

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 37.

Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen.

Von

Hugo Ditz und Franz Cedivoda.

(Mittheilung aus dem chem.-technologischen Laboratorium an der k. k. Technischen Hochschule zu Brünn.)

Die analytischen Methoden zur Untersuchung von Phenol-Roh-, Zwischen- und Handelsproducten gehen in der Mehrzahl der Fälle darauf aus, den Gehalt an Phenolen ohne Rücksicht auf deren chemische Natur festzustellen. Der Umstand, dass die Phenole nach neueren Untersuchungen bezüglich ihrer antiseptischen Wirkung einerseits, ihrer Giftigkeit andererseits einen durchaus verschiedenen Desinfectionswerth besitzen, lässt es in vielen Fällen wünschenswerth erscheinen, den Gehalt an den einzelnen Homologen und Isomeren in Kresol- und Phenol-Kresolgemischen quantitativ zu bestimmen.

So gibt noch Lunge¹⁾ an, dass zur Desinfection von Viehställen bei Seuchen u. dgl. die kresolhaltige Säure ebenso werthvoll ist als das reine krystallisierte Phenol. Aus den Untersuchungen von Biernacki²⁾ über das Verhalten der Hefe gegen Antiseptica geht hervor, dass ein organischer Körper um so kräftiger gährungshemmend wirkt, je reicher er an Kohlenstoff ist. Dies bestätigt neuerdings Deplanque³⁾, indem er angibt, dass die Kresylsäure stärker antiseptisch wirkt als Carbonsäure, und dass dieselbe der letzteren an Giftigkeit weit nachsteht. Nach Gruber⁴⁾ wirkt Kresol dreimal so kräftig antiseptisch wie Carbonsäure. Nach C. Seybold⁵⁾ zeigten gegen die zur Prüfung herangezogenen Mikroorganismen die Kresole eine erheblich stärkere Wirkung als Phenol. Unter jenen steht das Metakresol in erster Linie, dann folgt Para- und diesem Ortho-

¹⁾ Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. 3. Aufl. 1888, S. 349.

²⁾ Lintner, Handb. d. landwirthschaftl. Gewerbe, 238.

³⁾ Bull. thérap. d. Arch. de Pharm. 1888, 453.

⁴⁾ Jahresber. über die Fortschritte d. Pharmacognosie 1893, 389.

⁵⁾ Chemzg., Rep. 1899, 35.

Ch. 99.

Die Metaverbindung ist ferner die ungiftigste von den drei Isomeren.

Nur wenige Methoden und Vorschläge nehmen auf die angedeuteten Unterschiede der Qualität überhaupt Rücksicht und selbst diese gestatten auch nicht, mit annähernder Genauigkeit den Gehalt an den einzelnen Homologen und Isomeren festzustellen. C. Lowe⁶⁾ bestimmt bei seinem Verfahren zur annähernden Analyse von roher Carbonsäure behufs approximativer Feststellung des Verhältnisses von krystallisirbarer Carbonsäure und Kresol den Erstarrungspunkt und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol in solchen Verhältnissen dar, dass sie den gleichen Erstarrungspunkt besitzt. Da die „Kresylsäure“ alle drei isomeren Kresole und zwar jedenfalls in verschiedenen Verhältnissen enthält, kann nach der Lowe'schen Methode auch nicht ein annähernd genaues Resultat erhalten werden. Aus demselben Grunde können auch die Versuche von Lunge und Zschokke⁷⁾ über den Schmelzpunkt der Gemische von reinem Phenol und reinem p-Kresol nach ihrer eigenen Angabe keine directe analytische Anwendung finden. Tidy⁸⁾ wollte in seinen Vorschriften zur Untersuchung des Kreosots die nach Abel erforderliche Trennung der Carbonsäure von der Kresylsäure durch fractionirte Destillation vornehmen, welches Verfahren von Lunge in seinem Handb. 1882 als „völlig unzuverlässig“ bezeichnet wurde.

