

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 38.

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

Von

Hugo Ditz und Franz Cedivoda.

(Schluss von S. 877.)

Bevor wir nun unsere Versuche auf die Gemische der Phenole ausdehnten, wiederholten wir einige der Versuche theilweise unter abgeänderten Bedingungen mit frisch hergestellten Lösungen der reinen Substanzen, um dem theoretischen Werthe der Bromaufnahme womöglich noch näher zu kommen.

Das chem. reine para-Kresol wurde zweimal fractionirt, davon 6,5333 g auf 2 Liter Wasser in Lösung gebracht. 25 cc der Lösung = 0,08167 g p-Kresol.

Versuch 14. Mit 25 cc der Lösung wurde unter denselben Bedingungen verfahren, wie bei Versuch(2), nur mit dem Unterschiede, dass die verwendete Bromid-Bromatmenge vergrössert wurde, um zu sehen, ob dies auf das Resultat von Einfluss sein würde.

$$1 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,00784893 \text{ g Br}$$

Die verw. 50 cc Bromid-Bromat = 40,8 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitrit (10,2, 10,35, 10,45,
10,35) im Mittel 10,33

Dem verbr. Brom entsprechen 30,47 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,239157 g Brom. Daraus berechnet sich, dass für 1 Mol. p-Kresol 1,975 Atome Brom aufgenommen werden.

Da aus den Untersuchungen mit m-Kresol und Phenol sich die Notwendigkeit ergab bei der Aufnahme von 4 Brom einen grossen Überschuss desselben anzuwenden, wurde nun der Versuch (3.) mit p-Kresol in dieser Hinsicht modifizirt durchgeführt, um zu constatiren, ob das Resultat dadurch beeinflusst werde, da ja in Gemischen der Phenole ein solcher Bromüberschuss angewendet werden müsste.

Gleichzeitig wurde, um die beim Filtriren auftretenden Bromverluste noch zu verringern, die Flüssigkeit in der Schüttelflasche mit Wasser stark verdünnt, so dass das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 200 cc beträgt. Eine grössere Verdünnung wäre noch vortheilhafter, ist aber nicht möglich, weil dann die flockigen Niederschläge speciell von Phenol und p-Kresol sich nicht vollständig zusammenballen würden, also nicht filtrirbar wären. Andererseits wurde das Filtrat sofort in das mit Wasser noch etwas verdünnte KJ ein-

fließen gelassen. Letzteres war bisher unterlassen worden, da wir die Befürchtung hegten, dass die vorhandene Säure auf das KJ während der Zeit des Filtrirens zersetzend einwirken könnte, was aber, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, nicht der Fall ist. Der angewendete Bromüberschuss wurde nun aber nicht beliebig gewählt. Wie aus Versuch (8) und (13) hervorgeht, beträgt die Menge des nothwendigen Überschusses von Brom ungefähr $\frac{1}{4}$ der theoretisch nothwendigen Menge bei der Aufnahme von 4 Brom, also $\frac{1}{3}$ von der theoretisch nothwendigen Menge bei der Aufnahme von 3 Brom. Da ein grösserer Überschuss von Brom über die theoretisch nothwendige Menge bei der Bildung des Tibrom-p-Kresols überhaupt nicht erforderlich ist, wurde nun der aus obengenanntem Grunde verwendete Überschuss so gewählt, als wenn Phenol oder meta-Kresol vorhanden wäre.

Versuch 15. ausgeführt mit 25 cc der p-Kresolösung.

Die verw. 60 cc Bromid-Bromat = 51,24 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitrit mit (5,5, 5,3) i. Mittel 5,4

Dem verbr. Brom entsprechen 45,84 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,361824 g Brom. Dem aufgenommenen Brom entsprechen 2,99 Atome Brom für 1 Mol. p-Kresol.

Der auf dem Glaswolle-Sandfilter verbliebene, weisse, flockige Niederschlag wurde mit dem Sande in eine Flasche gespült, dort mit KJ versetzt und nach 12 Stunden das ausgeschiedene Jod titrit.

Verbraucht 6,10 und 5,45 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es ist also nur ungefähr $\frac{1}{3}$ des 3. Bromatoms bei Zusatz von KJ abgegeben worden.

Es wurden nun 6,7383 g ortho-Kresol (zweimal fractionirt) auf 2 l Wasser in Lösung gebracht, 25 cc = 0,08428 g Kresol.

