

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 13. Heft.

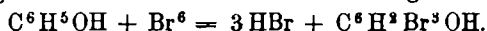
A. Originalmittheilungen.

**Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium
der technischen Hochschule in Braunschweig.**

Ueber die quantitative Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol.

Von H. Beckurts.

Das erste auf einem streng wissenschaftlichen Principe beruhende Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure verdanken wir Landolt.¹ Es gründet sich auf die Bildung von im Wasser unlöslichen Tribromphenol beim Zusammentreffen von wässrigen Lösungen der Carbolsäure mit überschüssigem Bromwasser:



Dass der von ihm hierbei erhaltene Niederschlag aus Tribromphenol bestand, schloss Landolt aus dem Gewichte desselben nach dem Sammeln, Auswaschen und Austrocknen über Schwefelsäure gegenüber der angewandten Menge der reinen Carbolsäure. Aus 94 Th. der letzteren erhielt er 326,5 und 328,1 Th. der Bromverbindung statt 331 Th., welche die Bildung von Tribromphenol verlangen.

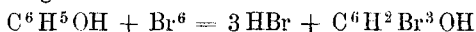
E. Waller² hat die Landolt'sche Reaction in einer Form zur Anwendung gebracht, welche die immerhin umständliche Operation des Trocknens von Tribromphenol über Schwefelsäure überflüssig macht. Waller fügt zu der Lösung des Phenols eine gesättigte Alaunlösung in verdünnter Schwefelsäure und sodann Bromwasser von einem bestimmten Titer so lange, als eine auch beim Umschütteln in Folge eines geringen Ueberschusses an Brom nicht mehr verschwindende gelbe Färbung das Ende der Reaction, das ist die Ueberführung des Phenols in Tribromphenol anzeigt. Der Zusatz

1) Berichte d. d. chem. Ges. IV. 770.

2) Sanitarian 1873. 337; Chem. News 43. 152.

der schwefelsäurehaltigen Alaunlösung soll eine bessere Trennung des Tribromphenols von der Flüssigkeit bezwecken. Der Titer des Bromwassers wird mittelst einer Lösung von reinem Phenol in Wasser festgestellt. Die hierzu erforderliche Phenollösung soll sich Monate lang unverändert halten.

Auch W. F. Koppeschaar¹ verwandelte die Landolt'sche gewichtsanalytische Methode in eine maassanalytische. Abweichend von Waller lässt er die Phenollösung mit Bromwasser im Ueberschuss versetzen, der Mischung sodann Jodkaliumlösung hinzufügen, und die dem überschüssigen Brom äquivalente Menge des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfat zurücktitriren. Aus der vom Phenol verbrauchten Menge Brom berechnet er nach der Zersetzungsgleichung:

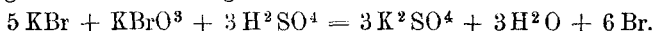


die Quantität des vorhandenen Phenols.

Die Uebelstände, welche das Arbeiten mit starkem Bromwasser in Folge der Flüchtigkeit und des lästigen Geruches des Broms mit sich bringen, beseitigt Koppeschaar dadurch, dass er Brom in statu nascendi auf Phenol einwirken lässt. Die wässerige Bromlösung wird durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Gemisch von Bromkalium und bromsaures Kalium, wie solches durch Einwirkung von Brom auf starke Kalilauge gemäss der Gleichung:



entsteht, erhalten. Die beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Salzmasse stellt ein Gemisch von 1 Mol. bromsaures Kalium und 5 Mol. Bromkalium dar; sie zerlegt sich in wässriger Lösung durch Einwirkung von Schwefelsäure nach der Gleichung:



Aus einer abgewogenen Menge des Salzgemisches erhält man mithin eine bestimmte Menge Brom. Durch eine nicht geringe Anzahl Analysen belegt Koppeschaar die Genauigkeit der von ihm ausgearbeiteten Methode.

Paul Degener² führt in ähnlicher Weise wie E. Waller die Titration des Phenols dadurch aus, dass er zu der Phenollösung unter fortwährendem Agitiren Bromwasser von bestimmtem Gehalt so lange fliessen lässt, bis die über dem in Flocken sich absetzenden Niederschläge stehende klare Flüssigkeit einen geringen

1) Zeitschr. f. anal. Chemie XV. 233.

2) Journ. f. pr. Chemie 1878, 17. 390.