Tidy gab daher eine Trennung der Carbonsäure von den anderen Theersäuren auf, weil er nach vielfachen Versuchen kein brauchbares Verfahren hierfür finden konnte und im Übrigen glaubt, dass alle Theersäuren gleiche desinficirende Kraft besitzen. C. H. Smith⁹⁾ gibt ein Verfahren zur Werthbestimmung von roher Carbonsäure an, welches auch gestatten soll, das ungefähr Verhältniss von Phenol und Kresolen zu ermitteln. Er wendet hierbei die Brommethode an, und kann man da nach seiner Angabe aus dem Aussehen des Niederschlags leicht erkennen, ob die Probe vorwiegend Kresol oder Phenol enthält, und, wenn man Control-

⁶⁾ Lunge, Steinkohlentheer, S. 340.

⁷⁾ Chem. Ind. 1885, 8, 6.

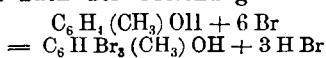
⁸⁾ Lunge, Steinkohlentheer, S. 315.

⁹⁾ Chemzg. 1898, Rep. 230.

versuche mit Mischungen bekannter Mengen Phenole und Kresole anstellt, annähernd die relativen Mengen derselben in der zu prüfenden rohen Carbonsäure bestimmen. Das Verfahren kann wohl kaum Anspruch auf den Namen einer quantitativen Methode machen.

Das Prinzip unserer Methode zur Bestimmung der Homologen und Isomeren in Phenol-Kresol- bez. Kresol-Gemischen basirt auf dem verschiedenen Bromaufnahmevermögen der verschiedenen Phenole. Ist dieses bei Einhaltung der gewählten, nothwendigen Bedingungen für die einzelnen Phenole festgestellt und ermittelt man die Menge des von einer ihrem Gewichte nach bekannten Quantität des Phenolgemisches aufgenommenen Broms unter denselben Bedingungen, so lassen sich die Mengen der Phenole, aus welchen das Gemisch zusammengesetzt ist, berechnen, wie dies des Näheren im weiteren Verlaufe der Arbeit erörtert werden wird.

Bezüglich des Bromaufnahmevermögens der Kresole weist die Litteratur einen merkwürdigen Widerspruch auf. Die Angabe Lunge's¹⁰⁾, dass die käufliche Kresolsäure, welche ein Gemisch aller drei Isomeren ist, mit Brom eine ähnliche Verbindung wie das Phenol, nämlich $C_6H_4Br_3(CH_3)OH$, gibt, wird insofern von F. Keppler¹¹⁾ bestätigt, als derselbe sich der bekannten Koppe-schaar'schen Methode zur Bestimmung des reinen Phenols in einer Modification zur maassanalytischen Bestimmung der drei isomeren Kresole bedient und den Gehalt an letzteren nach der Gleichung



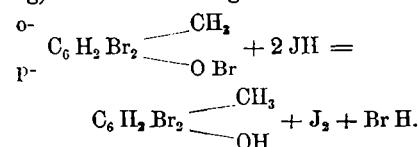
berechnet. Sein Verfahren besteht darin, dass zu einer in einer Stöpselflasche befindlichen $KBr \cdot KBrO_3$ -Lösung, die mit 5 cc conc. H_2SO_4 versetzt worden ist, eine gemessene Menge der Kresollösung zufiessen gelassen wird, nach gutem Umschütteln und 10 bis 15 Min. langem Stehenlassen der nun fest zusammengeballte Niederschlag über Glaswolle filtrirt und ein aliquoter Theil des Filtrates nach dem Versetzen mit J K-Lösung mittels $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert wird.

Hierbei ist noch hervorgehoben, dass die Menge des angewendeten Kresols zweckmässig so gross zu wählen ist, dass nur ein kleiner Theil des entwickelten Broms unverbraucht bleibt, ferner die Angabe, dass, im Falle die die Bromkresole enthaltende Lösung direct mit JK versetzt und titriert wird, ungenaue Resultate erhalten werden.

Diese Angaben von Lunge und Keppler stehen nun im Widerspruche mit den

Untersuchungen Vaubel's¹²⁾, welche das Resultat ergaben, dass o- und p-Kresol je 2 Atome Br aufnehmen, während das m-Kresol 3 Atome Br aufnimmt, welche Angaben auch mit den allgemeinen Regeln bezüglich des Eintrittes von Substituenten in den Benzolkern bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in Übereinstimmung sind. Nicht unerwähnt darf auch hier die Art der Ausführung der Versuche bleiben, welche so erfolgte, dass zu einer, wenn möglich wässrigen Lösung des betreffenden Körpers Schwefelsäure und Bromkalium in genügender Menge zugesetzt und dieser Mischung so viel einer Lösung von $KBrO_3$ von bestimmtem Gehalte zugefügt wurde, bis eine bleibende Bromreaction eintritt.