Versuch 16. Ausgeführt wie Versuch 14.

50 cc Bromid-Bromat = 40,8 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitrit (8,55, 8,5, 8,7, 8,65) i. M. 8,6

Dem verbr. Brom entsprechen 32,2 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,252735 g Brom. Dieser Brommenge entsprechend sind für 1 Mol. o-Kresol 2,025 Atome Brom aufgenommen worden.

Versuch 17. Ausgeführt wie Versuch 15.

0,24926 g Br werden bei der Aufnahme von 2 Atomen Br theor. aufg.

0,083086 g Br, $\frac{1}{3}$ davon bei der Aufnahme des 3. Bromatoms theor. aufg.

0,083086 g Br, $\frac{1}{3}$ davon beträgt der nothwendige Überschuss bei der Annahme, dass meta-Kresol oder Phenol vorliegt.

0,41543 g Br : 0,0078932 = 52,63 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Dieser Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, muss beiläufig die verwendete überschüssige Brommenge angewendet werden.

$$61,6 \text{ cc Bromid-Bromat} = 52,63 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 4,5$$

Dem verbr. Brom entsprechen 48,13 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,379899 g Br. Dieser Brommenge entsprechen 3,05 Atome Br, welche für 1 Mol. o-Kresol aufgenommen worden sind.

Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag ist körnig und von orangegelber Farbe, unterscheidet sich also äusserlich wesentlich von dem beim p-Kresol. Derselbe wurde in eine Stöpselflasche gespült und mit KJ versetzt, durch 15 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das freigewordene Jod mit 2,4 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ abtitriert. Das gebildete Tribrom-ortho-Kresol gibt also nur einen sehr geringen Theil des dritten aufgenommenen Bromatoms bei Gegenwart von KJ ab.

Versuch 18. Ausgeführt wie Versuch 14.

$$0,08522 \text{ g meta-Kresol wurde versetzt mit} \\ 70 \text{ cc Bromid-Bromat} = 57,12 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 9,25$$

Dem verbr. Brom entsprechen 47,87 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,375728 g Brom. Dieser Brommenge entsprechend sind 2,98 Atome Brom für 1 Mol. m-Kresol aufgenommen worden.

5,7283 g meta-Kresol wurden auf 2 l gelöst, 25 cc = 0,071604 g m-Kresol.

Versuch 19. Ausgeführt wie Versuch 17.

$$79 \text{ cc Bromid-Bromat} = 67,46 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 13,90$$

Dem verbr. Brom entsprechen 53,56 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,42276 g Brom. Dieser Brommenge entsprechend sind 3,99 Atome Brom für 1 Mol. m-Kresol aufgenommen worden.

Der auf dem Filter verbliebene flockige Niederschlag von gelber Farbe wurde mit KJ versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden titriert. Verbraucht 11,05 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Es ist also in der kurzen Zeit das 4. Bromatom zum grössten Theile bei Gegenwart von KJ abgegeben worden.

6,1281 g chemisch reines Phenol (zweimal fractionirt) wurden auf 2 l gebracht, 25 cc = 0,076601 g Phenol. Damit ausgeführt:

Versuch 20. Wie Versuch 18.

$$75 \text{ cc Bromid-Bromat} = 61,20 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 11,70$$

Dem verbr. Brom entsprechen 49,50 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,38852 g Brom. Entsprechend dieser Brommenge sind 2,98 Atome Brom für 1 Mol. Phenol aufgenommen worden.

Versuch 21. Ausgeführt wie Versuch 19.

$$95 \text{ cc Bromid-Bromat} = 81,88 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 16,00$$

Dem verbr. Brom entsprechen 65,88 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,520004 g Brom. Dieser Brommenge entsprechend sind 3,99 Atome Brom für 1 Mol. Phenol aufgenommen worden.

Der auf dem Filter verbliebene, flockige Nie-

derschlag von schwach gelblicher Farbe wurde mit KJ versetzt und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden das ausgeschiedene Jod titriert. Verbraucht wurden 14,9 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Das gebildete Tribromphenolbrom gibt also fast das gesammte 4. Bromatom an Jodkalium wieder ab und verhält sich also ähnlich wie das Tribrommetakresolbrom und verschieden von dem Dibrom-para- und -ortho-kresolbrom.

