zusammenreiben des Barytsalzes mit Barytwasser wobei es augenblicklich eben so schön dunkelviolett wird wie das Kalisalz. Darauf folgt aber auch eben so rasch eine Missfarbe und weitere Zersetzung.
- d) Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein braunvioletter, gelatinöser Niederschlag eines basischen Salzes, der leider der Reinigung grosse Schwierigkeiten bot. Ein sehr basisches Salz entsteht auf diese Weise auch aus Murexid (Beilstein).

3. Das Aussehen ziemlich aller der untersuchten Salze ist dem der purpursäuren in hohem Grade ähnlich.

In den Löslichkeitsverhältnissen derselben ist, so weit das ohne quantitative Versuche zu beurtheilen möglich ist, kaum ein Unterschied merklich.

Die Farbe der Lösungen ist von derselben Schönheit wie die der purpursäuren Salze.

Die Zersetzung in höherer Temperatur ist nur beim purpursäuren Silberoxyd angegeben, welches verpufft. Wahrscheinlich thun das

andere Salze auch. Die isopurpursäuren Salze verpuffen alle. (Dieser Umstand macht bei den Analysen oft grosse Vorsicht nöthig.)

4. Über Krystallform und optisches Verhalten einiger isopurpursäuren Salze hatte mein verehrter Freund Professor Grailich die Gefälligkeit mir folgendes mitzuthemen.

„Isopurpursäures Ammoniak und Murexid verhalten sich krystallographisch und optisch ganz gleich. Bei dem purpursäuren Ammoniak sind die Krystalle grösser und an den Enden mehr entwickelt. Es ist aber bei dem einen wie bei dem anderen gewagt, von einem bestimmten Krystallsysteme zu sprechen. Die Umrisse



machen das rhombische System am wahrscheinlichsten; dann müssen aber noch die dünnsten Lamellen für gewöhnliches zerstreutes Tageslicht, wie man es bei Mikroskopen anwendet, absolut undurchsichtig sein, denn ich konnte weder bei dem purpursäuren noch bei dem isopurpursäuren Salz beim Decken zwischen den gekreuzten Nicols eine Farbenerscheinung wahrnehmen.

Es ist dies nicht unwahrscheinlich, weil der ausgezeichnete grüne Flächenschiller ein sicheres Merkmal optischer Metallicität ist. Die braune Körperfarbe im diffusen Licht macht eine merkbare Durchsichtigkeit nicht nothwendig.

Die Kaliverbindung scheint der Ammoniakverbindung isomorph zu sein; die Blättchen sind aber minder gut krystallisirt, ihre Umrisse selten zu haben, und was sie alle auszeichnet, ist eine tiefe Streifung, welche wirklich frappant an Schmetterlings-Flügelschuppen erinnert. Einige sehr feine Blättchen, die im auffallenden Licht hellbraun erscheinen, danken bei näherer Untersuchung ihre helle Farbe dem Zusammenwirken der braunen Körperfarbe mit dem metallischen grünen Schiller.

Die eigentliche Entscheidung über das Krystallsystem des Murexids sowohl wie der beiden isopurpursäuren Salze kann erst geführt werden, wenn entweder noch viel feinere Blättchen, oder viel grössere Krystalle hergestellt werden.

Der isopurpursäure Kalk gehört zum rhombischen System; ein rhombisches Prisma, dessen (wahrscheinlich makro-

diagonale) Kanten durch breite Pinakoidflächen abgestumpft erscheinen.

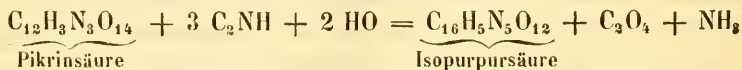
Die Enden der Krystalle sind niemals deutlich ausgebildet. Gewöhnlich bricht das Prisma mit einer matten und splittrigen rechtwinklig aufgesetzten Endfläche ab, bei der man im Zweifel bleibt, ob sie wirklich Krystallfläche ist.