Ueberschuss Brom durch gelbe Farbe oder Bläuung von Jodkaliumstärkepapier erkennen lässt. Etwa überschüssig zugesetztes Brom empfiehlt er mit einer Phenollösung zurückzutitriren oder mittelst Jodkalium zu bestimmen. Das ausgeschiedene Jod wird in dem letzteren Falle mittelst Natriumthiosulfat gemessen.

Die Koppeschaar'sche Methode ist ferner von E. Endemann¹ und F. Salomon² kritischen Besprechungen unterworfen worden. Im Jahre 1881 führte sodann K. Seubert³ dieselbe weiter aus, namentlich dadurch, dass er das Zurücktitriren des Ueberschusses an Brom zu vermeiden suchte. Er empfiehlt durch Abwägen von Bromkalium und bromsauren Kalium in dem von der Zersetzungs-
gleichung:



geforderten stöchiometrischen Verhältnisse Lösungen beider Salze herzustellen, welche nach der Mischung durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt werden. Und zwar erhält man durch Auflösen der Gewichte von 5 Mol. Bromkalium und 1 Mol. bromsauren Kalium in

Centigr. abgewogen, zu 1 Liter Wasser $\left[\frac{593.9}{100} = 5,939 \text{ KBr} + \frac{166.66}{100} = 1,6666 \text{ KBrO}_3 \right] \frac{1}{100}$ und $\frac{5}{100}$ N.-Lösungen, von denen

gleiche Raumtheile durch Säure zersetzt $\frac{6}{100}$ Atome Brom entwickeln, folglich $\frac{1}{100}$ Mol. Phenol oder 0,9378 g zu fällen vermögen. Seubert giebt zu einer Mischung von je 50 ccm einer Lösung von Bromkalium und bromsauren Kalium 5 ccm Schwefelsäure und aus einer Bürette so lange Carbolsäurelösung, als noch freies Brom vorhanden ist. Dieses giebt sich anfangs durch die gelbe Färbung zu erkennen, später durch die blaue Färbung von Jodzinkstärkepapier; sobald letzteres durch die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird, ist kein ungebundenes Brom vorhanden. Die anzuwendenden Carbolsäurelösungen enthalten am besten 0,3 — 1 g Carbolsäure im Liter, weil bei schwächeren Lösungen die Niederschläge von Tribromphenol sich nur schlecht absetzen, und bei stärkeren Lösungen Versuchsfehler in Folge eines kleinen Ueberschusses an Phenollösung zu sehr ins Gewicht fallen. Je 50 ccm der beiden

1) Deutsch-Amer. Apotheker-Zeitung 5. 365.

2) Repertoire d. anal. Chemie I. 127.

3) Archiv d. Pharm. (3) XVIII. 321.

Lösungen entwickeln 0,2394 g Brom, wodurch 0,0469 g Carbonsäure als Tribromphenol ausgefällt werden. Diese letztere Menge enthält die bis zur Bindung des Broms verbrauchten cem der verdünnten Carbonsäurelösung.

Die Pharmacopoea germ. ed. alt. hat das Seubert'sche Verfahren zur Bestimmung des Phenolgehaltes der Acid. carbol. liq. vorgeschrieben. In Folge davon ist dasselbe mehrfach Gegenstand der Besprechung, so z. B. von G. Vulpius,¹ O. Schlickum,² Jassoy,³ Schack,⁴ A. Koster⁵ und Andern gewesen.

O. Schlickum² hat auf einige diesem Verfahren anhaftende Mängel aufmerksam gemacht. Er fand, dass beim Zufließen der Carbonsäurelösung zu der im Becherglase befindlichen Bromlösung ansehnliche Quantitäten Brom verloren gehen, wodurch die Carbonsäurelösung stärker erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Bei Anwendung einer Stöpselflasche fand er den Verlust minder gross, immerhin wurde aber in Folge des Entweichens von gelblichen Bromdampf enthaltender Luft aus der Flasche beim Eingiessen der Carbonsäurelösung der Gehalt an Carbonsäure stets zu hoch gefunden. Auch bei Aenderung des Verfahrens in der Weise, dass der Mischung von Bromkalium- und bromsauren Kaliumlösung vor dem Zusatz der Schwefelsäure die grösste Menge der Carbonsäurelösung und nur der Rest derselben nach dem durch Schwefelsäure bewirkten Freiwerden des Broms hinzugefügt ward, sah Schlickum nicht jeden Verlust vermieden, so dass er zur Erlangung genauer Resultate die ursprünglich von Koppeschaar vorgeschlagene Umwandlung der Bromanalyse in eine Jodanalyse empfahl.