Dass das Tribromphenolbrom nicht das gesammte 4. Bromatom an Jodkalium in dieser Zeit abgibt, ist möglicher Weise darauf zurückzuführen, dass ein Theil desselben in den krystallinischen Zustand übergeht und dann von Jodkalium schwieriger angegriffen wird, welch letztere Annahme von Weinreb und Bondy (a. a. O.) beim Tribromphenolbrom gemacht wurde.

Die Untersuchung wurde nun auf verschiedene Phenolgemische ausgedehnt.

Gemisch I. Bestehend aus 50 cc Phenol + 50 cc ortho-Kresol. 25 cc des Gemisches enthalten 0,0383 g Phenol + 0,0421 g o-Kresol = 0,0804 g Gesamtpheole. Dieselben wurden mit 60 cc Bromid-Bromat, 10 cc HCl (1:1) versetzt, eine Minute geschüttelt, mit 20 cc Jodkalium (5 Proc.) versetzt, eine Stunde stehen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

$$60 \text{ cc Bromid-Bromat} = 48,96 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{Zurücktitriert mit} \quad 8,1$$

Dem verbr. Brom entsprechen 40,86 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Dem aufgenommenen Brom entspr. 20,43 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,16035 g Brom.

Die Menge von Phenol und ortho-Kresol wird nun aus folgenden 2 Gleichungen berechnet:

$$x + y = a \quad \dots \quad 1)$$

$$\frac{3 \text{ Br}}{\text{Phenol}} \cdot x + \frac{2 \text{ Br}}{\text{o-Kresol}} \cdot y = b \quad 2)$$

wobei x die Menge Phenol, y die Menge o-Kresol, a die Gesamtpheole, b die aufgenommene Brommenge bezeichnet.

Setzt man nun in die Gleichung 2) die Werthe für die Atom- bez. Moleculargewichte ein, so erhält man die Gleichung:

$$2,5503 x + 1,4798 y = b.$$

In diese Gleichung der aus der Gleichung 1) berechnete Werth für $x = a - y$ eingesetzt, ergibt sich, dass

$$y = \frac{2,5503 a - b}{2,5503 - 1,4798} = \frac{2,5503 a - b}{1,0705}$$

In diese Gleichung die Werthe für a und b eingesetzt, ergibt sich, dass

$$y = 0,04179 \text{ g} = 51,98 \text{ Proc. o-Kresol} \\ (\text{theoret. } 52,37 \text{ Proc., Fehler } - 0,39 \text{ Proc.})$$

$$x = 0,038624 \text{ g} = 48,03 \text{ Proc. Phenol} \\ (\text{theoret. } 47,6 \text{ Proc., Fehler } + 0,43 \text{ Proc.})$$

Gemisch II. Bestehend aus 100 cc Phenol, 100 cc para-Kresol, 100 cc ortho-Kresol.

25 cc des Gemisches (enthaltend 0,03064 g Phenol, 0,03267 g p-Kresol, 0,01685 g o-Kresol = 0,08016 g Gesamtpheole) wurden mit 60 cc Bromid-Bromat, 10 cc HCl (1:1) versetzt und verfahren wie bei Gemisch I.

60 cc Bromid-Bromat = 48,96 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitriert mit 10,50
Dem verbr. Brom entsprechen 38,46 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Dem aufgenommenen Brom entsprechen 19,23 cc

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,150934 g Br = b.

$$x + y = a = 0,08016$$

2,5503 x + 1,4798 y = b = 0,150934
(wobei x = Phenol, y = o- + p-Kresol).

$$y = \frac{2,5503 a - b}{1,0705} = 0,04998 \text{ g} = 62,35 \text{ Proc.}$$

o- + p-Kresol (th. 61,79 Proc., Fehler + 0,56 Proc.)
 $x = a - y = 0,03018 \text{ g} = 37,65 \text{ Proc. Phenol}$
(th. 38,22 Proc., Fehler - 0,57 Proc.).

Gemisch III. 100 cc ortho-Kresol, 50 cc para-Kresol, 100 cc meta-Kresol.

25 cc des Gemischen (bestehend aus 0,03369 g o-Kresol, 0,01633 g p-Kresol, 0,03409 g m-Kresol = 0,08411 Gesamtkresole) wurden mit 55 cc Bromid-Bromat versetzt und sonst wie bei Gemisch I verfahren.