Doch zeigen sich Spuren von (wahrscheinlich Brachy-)Domen, ihnen entspricht auch die, an sehr kleinen Aggregaten häufig zu beobachtende Zwillingsbildung, in welcher zwei Prismen sich unter Winkeln von circa 60° kreuzen.

Die Krystalle sind bis in die kleinsten Splitter fast absolut opak. Die Körperfarbe ist dunkelbraunroth mit einem Stich ins Violette; im reflectirten Licht zeigt sich merklich grüner Schiller von fahlem Tone, ohne dass eine bestimmte Orientirung der Polarisation derselben anzugeben wäre. Wird ein etwas breites und glänzendes Prisma aus einander gebrochen und werden die Bruchstücke rechtwinklig gekreuzt neben einander gelegt, so zeigt die dichroskopische Loupe kaum eine Spur von Unterschied in den beiden Stücken: in beiden Fällen scheint das Licht, entsprechend den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen, am intensivsten und gleich grün gefärbt für Schwingungen rechtwinklig zur Reflexionsebene, sehr schwach und bräunlich gefärbt für Schwingungen in der Reflexionsebene.

Doch mag die schuppige Oberfläche der Krystallflächen wesentlich dazu beitragen, eine Abhängigkeit der Färbung des reflectirten Lichtes von der Orientirung der reflectirten Ebene zu verhüllen.“

Die Bildung der Isopurpursäure lässt sich einfach ausdrücken durch:



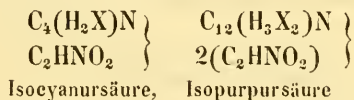
Freie Pikrinsäure wird übrigens weder in der Kälte noch in der Wärme von Blausäure verändert, wohl aber tritt die Reaction sogleich bei Gegenwart einer Basis ein.

Nicht so leicht wie über die Bildung, scheint es, sich über die innere Zusammensetzung dieser Verbindungen Rechenschaft zu geben.

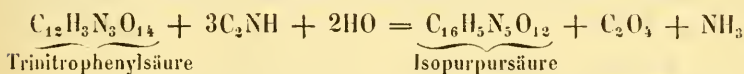
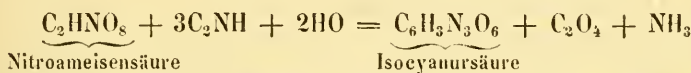
Nach der Zersetzung zu schliessen, die dieselben mit Säuren erfahren, wobei jener stechende Geruch auftritt, der so sehr an

Cyansäure erinnert, könnte man geneigt sein, Cyansäure in ihnen wirklich voranzusetzen.

Unter dieser Annahme würde man eine Beziehung zur Isocyanursäure finden. Schischkoff betrachtet bekanntlich diese als eine, mit einem nitrosubstituirtten Nitril verbundene Cyansäure ¹⁾. Man hätte dann:

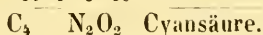
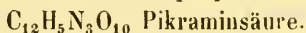
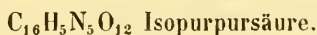


und es ist denkbar, dass, wäre eine nitrirte Ameisensäure bekannt, aus diesen unten ähnlichen Bedingungen Isocyanursäure entstehen könnte, wie aus der nitrirten Phenylsäure Isopurpursäure.



Anderestheils liegt es nahe, einen Zusammenhang mit der Pikraminsäure zu suchen, die durch reducirende Agentien aus der Pikrinsäure entsteht.

In der That unterscheidet sich die Formel der Isopurpursäure von der der Pikraminsäure durch die Elemente der Cyansäure.



Pikraminsäure konnte jedoch trotz mehrerer Versuche unter den Zersetzungsproducten der Isopurpursäure nicht gefunden werden.

¹⁾ Annal. d. Ch. 101, 213.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1859

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Über eineneue Zersetzungsweise der trinitrophenylsäure. 136-147](#)