Den Widerspruch in den Angaben über das o- und p-Kresol konnten wir uns insofern erklären, dass bei Einwirkung eines Überschusses von Br ein 3. Mol. Br zur Einwirkung kommt und dadurch ein 3. Bromatom aufgenommen wird. Dieses 3. Bromatom, welches ähnlich dem 4. Bromatom im Tribromphenolbromid, das nach Benedikt¹³⁾ durch Einwirkung eines grossen Überschusses von Brom auf Phenol entsteht, mehr labil gebunden ist, wird nun beim Versetzen mit Jodkalium wenigstens theilweise wieder abgespalten, wie dies Weinreb und Bondy¹⁴⁾ für das Tribromphenolbrom constatirten. Der chemische Vorgang bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (man arbeitet ja in saurer Lösung) wäre dann folgender:



Wir bedienen uns hier der für das Tribromphenolbrom von Benedikt aufgestellten Bromoxylformel, nicht weil wir derselben vor der neueren Anschauung Zincke's den Vorzug geben, sondern weil die Arbeiten über die Einwirkung von Brom auf o- und p-Kresol von Zincke¹⁵⁾ zwar schon abgeschlossen, aber noch nicht veröffentlicht worden sind, und wir den Resultaten dieser Arbeiten einerseits nicht voreignen wollen, andererseits wir die theoretische Erklärung für eine Reihe von experimentell gefundenen Thatsachen in diesen Arbeiten zu finden hoffen*).

¹²⁾ Journ. f. prakt. Ch. [2], 48, 74.

¹³⁾ Ann. d. Chemie 199, 128.

¹⁴⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wissenschaften 1885, 92/2, 351.

¹⁵⁾ Nach einer brieflichen Mittheilung.

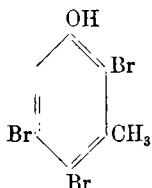
*) Nach Abschluss der Arbeit und Vollendung des Manuscripts gelangten wir durch die Freund-

¹⁰⁾ Steinkohlentheer, S. 315.

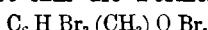
¹¹⁾ Archiv f. Hygiene 18, 51.

Wir haben uns daher in unserer Arbeit ausschliesslich auf den analytischen Theil beschränkt, und nur wo es zur Erklärung des chemischen Vorganges unumgänglich nothwendig ist, berühren wir die Frage der Constitution der sich bildenden Körper.

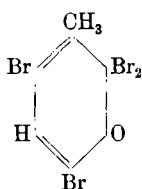
Bezüglich des m-Kresols mussten wir nach obigen übereinstimmenden Angaben annehmen, dass auch mit überschüssigem Brom das nach den Substitutionsregeln zu erwartende Tribromderivat von der Formel



entstehen wird, welches seiner Structur nach bei der Einwirkung von KJ kein Brom abscheidet. Die Untersuchung ergab aber die Unrichtigkeit dieser Annahme, indem mit überschüssigem Brom ein Tetrabromderivat entsteht, welches aus KJ Jod frei macht, also ein ähnliches Verhalten zeigt wie das Tribromphenolbrom. Werner¹⁶⁾, der dieses Product in unreinem Zustande durch Einwirkung von einem grossen Überschusse Bromwasser auf eine wässrige Lösung von m-Kresol erhielt, nennt es Tribromkresolbrom und gibt ihm die Formel:



A. M. Foster¹⁷⁾, der auf Veranlassung Prof. Zincke's in jüngster Zeit die Bromderivate des m-Kresols untersuchte, erhielt den Körper durch Einwirkung von Bromkalk auf Tribrom-m-Kresol in Eisessiglösung und gibt ihm die Formel



fasst ihn also als ein Derivat des Dehydrobenzols auf.