55 cc Bromid-Bromat = 44,88 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitriert mit 6,65

Dem verbr. Brom entsprechen 38,23 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Dem aufgenommenen Brom entsprechen 19,11 cc

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,149992 g Brom.

$$x + y = a = 0,08411 \quad x = \text{m-Kresol}$$

$$\frac{3 \text{ Br } x + 2 \text{ Br } y}{108,08} = b = 0,14992 \quad y = \text{o- + p-Kresol}$$

daraus ergibt sich

$$y = \frac{2,2195 a - b}{0,7397} = 0,049602 \text{ g} = 58,97 \text{ Proc.}$$

o- + p-Kresol (th. 59,46 Proc., Fehler - 0,49 Proc.)
 $x = a - y = 0,03451 \text{ g} = 41,04 \text{ Proc. m-Kresol}$
(th. 40,54 Proc., Fehler + 0,5 Proc.).

Gemisch IV. 200 cc Phenol, 100 cc p-Kresol, 50 cc o-Kresol, 100 cc m-Kresol.

In 25 cc des Gemischen sind enthalten: 0,03404 g Phenol, 0,01816 g p-Kresol, 0,00937 g o-Kresol, 0,01592 g m-Kresol = 0,0775 g Gesamtkresole.

Dieselben wurden versetzt mit:

a) 65 cc Bromid-Bromat = 50,44 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und verfahren wie bei Gemisch I

Zurücktitriert mit 9,3

Dem verbr. Brom entsprechen 41,14 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (berechnet 41,44 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Dem aufgenommenen Brom entsprechen 20,57 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,162363 g Brom.

b) 25 cc des Gemischen wurden mit 90 cc Bromid-Bromat versetzt, 10 Min. stehen gelassen, 5 Min. geschüttelt, über Glaswolle bez. Seesand filtrirt u. s. w.

90 cc Bromid-Bromat = 69,84 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitriert mit 12,95

Dem verbr. Brom entsprechen 56,89 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (berechnet 56,97 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Dem aufgenommenen Brom entsprechen 28,45 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,224562 g Br.

$$x + y + z = a = 0,077493 \quad \dots \quad 1)$$

$$\frac{3 \text{ Br}}{94,06} x + \frac{2 \text{ Br}}{108,08} y + \frac{3 \text{ Br}}{108,08} z = b$$

$$= 0,162363 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad 2)$$

$$\frac{4 \text{ Br}}{94,06} x + \frac{3 \text{ Br}}{108,08} y + \frac{4 \text{ Br}}{108,08} z = c$$

$$= 0,224563 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad 3)$$

Die Differenz der durch Multiplication der Gleichung 2) mit 3, der Gleichung 3) mit 2 erhaltenen Gleichungen gibt die Gleichung

$$\frac{\text{Br}}{94,06} x + \frac{\text{Br}}{108,08} z = 3b - 2c \quad \dots \quad \text{I})$$

Die mit 3 multiplizierte Gleichung 3) vermindert um die mit 4 multiplizierte Gleichung 2) ergibt die Gleichung

$$\frac{\text{Br}}{108,08} y = 3c - 4b \quad \dots \quad \text{II})$$

Die Werthe für die drei Unbekannten ergeben sich dann wie folgt:

$$z = \frac{0,8501 a + 1,596 b - 1,447 c}{0,1102}$$

$$y = \frac{3c - 4b}{0,7399}$$

$$x = a - y - z.$$

Trotz der ziemlich guten Übereinstimmung der gefundenen Mengen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit den berechneten, ergeben sich hier, für a, b und c die gefundenen Werthe eingesetzt, unrichtige Resultate, verursacht durch die für diese Art der Berechnung zu grossen Abweichungen von der Theorie.

Wir glauben nicht, dass es möglich sein wird, diese geringen Fehler vollständig zu vermeiden, weshalb es auch auf diesem Wege kaum gelingen wird, in Gemischen, bestehend aus Phenol und sämtlichen isomeren Kresolen, quantitativ die Mengen der Bestandtheile zu ermitteln.