Bei zahlreichen Phenolbestimmungen, die von Studirenden im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, fielen auch mir die oft mit dem gleichen Phenol und den gleichen Bromlösungen erhaltenen wechselnden Resultate auf, und liess mich eine genauere Betrachtung dieser Methode erkennen, dass nicht allein dem Verdunsten von Brom die zu hohen Resultate zuzuschreiben seien. In einzelnen Fällen wurden so erheblich grössere Mengen Carbonsäure gefunden,

1) Pharm. Zeitung 1884, Nr. 93, p. 797; Arch. d. Pharm. (3) XXI. 186.

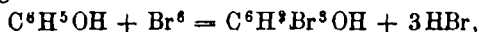
2) Pharm. Zeitung 1884, Nr. 46.

3) Archiv d. Pharm. (3) XXII. 613.

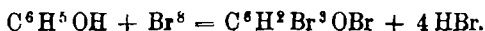
4) Pharm. Zeitung 1883, Nr. 86.

5) Pharm. Zeitung 1883, Nr. 45.

dass ich das Produkt der Einwirkung von Brom auf die Phenollösung, das Tribromphenol, einer nähern Untersuchung unterzog und fand, dass diesem Tribromphenolbrom ($C^6H^2Br^3OBr$) beige-mengt war. Weitere Versuche lehrten nun, dass die Bildung von diesem Körper neben dem Verdunsten des Broms die Ursache sei, weshalb oft der Gehalt an Phenol zu hoch gefunden wird, denn die Bildung des Tribromphenols vollzieht sich gemäss der Gleichung:



während zur Bildung von Tribromphenolbrom auf 1 Molekül Phenol 8 Atome Brom verbraucht werden:



Die Bildung des Triphenolbroms bei Einwirkung von gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss auf wässrige Phenollösung hat R. Benedict¹ bereits nachgewiesen. Auch K. Seubert thut dieser Entdeckung Benedict's in seiner oben erwähnten Arbeit Erwähnung, und verurtheilt wegen Bildung des Tribromphenolbroms die gewichtsanalytische Bestimmung Landolt's. Einen durch diesen Körper bemerkten störenden Einfluss auf die von ihm ausgearbeitete Bestimmungsmethode hat er jedoch nicht erwähnt. Da nun bei dem Seubert'schen Verfahren die Phenollösung zu dem Bromwasser gefügt wird, somit stets Brom gegenüber dem Phenol im Ueberschuss ist, so darf man sich wundern, warum überhaupt nicht nur Tribromphenolbrom, sondern oft nur kleine Mengen desselben, häufig sogar, nur Tribromphenol gebildet wird. Um die Ursache dieser Erscheinung und die diesem Verfahren zu Grunde liegende Reaction aufzuklären, habe ich eine Anzahl Versuche unternommen. Zunächst schien es mir angezeigt, die Versuche von Benedict zu wiederholen.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Carbonsäure Bromwasser, so verschwindet das Brom zunächst ohne eine sichtbare Veränderung in der Flüssigkeit hervorzurufen. Sodann entsteht ein Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet, und erst bei grösserem Zusatz von Brom entsteht ein rein weisser, später ein gelblich weisser Niederschlag. Anfangs entstehen lösliche Bromphenole, dann unlösliches weisses Tribromphenol, später Tribromphenolbrom. Eine Lösung von 2 g Phenol zu einem Liter Wasser wurde mit einem grossen Ueberschuss Bromwasser ohne Umschütteln

1) Annal. Chem. 199, 127.

versetzt. Der entstandene flockige Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Die erhaltenen citronengelben Krystalle besaßen die Zusammensetzung des Tribromphenolbroms $C^6H^2Br^3OBr$. Sm. 118°. Alsdann wurde umgekehrt gesättigtes Bromwasser mit Phenollösung versetzt, so dass Brom im Ueberschuss blieb. Der entstandene gelbe flockige Niederschlag bestand aus Tribromphenolbrom mit wenig Tribromphenol. Geringer war die Menge des gebildeten Tribromphenolbroms, als schwächeres Bromwasser und Phenollösung unter kräftigem Umschütteln vereinigt wurden. Eine gleiche Zusammensetzung besaß auch der Niederschlag, als Phenollösung nur mit einem geringen Ueberschuss Bromwassers versetzt wurde. Je grösser der Ueberschuss an Bromwasser gegenüber der vorhandenen Menge Carbonsäure und je schneller beide Flüssigkeiten unter Vermeidung von Umschütteln vermischt werden, desto vollständiger war die Umwandlung des Phenols in Tribromphenolbrom.

