

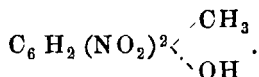
## 194. J. Piccard: Ueber Binitrokresole.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Mit der Bezeichnung von „Saffransurrogat“ kam mir von einem Zwischenhändler ein zinnberrothes Pulver in die Hände, welches an einigen Orten der Schweiz zum Gelbfärben der Milch, der Butter und des Käses angewandt wird. Da ein Farbentechniker, an welchen ich mich gewandt, über die Natur dieses Präparates keine Auskunft geben konnte, (die Arbeit von Wichelhaus, diese Ber. VII, 176, war mir noch nicht bekannt) und dasselbe, sowohl wegen dieser Anwendung als wegen seiner charakteristischen Eigenschaften, mir interessant genug erschien, unterzog ich es einer genauen Prüfung. Wenige Krystallisationen aus seiner intensiv gelb gefärbten, wässrigen Lösung genügten, um daraus circa 80 pCt. eines in dunkelrothen, chromsäureähnlichen Nadeln krystallisirenden, gut individualisirten Stoffes zu erhalten, welcher sich als das Kaliumsalz einer organischen, bei 84° schmelzenden Nitroverbindung herausstellte:

	Gef. für das Kaliumsalz.	Berechnet nach C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> K N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	Gef. für die freie Säure.	Berechnet nach C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
C	35.61	35.58	42.77	42.43
H	2.49	2.12	3.46	3.03
K	16.62	16.56	—	—
N	12.20	11.86	14.93	14.14
O	—	33.88	—	40.40.

Der Stoff war somit nichts Anderes als ein Binitrokresol



Beim Durchsehen der darauf bezüglichen Literatur ergab sich ferner, dass es offenbar dasjenige Binitrokresol ist, welches Beilstein und Kreuzler<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol (Schmelzp. 85°), Martius und Wichelhaus<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin (84°), Wichelhaus<sup>3)</sup> aus dem belgischen „Goldgelb“ (82°), wahrscheinlich auch Armstrong und Field aus Kresolsulfosäuren (82° und 85.5°) erhalten haben. Dasselbe stellt in reinem Zustande graugelbliche, zarte Nadeln dar, welche bei 83—84° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen; mit Kalium liefert es schöne, dunkelrothe, mit Silber ebenfalls rothe, mit Baryum gelbe, schwerlösliche Krystalle.

Ein zweites Binitrokresol ist nach Martius und Wichelhaus der Hauptbestandtheil des sogenannten „Victoriagelb“. Es unter-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1866, 360.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 206.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 176.

scheidet sich vom ersten durch die gelbe Farbe des Silber- und namentlich des Kalisalzes, sowie durch seinen hohen Schmelzpunkt von 109—110°. Diese letztere Angabe wird von Martius und Wichelhaus nachdrücklich betont und von Wichelhaus in einer späteren Arbeit wiederholt; es ist somit kein Grund vorhanden, an der Richtigkeit derselben zu zweifeln.

Von diesem zweiten Isomeren enthielt mein Saffransurrogat gar nichts, wohl aber neben dem rothsalzigen circa 15 pCt. eines neuen gelbsalzigen, bei 86° schmelzenden Binitrokresols.

Weil etwas löslicher, bleibt das gelbe Kalisalz dieses dritten Isomeren nach der Krystallisation des rothen in der Mutterlauge; doch tritt bei weiterer Concentration ein Punkt ein, wo Löslichkeits- und Mengenverhältnisse der Art sind, dass beide Salze gleichzeitig krystallisiren und auf diese Weise unmöglich weiter getrennt werden können; unter dem Mikroskop unterscheidet man ganz deutlich die grossen, dunkelrothen Nadeln des einen von den kleineren, flachen, fast farblosen des anderen. Durch wiederholtes Schlämmen kann man einen weiteren Schritt thun; der geschlämmte Theil ist zwar noch lange nicht rein, aber er enthält alsdann die beiden Salze in einem solchem Verhältniss, dass von nun an das gelbe, weil vorherrschend, herauskrystallisirt, während das rothe, quantitativ zurücktretend, in der Mutterlauge bleibt. Viel sicherer als durch Schlämmen erreicht man das nämliche Ziel, indem man die Hauptmasse der rothsalzigen Verbindung als schwerlösliches Barytsalz wegschafft. Die verdünnte Lösung des Gemenges wird zu diesem Behufe mit Chlorbaryum heiss versetzt. Was sich in der Hitze niederschlägt, besteht vorzugsweise aus der rothen Modification; beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch aus, und was schliesslich in Lösung bleibt, enthält die gelbe in einem so günstigen Verhältnisse, dass nach der Wiederüberführung in Kaliverbindungen (Fällen mit Salzsäure und Auflösen in Kalilauge) wenige Krystallisationen genügen, um das gelbe Salz vom rothen gänzlich zu befreien. Zur Entfernung von den öligen Produkten, welche Duclos<sup>1)</sup> erhalten hatte und welche übrigens im vorliegenden Saffransurrogat fast gänzlich fehlen, kann die Substanz noch aus Alkohol umkrystallisirt werden.

