

stallisiren würde, da ja auch das Phosphoroxybromid aus erst bei $+46^{\circ}$ schmelzenden Krystallen besteht. Der Versuch hat dies bestätigt. Die beim Abkühlen unter 0° erhaltenen grossen, farblosen, blättrigen Krystalle dieser Verbindung wurden erst bei $+11^{\circ}$ wieder flüssig.

Es sieht so aus, als ob das gewöhnliche Phosphoroxychlorid, das Phosphoroxybromchlorid und das Phosphoroxybromid isomorph wären.

227. H. Landolt: Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper.

(Eingegangen am 14. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahegelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam ich in den Fall auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Quantitäten freier Säure, sowie mehrerer neutraler Salze, wie schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron u. s. w. verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichtenspanreaction ein sicheres Kennzeichen, und endlich hat auch der Geruch des Phenols von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze.

Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand ich in dem Bromwasser, welches im Ueberschuss zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaction ungemein empfindlich. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem, krystallisirtem Phenol haben ergeben, dass, wenn im Liter 0,0229 Gr. oder 1 Th. Phenol auf 43700 Th. Wasser enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung entsteht. Bei einem Gehalt von 0,0183 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 54600 Th. Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung ein, welche 0,0175 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 57100 Th. Wasser enthielt.

Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaction liegt bei einem Gehalt von 0,476 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 2100 Th. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei der Betrachtung dicker Schichten.

Empfindlicher ist der Geruch des Phenols. Derselbe konnte

eben noch wahrgenommen werden, wenn im 1 Liter Flüssigkeit 0,357 Gr. oder 1 Th. auf 2800 Th. Wasser vorkamen. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung.

Durch die kürzlich von Lex*) angegebene Phenolreaction liess sich endlich eine bemerkbare Färbung noch bei einer Lösung erhalten, welche 0,143 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 7000 Th. Wasser enthielt.

Dass der durch Bromwasser in einer Phenollösung entstehende Niederschlag Tribromphenol ist, geht aus folgenden Versuchen hervor: a) 0,3573 Gr. krystallisirten Phenols gaben nach dem Fällen mit überschüssigem Brom, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter und Trocknen unter dem Exsiccator 1,241 Gr. Bromverbindung. b) 0,7146 Gr. Phenol gaben 2,494 Gr. Niederschlag. Hiernach liefert 1 Mol. Phenol $C_6H_6O = 94$

nach Versuch a) 326,5 Bromverbindung

„ „ b) 328,1 „ „

Das Mol.-Gew. des Tribromphenols $C_6H_3Br_3O$ ist = 331.

Hieraus zeigt sich zugleich, dass das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden kann.

Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammoniak, und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei direktem Zusatz von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkalien gewöhnlich nicht ganz klar, und bei Zusatz von Säure erfolgt wieder Fällung.

Das sicherste Mittel um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagenrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Geruch des freien Phenols auf, und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab.

Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen mit Bromwasser versetzt. Zur Probe wurden zu 20 Litern reinen Wassers 50 CC. Gaswasser gefügt, die Flüssigkeit in einer Zinnretorte auf 100^0 erwärmt,

*) Diese Berichte III, 457.

und dann ein langsamer Strom von Dampf eingeleitet. In den abgeblasenen ersten Portionen Destillats gab Bromwasser einen starken Niederschlag.

Die Reaction lässt sich weiter benutzen um im Harn Phenol nachzuweisen, dessen Vorkommen neulich Lieben*) wieder dargethan hat. Versetzt man Menschenharn direct mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht gewöhnlich sofort eine Trübung, und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher, flockiger Niederschlag. Wird derselbe auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, und der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das unzweifelhafteste auf. 500 CC. Harn genügen, um eine hinreichende Menge Niederschlag zu erhalten.

Es giebt gewisse Körper, welche zu Verwechslungen mit Phenol Veranlassung geben könnten. So ist von Hlasiwetz und Barth**) nachgewiesen worden, dass die wässrige Lösung der Paraoxybenzoesäure mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Die damit isomere Salicylsäure giebt zwar mit Bromwasser eine Fällung von Dibromsalicylsäure, aber beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam tritt, wie ich bemerkte, ebenfalls der Geruch nach Phenol auf. Wie endlich die Oxybenzoesäure sich bei dieser Reaction verhält, habe ich noch nicht prüfen können. Ferner geben Kresol, Thymol und Guajacol, sowie wahrscheinlich noch andere zur Phenolgruppe gehörige Körper Fällungen, welche sich zum Theil dem Tribromphenol ähnlich verhalten. Hat man Grund, diese letztere Stoffe in der zu prüfenden Substanz zu vermuthen, so würde eine weitere Untersuchung, resp. Brombestimmung des Niederschlages erforderlich sein.

Das Bromwasser giebt endlich noch mit Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch die Behandlung mit Natriumamalgam sich sämtlich sehr leicht vom Phenol unterscheiden lassen. So wird namentlich Anilin auch aus ganz verdünnten Flüssigkeiten in Form eines fleischrothen Niederschlages von Tribromanilin gefällt. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher noch eine Trübung durch Bromwasser bemerkbar ist, liegt bei einem Gehalt von 0,0145 Gr. Anilin im Liter oder 1 Th. auf 69000 Th. Wasser. Die bekannte Reaction mit Chlorkalklösung ist viel weniger empfindlich, die Färbung lässt sich kaum mehr beobachten, wenn im Liter 0,0386 Gr. oder 1 Th. Anilin auf 25900 Th. Wasser vorhanden sind. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher durch Erwärmen, färbt er sich nach und nach dunkelroth.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. VII, 240.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, p. 276.

In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung erfolgt noch sichtbar bei einem Gehalt von 0,155 Gr. Toluidin im Liter oder 1 Th. auf 6450 Th. Wasser. Es ist also die Reaction viel weniger empfindlich als diejenige auf Anilin.

Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinctur entstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich Additionsproducte. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangeröthen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt.

Von Substanzen, deren Verhalten gegen Bromwasser noch geprüft wurde, und von welchen es sich gezeigt hat, dass sie in verdünnter wässriger Lösung keinen Niederschlag damit geben, führe ich schliesslich folgende an: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Coffein, Brucin. Morphin giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet.

Aachen. Laborat. d. polytechn. Schule.

228. L. Pfaundler: Ueber die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

A. Horstmann hat jüngst*) unter Zugrundelegung der mechanischen Wärmetheorie und einiger von Debray herrührender Bestimmungen der Dampftensionen des phosphorsauren Natrons die Wärmemengen berechnet, welche beim Uebergang des Salzes Na_2HPO_4 in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und weiterhin in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ frei werden. Er bedauert, dass keine directen calorimetrischen Bestimmungen vorliegen, durch welche sich die Resultate seiner Rechnung controliren lassen. Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, die ich zur Auffüllung dieser Lücke unternommen habe.

Methode. Löst man nacheinander äquivalente Mengen der drei erwähnten Salze in einem Ueberschuss von Wasser auf, so zwar, dass die resultirende Lösung stets dieselbe Concentration erhält, so gelangen die Salze aus ihren verschiedenen Anfangszuständen in denselben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII. Suppl., 1. Heft, S. 125.