Nunmehr wurden zur Prüfung der analytischen Methode die folgenden quantitativen Versuche angestellt:

I. Bromwasser von verschiedenem aber immer bestimmtem Gehalte an Brom, erhalten durch Auflösen von Brom in Wasser, wurde mit wässeriger Phenollösung (1 : 1000) so lange versetzt, als ein Tropfen der filtrirten Mischung Jodzinkstärkepapier nicht mehr blau färbte.

II. Dasselbe Bromwasser wurde mit $\frac{1}{20}$ seines Volumens concentrirter reiner Schwefelsäure oder Salzsäure und darauf mit Phenollösung bis zum Verschwinden der Reaction auf freies Brom titirt.

III. Bromwasser, erhalten durch Zersetzung einer Mischung der Lösungen von Bromkalium und bromsauren Kalium mittelst Schwefelsäure, wurde sofort nach dem Zusatz der Schwefelsäure warm mit Phenollösung titirt.

IV. Dasselbe Bromwasser wurde bis zum Verschwinden des überschüssigen Broms kalt mit Phenollösung titirt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden die Phenollösungen der Bromlösung in einzelnen Fällen rasch, bei andern langsam unter Umschütteln nach jedesmaligem Zusatz zugefügt.

Die Versuche gaben nun das folgende Resultat:

1) Bei Anwendung von Bromwasser, welches durch Schütteln von Brom mit Wasser hergestellt ist, bildete sich neben geringen Mengen von Tribromphenol stets Tribromphenolbrom, oft nur Tribromphenolbrom.

Die Menge des sich bildenden Tribromphenolbroms schwankt, sie scheint abhängig zu sein von der Stärke des Bromwassers, der Phenollösung und der Art und Weise, wie die Phenollösung dem Bromwasser hinzugefügt wird.

100 ccm Bromwasser (0,088 g Brom enthaltend) verbrauchten 11,3 ccm Phenollösung (1,1785 Phenol. absol. in 1000 ccm), entsprechend 1,53 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol,
 1,14 - - - - - Tribromphenolbrom.

100 ccm Bromwasser (0,176 g Brom enthaltend) verbrauchten 23,4 ccm Phenollösung (1,1785 Phenol. absol. in 1000 ccm), entsprechend
 1,47 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol,
 1,102 - - - - - Tribromphenolbrom.

100 ccm Bromwasser (0,432 g Brom enthaltend) verbrauchten 57,6 der Phenollösung entsprechend 1,47 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol oder 1,101 g bei Annahme der Bildung von Tribromphenolbrom.

Von einer 1,1895 Carbonsäure in 1000 ccm enthaltenden wässerigen Lösung wurden zur völligen Bindung des Broms in 100 ccm Bromwasser (0,2216 g Brom enthaltend) verbraucht. 27 ccm, entsprechend 1,56 Phenol bei Annahme der Bildung von Tribromphenol und 1,20 - - - - - Tribromphenolbrom.

Der Niederschlag war rein gelb, schmolz bei 118°, färbte sich auf Zusatz von Jodkaliumlösung braun und bestand aus reinem Tribromphenolbrom.

2) Fügt man aber die Phenollösung zu dem mit concentrirter Schwefelsäure vermischten Bromwasser, so bilden sich neben Tribromphenol nur sehr geringe Mengen des Tribromphenolbroms.

Von einer 1,1895 g Phenol im Liter enthaltenden Lösung wurden zur Bindung des Broms in einer warmen Mischung von 100 ccm Bromwasser (0,2216 Br) und 5 ccm H^2SO^4 36 ccm verbraucht, entsprechend (bei Annahme der Bildung von Tribromphenol) 1,2 g Phenol in 1000 ccm. Die Mischung war rein weiss und enthielt nur wenig Tribromphenolbrom.