Nach dieser vorausgeschickten Einleitung kommen wir zu dem experimentellen Theile unserer Arbeit.

lichkeit des Herrn Prof. Zincke in den Besitz der inzwischen in Druck gelegten Arbeiten „Über die Einwirkung von Brom auf p- bez. o-Kresol“ von F. Wagner bez. A. Hedenström (Inaug.-Dissert. 1899), deren hier in Betracht kommende Ergebnisse wir an den entsprechenden Stellen nicht mehr anführen können.

¹⁶⁾ Jahresber. über d. Forschr. d. Ch. 1886, 633.

¹⁷⁾ Beiträge zur Kenntnis der Bromderivate des m-Kresols, Inaug.-Dissert. Marburg 1898.

3,0455 g para-Kresol (chemisch reines p-Kresol des Handels, einmal fractionirt) wurden in verdünnter NaOH gelöst, die Lösung mit Wasser auf 1 l gebracht und zu jedem Versuche 25 cc = 0,07614 g p-Kresol verwendet.

Versuch 1. 25 cc der p-Kresollösung wurden mit 100 cc einer Bromid-Bromatlösung versetzt, 10 cc HCl (1:1) zugefügt und nach Verlauf einer Viertelstunde mit 20 cc einer 5 proc. KJ-Lösung versetzt, eine Stunde bei Lichtabschluss stehen gelassen und das ausgeschiedene Jod dann mit $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃ titriert.

$$50 \text{ cc Bromid-Bromat} = 18,65 \text{ cc Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$1 \text{ cc Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,017604 \text{ g J} = 0,011096 \text{ g Br}^*$$

$$100 \text{ cc Bromid-Bromat} = 37,3 \text{ cc Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\text{Zurücktitriert mit} \quad 13,5$$

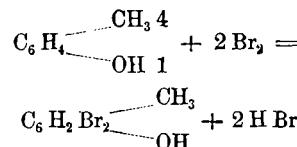
Dem verbrauchten Br entsprechen 23,8 cc Na₂S₂O₃ = 0,26408 g Br.

$$0,076138 \text{ g p-Kresol} : 0,26408 \text{ g Br} = 108,08 : x$$

$$x = 374,87 - \frac{374,87}{79,96} = 4,68$$

$$4,68 : 2 = 2,34$$

Es sind also für 1 Mol. p-Kresol 4,68 Atome Brom verbraucht, also 2,34 Atome Brom aufgenommen worden. Nach der Gleichung:



sollten aber nur 2 Atome Brom für 1 Mol. p-Kresol aufgenommen werden. Um diese Mehraufnahme von Brom zu verhindern, verringerten wir nun die Zeit der Einwirkung des Broms auf das p-Kresol und die zur Einwirkung gelangende Brommenge.

Versuch 2. 25 cc der p-Kresollösung wurden mit 75 cc der Bromid-Bromat-Lösung, 10 cc HCl (1:1) versetzt, eine Minute kräftig geschüttelt und nach dieser Zeit versetzt:

a) mit 20 cc KJ und nach 1 Stunde titriert, verbr. 6,8 cc Na₂S₂O₃;

b) mit 20 cc KJ und nach 2 Stunden titriert, verbr. 6,75 cc Na₂S₂O₃

Eine längere als einstündige Einwirkung des KJ ist also ohne Einfluss auf das Resultat.

$$75 \text{ cc Bromid-Bromat} = 27,97 \text{ cc Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\text{Zurücktitriert mit} \quad 6,80$$

Dem verbrauchten Brom entsprechen 21,17 cc Na₂S₂O₃ = 0,2849 g Br = 4,17 Atome Br auf 1 Mol. p-Kresol.

Es wurden also unter diesen Bedingungen 2,08 Atome Brom für 1 Mol. p-Kresol aufgenommen, also ein der Theorie fast entsprechendes Resultat erhalten. Der Umstand, dass bei längerer Einwirkung einer

¹⁸⁾ Die Berechnungen wurden mit Zugrundeliegung der neuen von Landolt, Ostwald und Seubert berechneten Atomgewichte durchgeführt.