Zu den hier in Betracht kommenden, aus unseren Untersuchungen hervorgehenden Fehlerquellen, wollen wir eine noch besonders hervorheben, nicht so sehr, weil dieselbe besonders ins Gewicht fällt, als dass sie vielleicht von allgemeinem Interesse ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde der auf dem Filter verbliebene Niederschlag mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen. Es ging eine rosarote gefärbte Lösung ins Filtrat, welche angesäuert und mit Jodkalium und Stärke versetzt keine Jodreaction mehr zeigte. Dagegen ging beim Versetzen mit Säure die rosarote Färbung der Lösung in eine citronengelbe über und wurde durch Zusatz eines Alkalins wieder die rothe Farbe hergestellt. Unter dem Einflusse des Broms als Oxydationsmittel ist also allem Anschein nach die Bildung einer sehr geringen Menge Rosolsäure (oder Rosolsäure ähnlichen Verbindung) erfolgt, wobei die Methylgruppe der Kresole den nothwendigen Methankohlenstoff liefert. Die sehr geringen Mengen des gebildeten Körpers hinderten uns, denselben zur näheren Charakterisirung weiter zu untersuchen.

Wie aus der Berechnung bei den verschiedenen Gemischen ersichtlich ist, muss das Gewicht der Gesamtkresole bei der Berechnung bekannt sein. Sind die Phenole in einem Pro-

ducte gemengt mit Wasser, Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren u. dgl., so müssen dieselben nach der Isolirung im reinen, wasserfreien Zustande eingewogen werden.

Im reinen, wasserfreien Zustande erhält man das Phenolgemisch, indem man die ätherische Lösung desselben über Chlorcalcium oder Na_2SO_4 trocknet, den Äther abdestillirt und den Rückstand vom anhaftenden Äther und u. U. Spuren von Wasser befreit. Da der Äther sehr hartnäckig von den Phenolen selbst noch über 100° zurückgehalten wird, müssen die Phenole, wie dies einer von uns (D.) mit Clauser²²⁾ bei der Bestimmung der Gesammtphenole im Lysol u. dgl. bereits gethan, bei einer Temperatur von 100 bis 110° durch mehrere Stunden getrocknet werden.

Um diese langwierige Trocknung, sowie die hierbei stattfindende theilweise Verflüchtigung der Phenole zu umgehen, fractioniren wir die nach dem Abdestilliren des Äthers (die Destillation wird gleich im Fraktionskolben durchgeführt) zurückbleibenden Phenole, wobei es leicht gelingt, die noch vorhandenen Äther- bez. Wasserspuren zu entfernen, indem man die Temperatur 2 bis 3 mal bis fast 180° steigert. Es gehen dabei mit dem Wasser und Äther nur ganz minimale Mengen der Phenole mit. Dass diese geringe Verflüchtigung der Phenole ohne Einfluss auf die Homogenität des Phenolgemisches ist, geht aus dem folgenden Versuche hervor.

Gemisch V. 3,2977 g Phenol, 2,2357 g o-Kresol, 4,6966 g m-Kresol wurden in einem Fraktionskolben in Äther gelöst, der Äther abdestillirt und auf die angegebene Weise die anhaftenden Äthermengen entfernt. Darnach wurden die Phenole abdestillirt (der S.P. war anfangs 185° und stieg successive auf 198°), in einem trockenen Kölben aufgefangen und davon 1,6055 g in 500 cc mit KOH versetztem Wasser gelöst.

25 cc dieser Lösung wurden nun versetzt wie bei Gemisch IV

a) mit 65 cc Bromid-Bromat = 56,03 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitriert mit 11,75

Dem verbr. Brom entsprechen 44,28 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
(berechnet 44,02 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

b) mit 88 cc Bromid-Bromat = 75,86 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Zurücktitriert mit 16,1

Dem verbr. Brom entsprechen 59,76 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
(berechnet 59,79 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Unsere Untersuchungen führten also vorläufig nur zu dem Ergebnisse, dass in Kresolgemischen die Mengen von o- und p-Kresol einerseits, die von m-Kresol andererseits quantitativ bestimmbar sind, in Gemischen von Phenol, o- und p-Kresol die Menge des

ersteren und die Summe der beiden letzteren ermittelt werden können.