Von einer 1,1785 Phenol in 1000 ccm enthaltenden Lösung wurden zur Bindung des Broms in einem Gemische von 100 ccm 0,176 g Brom enthaltenden Bromwasser und 5 ccm Schwefelsäure verbraucht 27 ccm,

entsprechend 1,27 g Phenol in 1000 ccm. Dasselbe ist der Fall, wenn man Phenollösung der durch Zersetzen von Bromkalium und bromsaurer Kaliumlösung mittelst Schwefelsäure erhaltenen Bromlösung hinzufügt, so lange die Flüssigkeit in Folge des Säurezusatzes warm ist, während, wenn man mit dem Phenolzusatz bis zur eingetretenen Abkühlung wartet, mehr Tribromphenolbrom gebildet wird.

Die freie Säure scheint namentlich in der Wärme die Bildung des Tribromphenolbroms zu verhindern. Aus diesem Grunde ist möglicher Weise in sehr concentrirter Lösung von Brom die Menge des sich bildenden Tribromphenolbroms geringer, weil die sich bildende Bromwasserstoffsäure in der concentrirten Lösung zersetzend auf dasselbe einwirkt.

50 ccm Liq. Kal. brom., 50 ccm Liq. Kal. bromat. wurden mit 5 ccm H^2SO^4 und nach dem Erkalten mit einer wässerigen Lösung von Phenol. absol. (1 : 1000) versetzt, bis Jodzinkstärkepapier freies Brom nicht mehr anzeigte.

Es wurden verbraucht 31,1 ccm Carbollösung = 1,51 Phenol in 1000 ccm bei der Annahme der Bildung von Tribromphenol. Der Niederschlag war gelb gefärbt, schmolz zwischen $110-120^0$ und färbte sich mit Jodkaliumlösung braun.

Von derselben Phenollösung wurden in einem zweiten Versuche 30,5 ccm verbraucht, welche 1,48 g Phenol entsprechen, falls nur Tribromphenol gebildet wäre.

Von einer Lösung von 1 g Acid. carbol. in 1000 g Wasser wurden für die warmen Mischungen von je 50 ccm Liq. Kal. brom. und Liq. Kal. bromat. mit 5 ccm H^2SO^4 46,5 ccm, und für die erkaltete Mischung 36 ccm verbraucht, entsprechend 1,008 und 1,302 g Phenol in 1000 ccm.

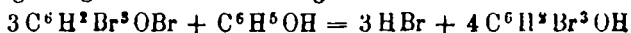
Von einer Lösung von 1,1895 Phenol. abs. in 1000 ccm Flüssigkeit wurde zur vollen Bindung des in einer Mischung aus 50 ccm Liq. Kal. brom. und 50 ccm Liq. Kal. bromat. mit 5 ccm H^2SO^4 freigemachten Broms verbraucht:

a. in der Kälte	34,5	=	1,35 g Phenol,
b. in der Wärme	39,5	=	1,21 - -
	38,5	=	1,187 - -

in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol.

Durch diese Versuche ist die Erklärung gegeben, warum bei Einwirkung von Phenollösungen auf überschüssig vorhandenes Brom bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe wenigstens annähernd

richtige Resultate erhalten wurden. Die vorhandene Säure hält die Bildung von grösseren Mengen Tribromphenolbrom zurück, vermag aber vollständig deren Entstehen nicht auszuschliessen. Das Vorhandensein von Tribromphenolbrom in dem Niederschlage giebt sich zu erkennen durch die blaue Färbung, welche derselbe Jodzinkstärkepapiert ertheilt. Reines Tribromphenol färbt Jodzinkstärkepapiert nicht. Aus diesem Grunde und in Folge der Flüchtigkeit von Brom muss man auf genaue Resultate verzichten. Völlig unbrauchbar ist aber die Methode, sobald man an Stelle der von Seubert vorgeschriebenen Bromlösung Bromwasser ohne Säure verwendet. Den Zusatz der Phenollösungen so weit auszudehnen, bis auch der in der Mischung entstehende Niederschlag Jodzinkstärkepapiert nicht mehr bläut, ist unmöglich, weil das anfangs gebildete Tribromphenolbrom auch durch Phenollösung gar nicht oder nur langsam gemäss der Gleichung:

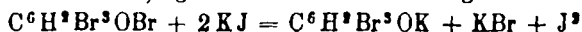


zersetzt wird.