Brommenge auf das p-Kresol eine bedeutend grössere Menge Brom aufgenommen, bez. der über die Menge von 2 Atomen Brom auf 1 Mol. p-Kresol betragende Überschuss beim Zusatz von KJ nicht mehr abgegeben wird, erklärt sich vielleicht dadurch, dass ein primär gebildetes Tribromderivat bei längerer Einwirkung des Broms sich secundär theilweise in ein solches umlagert, welches das dritte Bromatom an KJ nicht mehr abgibt. Es wäre aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in der kurzen Zeit der Einwirkung von einer Minute überhaupt ein Tribromderivat sich nicht bilden kann, also nur 2 Atome Brom auf 1 Mol. p-Kresol aufgenommen werden, und dass das bei längerer Einwirkung des Broms gebildete Tribromderivat überhaupt aus KJ kein Jod ausscheidet. Versuche, welche diese beiden Annahmen auf ihre Richtigkeit prüfen sollen, folgen später.

Es wurde nun das Verfahren von Keppeler¹⁸⁾ eingeschlagen, bei welchem 3 Atome Brom auf 1 Mol. p-Kresol aufgenommen werden, nur mit der Abänderung, dass nach dem Zusatz von conc. Schwefelsäure die Flüssigkeit mit dem freigewordenen Brom 10 Min. ohne Umschütteln stehen gelassen und dann erst 5 Min. stark geschüttelt wurde, um das Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken. Es geschah dies aus dem Grunde, da beim sofortigen Schütteln das zuerst entstehende Dibromkresol sich zu dichten Flocken zusammenballt, welches möglicherweise dann nicht mehr vollständig bromirt werden könnte; wir verfahren da also so, wie dies Benedikt¹⁹⁾ in seiner Vorschrift zur Darstellung des Tribromphenolbrom angibt. — Trotzdem der Niederschlag beim Schütteln sich schön zusammenballt, erschien das Filtrat nach dem Filtrieren über Glaswolle meistens etwas getrübt von mitgegangenem Tribromkresol. Da dies natürlicherweise einen Fehler bei der Bestimmung verursachen würde, suchten wir diesem Übelstande abzuhelpfen, und es gelang uns dies nach vielfachen Versuchen, indem wir als Filtermaterial oberhalb der Glaswolle eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht von reinem Seesande anwendeten und erhielten auf diese Weise in jedem Falle ein vollständig klares Filtrat; ausserdem gestattet die Anwendung dieses Filtermaterials ein äusserst rasches Filtriren, welches hier zur Vermeidung grösserer Bromverluste unbedingt nötig ist. Um den hier nicht zu umgehenden geringen Bromverlust möglichst einzuschränken, wurde

die ganze Menge der Flüssigkeit auf einmal auf einen grossen Trichter gebracht, derselbe mit einer Glasplatte bedeckt, andererseits das Trichterrohr mit einem Korkstöpsel versehen, der undicht in die das Filtrat aufnehmende Flasche passt, welche letztere mit einem Glasstöpsel dicht verschliessbar ist. Man wäscht den Niederschlag so lange mit kaltem Wasser, bis das ablaufende Filtrat, was nach 2 bis 3 maligem Wasseraufguss erreicht wird, keine Bromreaction mehr zeigt, d. h. in mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung keine oder nur eine sehr geringe Blaufärbung hervorruft.

Versuch 3. 25 cc der p-Kresollösung wurden mit 35 cc Bromid-Bromat und 5 cc conc. H_2SO_4 versetzt, 10 Min. stehen gelassen, 5 Min. geschüttelt, filtrirt, das Filtrat mit KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Bei drei Versuchen wurden zum Zurücktitriren 0,95, 1,05, 1,00 cc, d. i. im Mittel 1 cc $Na_2S_2O_3$, verbraucht.

$$\begin{array}{l} \text{35 cc Bromid-Bromat} = 31,54 \text{ cc } Na_2S_2O_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad \quad \quad 1,00 \end{array}$$

Der verbr. Menge Br entsprechen 30,54 cc $Na_2S_2O_3$
= 0,33887 g Br

$$\begin{array}{l} 0,07614 \text{ p-Kr. : } 0,33887 \text{ g Br} = 108,08 : x \\ x = 481,03 \quad 481,03 : 79,96 = 6,01 \end{array}$$

Es sind daher für 1 Mol. p-Kresol 6,01 Atome Brom verbraucht, 3,005 Atome Brom aufgenommen worden.

Bevor wir die Untersuchung für das o- und m-Kresol vornahmen, untersuchten wir erst, ob unter den oben eingehaltenen Bedingungen das Phenol (Carbolsäure) 3 bez. 4 Br quantitativ aufnimmt.