Im Folgenden noch einige Bemerkungen über die in der Litteratur verzeichneten Methoden zur Analyse der Carbolöle, Kreosotöle u. w., insoweit dieselben durch unsere bisherigen Beobachtungen tangirt werden. Die ursprüngliche maassanalytische Bestimmung des Phenols nach Koppeschaar (a. a. O.) wurde modifizirt zur Analyse von Carbolölen und Kreosotölen empfohlen. Während noch Koppeschaar die Fehler bei der Bestimmung des Phenols im Kreosotöl nach seiner Methode für nicht gross hält, constatirt Kleinert²³⁾, dass bei der Bestimmung des Phenols im Kreosotöl nach der Methode von Koppeschaar den grössten Procentmenge nicht auf das Phenol, sondern auf andere, in den sauren Ölen enthaltene und im Wasser lösliche Körper von höherem Siedepunkte als der des Phenols kommt. Toth²⁴⁾ modifizirt die Koppeschaar'sche Methode speciell für die Bestimmung des Phenols in roher Carbolsäure und macht am Schlusse seiner Arbeit die Angabe, dass bei Anwendung von 150 cc Bromlösung statt 100 cc, wie sie Koppeschaar benutzte, das Resultat viel sicherer ist, und führt bei den Beleganalysen an, dass er z. B. in einer Probe roher Carbolsäure mit 150 cc Bromlösung 12,8 Proc. Phenol erhielt, mit 100 cc dagegen nur 8,92 Proc.

Dieser Umstand ist, wie aus unserer Untersuchung hervorgeht zweifellos darauf zurückzuführen, dass bei Anwendung eines grossen Überschusses von Brom ortho- und para-Kresol ein drittes Bromatom aufnehmen, welches sie bei Zusatz von Jodkalium unter den von Toth eingehaltenen Bedingungen (20 Min. vor Zusatz von Jodkalium schütteln) nur zum Theile wieder abgeben.

Nach Beckurts²⁵⁾ kann die Koppeschaar'sche Methode zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure nicht verwendet werden, da die Kresole und auch wahrscheinlich die Xylenole ein anderes Verhalten gegenüber Brom zeigen als Phenol, in Folge dessen der Gehalt an Phenolen in der rohen Carbolsäure stets erheblich, bei Angabe in Proc. Phenol oft um 20 Proc. zu niedrig gefunden wird. Ähnlich spricht sich Endemann²⁶⁾ aus, indem er annimmt, dass die in den rohen Carbolsäuren enthaltenen Homologen des Phenols weniger Brom als dieses aufnehmen, der Gehalt an Phenol dadurch

²³⁾ Z. analyt. Ch. 1884, 13.

²⁴⁾ Z. analyt. Ch. 1886, 160.

²⁵⁾ Chem. Ind. 1886, 287.

²⁶⁾ Chem. Centralbl. 1884, 892.

niedriger gefunden werden müsse, als dies tatsächlich der Fall ist, und ist nach seiner Angabe das Resultat doppelt unrichtig, wenn man bedenkt, dass die Homologen des Phenols eine weit grössere Desinfectionskraft besitzen als die Carbolsäure. Diese Annahme Endemann's bezüglich des Bromaufnahmevermögens der Homologen ist, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, bei den Kresolen richtig, wenn man die absolute Bromaufnahme im Auge hat, da diese auch beim m-Kresol wegen des höheren Molekulargewichtes geringer ist als beim Phenol.

Eine neuere Arbeit über die rohen Carbolsäuren des Handels röhrt von Stockmeier und Thurnauer²⁷⁾ her. Dieselben isolirten die in verschiedenen Proben von rohen Carbolsäuren vorhandenen Phenole, stellten aus der zwischen 198 bis 202° übergehenden Fraction die Tribromderivate her, deren Bromgehalt sie bestimmten²⁸⁾. Aus der Menge des letzteren zogen sie nun folgende Schlüsse: Da die aus den Carbolsäuren abgeschiedenen Phenole sämmtlich bei 197 bis 198° zu sieden begonnen hatten, war die Abwesenheit von Phenol und o-Kresol festgestellt. Die in den Tribromderivaten gefundenen Brommengen von 69,5 Proc. im Mittel stimmen überein mit dem berechneten Bromgehalte im Tribrommeta- und Tribromparakresol, woraus sie den Schluss zogen, dass die rohen Carbolsäuren No. 1, 2, 4 nahezu aus meta- und para-Kresol (mit wenig höheren Phenolen) bestehen u. s. w., und berechneten mit Hilfe dieser Daten den „thatsächlichen“ Proc.-Gehalt an Carbolölen.