In diesem Zustande stellt sie grosse, hell- und reingelbe Nadeln dar, welche bei 86° zu einer ebenfalls hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Alle Salze sind schön krystallisirt. Die goldgelbe Barytverbindung ist viel löslicher als die entsprechende der rothsalzigen Modification; das Silbersalz ist orangegelb; das Kalisalz besteht aus kleinen, tafelfartigen Nadeln, welche in Suspension die gelbe Farbe und den schillernden Glanz des Jodbleies zeigen. Dieses Kalisalz scheint 1 Molekül Kry-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CIX, 135.

stallwasser zu enthalten; nach 6 tägigem Trocknen über Schwefelsäure gaben zwei verschiedene Präparate bei  $110^{\circ}$  noch 5.5 und 5.7 pCt. = 0.8 Molekül Wasser ab; zwei Kaliumbestimmungen ergaben 16.80 und 16.46 pCt. K; eine Stickstoffbestimmung 11.96 pCt. N; berechnet: 16.56 K, 11.86 N.

Ich habe dieses dritte isomere Binitrokresol ( $86^{\circ}$ ) mit dem im Uebrigen nahverwandten von Martius und Wichelhaus ( $109$  bis  $110^{\circ}$ ) nicht vergleichen können, und es sind Schmelzpunktsbestimmungen erfahrungsgemäss nur mit Vorsicht zu benutzen. Nichtsdestoweniger darf ihre Verschiedenheit sicher behauptet werden. Einerseits lautet die Angabe von Martius und Wichelhaus zu bestimmt, um angezweifelt werden zu können, andererseits darf ich, da meine ganze Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gerichtet war, für die absolute Reinheit meiner Substanz und für die Richtigkeit meiner Bestimmung unbedingt und unbedenklich einstehen. Nach unzählig wiederholter, fractionirter Fällung, theilweiser Auflösung und Krystallisation sowohl der Salze als der reinen Säure, unter den verschiedensten Bedingungen und mit allen möglichen Varianten, blieb der Schmelzpunkt constant  $24^{\circ}$  niedriger als beim ebenfalls gelbsalzigem Binitrokresol von Martius und Wichelhaus.

Während also Hr. Wichelhaus aus einer vergleichenden Zusammenstellung der Eigenschaften aller beschriebenen Binitrokresole zum Schlusse gelangte, dass nicht mehr als zwei Isomere bisher gekannt waren, muss nach vorliegender Mittheilung zwischen beide ein drittes eingeschaltet werden, welches im Schmelzpunkt dem ersten, in Farben- und Löslichkeitsverhältnissen dem zweiten am nächsten steht. Nur vom ersten sind Entstehungsweisen bekannt.

Universitätslaboratorium Basel, 9. Mai 1875.

### 195. J. Piccard: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchung habe ich die verschiedenen Arten der Schmelzpunktbestimmung an bekannten Körpern geprüft und mich überzeugen können, dass sie nicht selten an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, welches darin besteht, dass man die Capillarröhre, in welcher die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und in ein Wasser-, Oel- oder Paraffinbad taucht, und den Augenblick beobachtet, wo die Masse, welche im festen Zustande undurchsichtig war, eben durchsichtig wird, bietet den grossen Nachtheil, auf einer blossen Nüanceänderung zu beruhen. In einem klaren Wasserbad, bei günstigem Lichte und mit guten Augen beobachtet, ist dieser Augenblick der Farbenänderung