(Bei den folgenden Versuchen wurde eine frisch bereitete $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet, von welcher 1 cc = 0,009921 g Br). Von chem. rein. Phenol wurden 3,0134 g auf 1 Liter gelöst und wieder 25 cc = 0,075335 g zu jedem Versuche genommen.

Versuch 4. 25 cc der Phenollösung wurden mit 50 cc Bromid-Bromat und 10 HCl (1:1) versetzt und sonst dieselben Bedingungen eingehalten wie bei Versuch (2).

$$\begin{array}{l} 50 \text{ cc Bromid-Bromat} = 49,7 \text{ cc } Na_2S_2O_3 \\ \text{Zurücktitriert} \quad \quad \quad 11,25 \end{array}$$

Der verbr. Menge Br entsprechen 38,45 cc $Na_2S_2O_3$
= 0,38146 g Brom = 5,956 Atome Brom auf 1 Mol. Phenol. Es sind daher für 1 Mol. Phenol 2,978 Atome Brom aufgenommen worden.

Um zu sehen, ob bei längerer Einwirkungsdauer des Broms ein anderes Resultat erhalten wird, und um andererseits das frühere Resultat zu controliren, wurde nun bei Verwendung der gleichen Phenol- und Bromid-Bromat-Menge ein Versuch nach der ursprünglichen Vorschrift Koppeschaar's²⁰⁾ ausgeführt.

Versuch 5. 25 cc der Phenollösung wurden mit 50 cc Bromid-Bromat, 10 cc HCl (1:1), nach einer

¹⁸⁾ loco cit.

¹⁹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 199, 129.

²⁰⁾ Zts. analyt. Chem. 1876, 233.

Einwirkungsdauer von 15 Min. mit KJ versetzt, einige Minuten durchgeschüttelt und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

$$50 \text{ cc Bromid-Bromat} = 49,7 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit im Mittel mit } 11,3$$

Dem verbr. Brom entsprechen $38,4 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,38097 \text{ g Br} = 5,948 \text{ Atome Br auf 1 Mol. Phenol}$. Es sind also in diesem Falle für 1 Mol. Phenol 2,974 Atome Brom aufgenommen worden.

Die Übereinstimmung der Resultate bei den Versuchen (4) und (5) führt zu dem Schlusse, dass im Gegensatze zum p-Kresol es hier ohne Belang für das Resultat ist, von welcher Dauer die Einwirkung des Broms auf das Phenol innerhalb der eingehaltenen Grenzen ist, woraus sich weiter folgern lässt, dass das hierbei gebildete Tribromphenolbrom zum Unterschiede von dem Dibrompara-kresolbrom in beiden Fällen das 4. Br-Atom bei Gegenwart von KJ vollständig abgibt.

Versuch 6. 25 cc der Phenollösung wurden mit einem Überschusse d. i. 88 cc Bromid-Bromat versetzt und sonst so verfahren wie bei Versuch (3).

$$88 \text{ cc Bromid-Bromat} = 55,44 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } 7,1$$

Dem verbr. Brom entsprechen $48,34 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,47958 \text{ g Br} = 7,48 \text{ Atome Brom für 1 Mol. Phenol}$. Bei diesem Versuch sind also 3,74 Atome Brom per Molecul Phenol aufgenommen worden. Die Ursache dieser zu geringen Bromaufnahme könnte zweierlei sein. Entweder war die Einwirkungsdauer des Broms auf das Phenol oder der angewendete Bromüberschuss zu gering.

Versuch 7. Der Versuch 6 wurde nun mit der Abänderung wiederholt, dass bei gleichbleibender Menge des Broms die Einwirkungsdauer des letzteren auf das Phenol 2 Stunden betrug.

$$88 \text{ cc Bromid-Bromat} = 55,44 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } 5,7$$

Dem verbr. Brom entsprechen $49,74 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 7,7 \text{ Atome Brom für 1 Mol. Phenol}$. In der Zeit von 2 Stunden wurden 3,85 Atome Brom für 1 Mol. Phenol, also mehr als beim vorigen Versuche, noch immer aber gegenüber der Theorie bedeutend zu wenig aufgenommen.