Unter diesen Umständen mussten die genauen Resultate Wunder nehmen, welche bei Befolgung der Methode Koppeschaar's (s. oben) von mir und Anderen erhalten sind. Bei einer grossen Anzahl Versuche erhielt ich z. B. die folgenden Resultate:

Vorhanden:	Gefunden:
1,1895 Phenol absol. in 1 Liter	1,1901
	1,1830
	1,1870

Das auch hier zunächst ausschliesslich oder bei Anwesenheit von Schwefelsäure geringe Mengen Tribromphenolbrom entstehen, ist wohl jetzt als selbstverständlich anzunehmen. Dasselbe wird aber bei Umwandlung der Bromanalyse in eine Jodanalyse (durch Jodkalium) gemäss der Gleichung:



zersetzt, es scheiden sich zwei Atome Jod, welche zwei Atomen Brom äquivalent sind, aus. Diese werden durch Natriumthiosulfat zurückgemessen, so dass überhaupt nur 6, nicht 8 Atome Brom auf 1 Molekül Phenol gebraucht sind. Der Zusatz des Jodkaliums hat hier also eine weit umfangreichere Bedeutung, als ihr Koppeschaar und auch andere Autoren vindiciren, die durch dasselbe nur das weniger leicht erkennbare Brom durch Jod, welches gegen Stärkelösung so empfindlich ist, substituiren wollten.

Auch dieses Verhalten des Tribromphenolbroms und dessen Bedeutung für die Koppeschaar'sche Bestimmungsmethode haben bereits Carl Weinreb und Simon Bondi¹ erkannt, auf deren Arbeit ich durch das Referat in der Pharmaceut. Zeitung Nr 13 von diesem Jahre aufmerksam gemacht wurde, und dem ich selbstverständlich bezüglich dieser Reaction die Priorität einräume.

Zweckmässig kehrt man deshalb bei der Titration des Phenols mit Brom zu dem ursprünglich von Koppeschaar angegebenen Verfahren zurück. Dasselbe ist mit Hilfe der von Seubert vorgeschlagenen $\frac{1}{100}$ N.-Bromkaliumlösung (5,939 g KBr im Liter enthaltend), $\frac{1}{500}$ N.-Kaliumbromatlösung (1,6666 KBrO₃ im Liter enthaltend) und ferner $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung und einer Jodkaliumlösung, welche 125 g Jodkalium im Liter enthält, leicht ausführbar.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man ca. 25 — 35 ccm der Phenollösung (1:1000), je 50 ccm der vol. Kaliumbromid- und Kaliumbromatlösung und 5 ccm concentrirte Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Anfangs merkt man keine Aenderung, erst allmählich entsteht eine Opalisation, die unter Abscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom bald zunimmt, der Ueberschuss an Brom wird erst nach mehreren Minuten durch Eintritt der gelben Farbe sichtbar. Nach ca. 10 — 15 Minuten öffnet man die Flasche, fügt 10 ccm der oben erwähnten Jodkaliumlösung hinzu und titirt nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Berechnung ist eine einfache:

Aus einer Mischung von je 50 ccm der bromsauren Kalium- und Bromkaliumlösung macht Schwefelsäure 0,2392 Brom frei, welche 0,0469 Phenol als Tribromphenol binden.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung ist gleich 0,008 Brom, welche 0,00156 Phenol zu Tribromphenol zu binden vermögen. Subtrahirt man nun für jeden ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung, welche zur Bindung des durch Brom freigemachten Jods verbraucht ist, 0,00156 von 0,0469, so erhält man die Menge Phenol, welche in den angewandten ccm Phenollösung enthalten gewesen ist.

Versuch:

Es wurden zunächst 30 ccm einer Carbonsäurelösung, welche 1,1895 g Phenol. abs. im Liter enthielt, mit je 50 ccm der vol.

1) Monatshefte für Chemie 1885, p. 506.

Lösungen des Bromkaliums und bromsauren Kaliums gemischt, sofort 5 cem Schwefelsäure, und nach 10 Minuten 10 cem Jodkaliumlösung hinzugefügt. Zur Bindung des freigewordenen Jods wurden 7,15 $\frac{1}{16}$ Thiosulfatlösung, welche 0,011154 Phenol entsprechen, verbraucht.

In 30 cem sind mithin 0,04690

— 0,01115

= 0,03575 Phenol, im Liter 1,191 Phenol enthalten. (1,1895 waren vorhanden).