Nach den so erhaltenen Werthen folgerten sie nun, dass sowohl nach der Methode der Pharmakopoe als auch nach der Methode von Toth Resultate erhalten werden, welche von den „thatsächlichen“ nicht un wesentlich abweichen, dass eine einfache, einwandfreie Methode zur Werthbemessung der rohen Carbolsäuren noch aussteht, und somit nichts anderes übrig bleibt bei einer nothwendig werdenden genauen Bestimmung der Carbolöle, als den von ihnen eingeschlagenen Weg zu betreten.

W. Vaubel²⁹⁾ erklärte nun in einer Zuschrift an die Chemiker-Zeitung, mit dem Hinweis darauf, dass nach seinen Untersuchungen das p-Kresol nur 2 Brom aufnimmt und nicht 3 Brom, wie dies Stock-

meier und Thurnauer angenommen, dass deren Berechnungen des „Carbolöl“-Gehaltes unrichtig sind. In Erwiderung darauf bemerkte Stockmeier³⁰⁾, dass die Beobachtung Vaubel's über das p-Kresol die Richtigkeit ihrer Berechnungen absolut nicht erschüttere, sondern lediglich den Beweis liefere, dass die von ihnen untersuchten rohen Carbolsäuren frei von p-Kresol waren oder davon nur so wenig in der Fraction 198 bis 202° enthielten, dass das titrimetrische Ergebniss nicht wesentlich alterirt wurde.

Der eingeschlagene Weg von Stockmeier und Thurnauer zur Analyse der Carbolöle ist, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, schon im Princip unrichtig, da sie einerseits in den „hergestellten Tribromderivaten“ den Bromgehalt bestimmen, andererseits bei der Titration der Phenole direct zu der mit überschüssigem Brom versetzten Lösung der Phenole Jodkalium zusetzen und das ausgeschiedene Jod bestimmen. Aus unseren Untersuchungen ist ersichtlich, dass unter den im speciellen Falle eingeschalteten Bedingungen (10 Min. mit überschüssigem Brom stehen lassen) beim nachherigen Versetzen mit Jodkalium das dritte Bromatom vom p-Kresol zum grossen Theile weiter abgegeben wird (siehe Versuch 1), während das m-Kresol das z. Th. aufgenommene vierte Bromatom fast vollständig abgibt. Dass beim Bromiren der vorhandenen Phenole sich Tribromderivate bildeten ist darauf zurückzuführen, dass p-Kresol mit der nöthigen Brommenge ein Tribromderivat liefert und m-Kresol, falls das Brom nicht im grösseren Überschusse vorhanden ist, auch hauptsächlich ein Tribromderivat geben kann. (Natürlich hängt dies auch von den bei der Bromirung eingehaltenen Bedingungen ab.)

Die Angabe von Vaubel liefert also einerseit keineswegs den Beweis, dass die untersuchten rohen Carbolsäuren frei von p-Kresol waren, andererseits ist die That sache, dass p-Kresol 2 Brom aufnimmt, nur von bedingter Richtigkeit und kommt in dem speciellen Falle nur in der oben angedeuteten Weise in Betracht.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Gesammtphenolen in Carbolölen u. s. w. kann daher nur so erfolgen, dass man unter ganz gleichen Bedingungen einerseits in einem aliquoten Theile der in wässrige Lösung gebrachten, von den übrigen Bestandtheilen des Carbolöles isolirten Phenole die Menge des aufgenommenen Broms bestimmt, andererseits das specifische Bromaufnahm-

²⁷⁾ Chemzg. 1893, 119, 131.

²⁸⁾ Wie die „Herstellung der Tribromderivate“ und die Ermittelung des Bromgehaltes in denselben erfolgte, ist aus den Angaben der Verfasser nicht klar ersichtlich, ebensowenig daher, was dieselben unter „Bromwerth“ verstehen.

²⁹⁾ Chemzg. 1893, 245.

³⁰⁾ Chemzg. 1893, 414.

vermögen in einem aliquoten Theile der in Lösung gebrachten, ihrem Gewichte nach bekannten, rein dargestellten Phenole feststellt, so wie dies von Ditz und Clauer (a. a. O.) speciell für die Analyse des Lysols durchgeführt wurde.

Gegenstand unserer weiteren Untersuchung wird es sein, die genauen Bedingungen für das auf obigem Prinzip basirende Verfahren zur Bestimmung des Gesammtphenolgehaltes in Carbolölen u. s. w. festzustellen und werden auch die Versuche fortgesetzt, um den Gehalt an Phenol und den isomeren Kresolen in diesen Producten bestimmen zu können.