Versuch 8. Der Versuch (6) wurde nunmehr mit der Abänderung wiederholt, dass bei gleicher Einwirkungsdauer (von $\frac{1}{4}$ Stunde) des Broms die Menge desselben vermehrt wurde, und zwar wurden verwendet 100 cc Bromid-Bromat.

$$100 \text{ cc Bromid-Bromat} = 63 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } 11,9$$

Dem verbr. Brom entsprechen $51,1 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,50696 \text{ g Brom} = 7,913 \text{ Atome Brom für 1 Mol. Phenol}$. Unter den eingehaltenen Bedingungen wurden für 1 Mol. Phenol 3,956 Atome Brom aufgenommen. Wie man sieht, ist also zum Unterschiede vom dreifach bromirten p-Kresol bei der Bildung des Tribromphenolbrom ein grosser Überschuss von Brom unbedingt nötig.

Es wurde nun die Untersuchung für das ortho-Kresol vorgenommen. — 3,2115 g chem. reines o-Kresol des Handels (eumal

fractionirt) wurden in Natronlauge gelöst und die Lösung auf einen Liter gebracht.

Versuch 9. 25 cc der Lösung $= 0,08029 \text{ g o-Kresol}$ wurden mit 35 cc Bromid-Bromat, 10 cc HCl (1:1) versetzt und sonst wie bei Versuch (2) verfahren.

$$35 \text{ cc Bromid-Bromat} = 34,79 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } (10,15, 10,00, \\ 10,20) \text{ im Mittel } 10,12$$

Dem verbr. Brom entsprechen $24,67 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,24475 \text{ g Br}$, welche Brommenge 2,06 Atomen Brom entspricht, welche von 1 Mol. o-Kresol aufgenommen wurden.

Versuch 10. Mit 25 cc der Lösung wurde nun wie bei Versuch (3) verfahren.

Bei Anwendung von 64 cc Bromid-Bromat $= 39,05 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden beim Zurücktitriren verbraucht $3,8, 3,2, 3,6$ im Mittel 3,53

Dem verbr. Brom entsprechen $35,52 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,3523 \text{ g Brom}$. Diese Brommenge entspricht 2,965 Atomen Brom, welche auf 1 Mol. o-Kresol aufgenommen wurden.

Nunmehr wurde die Untersuchung für das m-Kresol durchgeführt. 3,4088 g m-Kresol wurden in einem Liter mit NaOH versetztem Wasser gelöst, so dass 25 cc $= 0,08522 \text{ g m-Kresol}$.

Versuch 11. 25 cc der Lösung wurden mit 70 cc Bromid-Bromat versetzt und wie bei Versuch (2) verfahren.

$$70 \text{ cc Bromid-Bromat} = 44,1 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } (5,7, 5,9 \text{ im Mittel}) 5,8$$

Dem verbr. Brom entsprechen $38,3 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,37997 \text{ g Brom}$. Dies entspricht 3,01 Atomen Brom, welche auf 1 Mol. m-Kresol aufgenommen worden sind.

Versuch 12. Mit 25 cc der Lösung wurde nun wie bei Versuch (3) verfahren.

$$90 \text{ cc Bromid-Bromat} = 56,7 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } (\text{im Mittel}) 6,95$$

Dem verbr. Brom entsprechen $49,75 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,493564 \text{ g Brom}$. Dieser Menge entsprechen für 1 Mol. m-Kresol 3,91 Atome Brom.

Versuch 13. Derselbe Versuch wurde nun mit einer grösseren Menge Bromid-Bromat ausgeführt.

$$100 \text{ cc Bromid-Bromat} = 63 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitrit mit } (11,6, 11,4, 11,65) \\ \text{im Mittel } 11,55$$

Dem verbr. Brom entsprechen $51,45 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $= 0,510435 \text{ g Brom}$, welcher Brommenge 4,015 Atome Brom für 1 Mol. m-Kresol entsprechen.

Überblicken wir die bisher erhaltenen Resultate, so sehen wir, dass tatsächlich fast dem theoretischen Werthe genau entsprechend unter den gewählten Bedingungen ortho- und para-Kresol je 2 bez. 3 Brom, während Phenol und meta-Kresol 3 bez. 4 Brom aufnehmen.

(Schluss folgt.)