Nachdem in dem Vorhergehenden gezeigt ist, in welcher Weise sich die Einwirkung von Brom auf Carbolsäure vollzieht, sobald ersteres im Ueberschuss vorhanden ist; und warum die Phenolbestimmung mittelst Brom in der zuletzt geschilderten Form ausgeführt werden muss, soll mit einigen Worten der Waller'schen und der dieser ähnlichen Methode von Degener gedacht werden. Dass Waller bei Zusatz einer Bromlösung zu der Phenollösung, bis die gelbe Färbung des Broms die volle Umwandlung sämtlichen Phenols in Tribromphenol anzeigt, einigermaassen stimmende Analysen erhalten hat, liegt an dem Zusatz der gesättigten Alaunlösung in Schwefelsäure zu der Phenollösung, welche das bessere Absetzen des Tribromphenols erleichtern sollte, in Wirklichkeit aber auch die Bildung von Tribromphenolbrom verhinderte. Degener erhielt nur deshalb richtige Resultate, weil er bei der Titration mit Bromlösung, bis momentan ein Ueberschuss an Brom die vollständige Ueberführung des Phenols in Tribromphenol anzeigte, wie besonders betont wird, unter fortwährendem Umrühren der Phenollösung Brom hinzufliessen liess. Dabei ballt sich das zuerst gebildete Tribromphenol zusammen und wird der Einwirkung einer weiteren Menge Broms behufs Ueberführung in Tribromphenolbrom unzugänglicher. Wie leicht diese Verhältnisse aber sich ändern und doch kleine Mengen Tribromphenolbroms entstehen können, liegt nach dem von mir Gesagten auf der Hand. Deshalb und auch wegen der Unbeständigkeit des Bromwassers sind beide Methoden nicht zu empfehlen.

Uebrigens lässt sich der Ueberschuss an Brom, welcher schon zur Bildung von Tribromphenolbrom gedient hat, nicht mit Phenollösung, wie Degener meint, zurücktitriren.

In welchen Fällen ist nun die Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol ausführbar?

Meines Erachtens ist dieses in allen solchen Fällen möglich, wo wässrige Lösungen von reiner Carbolsäure oder Gemische anderer Substanzen mit solchen vorliegen, aus denen die Carbolsäure leicht, beispielsweise durch Destillation oder Extraction in reinem Zustande isolirt werden kann. Ich rechne hierzu die Bestimmung der Carbolsäure in der officinellen Acid. carbol. liquif., Aqua carbolisat., in Verbandstoffen und bei Vergiftungen. Nicht aber ist die Bestimmung als Tribromphenol ausführbar, wenn es sich um Bestimmungen von Carbolsäure in solchen Gemischen handelt, welche neben der Carbolsäure andere Phenole, namentlich Kresole enthalten. Deshalb ist die Methode für rohe Carbolsäure, deren Werth durch die Menge der in ihr vorkommenden Phenole bedingt wird, nicht anwendbar, denn die allgemein verbreitete Annahme, dass Brom auf die Kresole in analoger Weise wie auf Phenol einwirkt, ist eine irrige.

Die Bestimmung der Carbolsäure in wässrigen Carbollösungen, wenn diese als solche vorliegen, oder aus Verbandstoffen durch Extraction, oder in toxicologischen Fällen durch Destillation erhalten werden, bedarf nach den obigen Erörterungen keines Zusatzes mehr, nur Sorge man, dass 0,3 — 1 procentige Lösungen der Säure Verwendung finden.

Herr Dr. Sartori hat an den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Versuchen wesentlichen Antheil genommen.

Ueber die Bestimmung des Phenols in der rohen Carbolsäure.

Von H. Beckurts.

Die auch von der Pharmacopoea germ. ed. II recipirte Methode der Werthbestimmung der rohen Carbolsäure besteht bekanntlich darin, dass man ein bekanntes Volumen Carbolsäure in einer calibrirten Röhre mit einer verdünnten Natronlauge einige Zeit schüttelt und nachher das Volumen der ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe abliest. Bei dieser ursprünglich von Crookes vorgeschlagenen Prüfungsmethode verwandelt sich das Phenol in das in Wasser lösliche Phenolnatrium,



während die Kohlenwasserstoffe, wenigstens bei Anwendung verdünnter Natronlauge, unlöslich bleiben. In concentrirten alkalischen