Elektrochemie.

Apparat zur continuirlichen Elektrolyse von Alkalosalzen mittels Quecksilberkathode. Nach Solvay & Cie. (D.R.P. No. 104 900) ist für den Bau von Apparaten zur continuirlichen Elektrolyse von Chloralkalien bez. Alkalosalzen mittels Quecksilberkathode als Prinzip maassgebend, das freiwerdende Alkalimetall durch das Quecksilber der Kathode aufnehmen zu lassen und folgend das so erhaltene Amalgam in einem anderen Theil des Apparates in Alkalihydrat und metallisches Quecksilber zu zerlegen, welches letztere dem elektrolytischen Behälter wieder zugeführt wird. Diese Grundlage bedingt, dass beträchtliche Quecksilbermengen beständig in Circulationsfluss erhalten bleiben. Dies zu erreichen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen: man hat den ganzen Apparat beweglich gestaltet und ihm Schaukelbewegung ertheilt; man hat permanente Neigung vorgesehen, so dass der Boden in geneigter Lage angeordnet und das Quecksilber darüber fliessen gelassen wird, oder dass man das Quecksilber durch Kanäle leitet, welche sich in einer Schraubenlinie hinziehen; man hat zur Verdrängung mittels Tauchkolben gegriffen und schliesslich auch Circulation durch Pumpen eingerichtet. Indem bei allen diesen Vorkehrungen die Gesammtmasse des Quecksilbers in Fluss ist, haben sie den gemeinsamen Übelstand, dass, wenn die Quecksilberbewegung aus irgend einem Grunde Einhalt erfährt, der Apparat von Quecksilber entblösst wird, während der Durchgang des Stromes ununterbrochen bleibt, woraus sich grössere oder geringere, immer aber ernste Störungen ergeben.

Es ist bekannt, dass die Bildung des Amalgams insbesondere an der Oberfläche des Quecksilbers sich vollzieht und das

Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Man braucht also das Quecksilber nur an der Oberfläche zu erneuern bez. in Circulation zu halten, während man die tiefere Schicht mehr oder minder in Ruhe verharren lassen kann. Man richtet dementsprechend den neuen Apparat so ein, dass die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagerechte Lage einnimmt, und lässt das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Überlauf abfliessen. Der Wiedereintritt des regenerirten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende in einen vertieften Theil, der zugleich ein Reservoir bildet. Der Apparat erhält demnach keinerlei mechanische Bewegungsvorrichtung. Er besteht aus einem rechteckigen Gefäss (Fig. 244 u. 245). Der Boden kann wagerecht oder geneigt sein; seine Lage ist ohne Bedeutung, denn er bleibt beständig mit Quecksilber bedeckt, auch dann, wenn die Zurückführung des regenerirten Quecksilbers in Stillstand gerathen würde. Um den Apparat behufs Reinigung vollständig zu entleeren, bringt man ihn durch einseitiges Anheben mittels der Schraube *A* in eine geneigte Lage, oder man versieht ihn im tiefsten Theil mit einem Hahn. Der Wiedereintritt des regenerirten Quecksilbers vollzieht sich in *B*, der Abfluss des Amalgams am entgegengesetzten Ende mittels verstellbarer Überlaufvorrichtung *C*, die so eingestellt wird, dass sie wesentlich nur die Oberflächenschicht austreten lässt, welche am reichsten an Amalgam ist. Das übergelaufene Amalgam tritt durch ein Übersteigrohr *D* nach dem Zersetzungssapparat.

Der Hauptvortheil der beschriebenen Einrichtung soll darin bestehen, dass man nicht, wie z. B. bei den Apparaten mit Circulation infolge Neigung des Bodens, an eine vorher festgesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern einen jeweils als den vortheilhaftesten sich ergebenden Abfluss herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes Störung erfährt. Man könnte selbst, was bei den üblichen Apparaten unthunlich ist, bis zur Erzeugung von festem, auf der Quecksilberoberfläche schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeit bildet. Daraus ergibt sich, dass die Circulation unabhängig ist von der Amalgabildung, d. h. nicht von letzterer bedingt wird. Hierin liegt der kennzeichnende Unterschied des vorliegenden Verfahrens gegenüber der durch den Apparat nach Pat. 96 020 verkörperten Methode. Hier soll sich ebenfalls das Quecksilber an der Berührung mit der Salzlösung beständig erneuern durch