

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Bestimmung und den Nachweis des Tribromphenolbromids berichtet S. J. Lloyd¹⁾. Für den Nachweis des Tribromphenolbromids empfiehlt der Verfasser einige Farbenreaktionen gewisser organischer Basen in Ammoniak oder Chloroformlösung. So gibt Tribromphenolbromid mit Anilin eine tiefrote, schmutzig werdende Färbung, Benzidin eine intensiv grüne, in grösserer Konzentration purpurne Färbung. Diese beiden Basen sind für den Nachweis am geeignetsten, da sie mit Tribromphenol, Tetrabromphenol und Hexabromphenochinon keine Färbungen geben, während Bromwasser Anilininlösungen bleicht und mit Benzidinlösungen eine schwach braune Lösung gibt.

Für die Bestimmung von Tribromphenolbromid ist die Reaktion mit Jodkalium nicht geeignet, wohl aber die Reaktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure, welche sich nur auf ein Bromatom des Tribromphenolbromids erstreckt und Tribromphenol nicht angreift. Man bringt das Tribromphenolbromid in einen 150 cc-Kolben, fügt 20 cc 96-prozentigen Alkohol, 5 cc $\frac{1}{4}$ -Normal-Schwefelsäure und 0,25 g Zinkstaub hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles Tribromphenolbromid gelöst und die Lösung farblos geworden ist. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Kalziumkarbonat abgestumpft und der Alkohol mit dem grössten Teil des Tribromphenols abdestilliert. Den Rückstand zieht man zweimal mit je 25 cc und einmal mit 10 cc siedendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Brom durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator.

Zur Bestimmung des Phenols macht S. J. Lloyd²⁾ ausführliche Angaben. Der Verfasser gibt zunächst eine Übersicht über die zahlreichen bekannten Verfahren, besonders über diejenigen, welche auf der Bestimmung des Phenols als Tribromphenol beruhen. Trotzdem diese Reaktion an sich sehr geeignet ist, zeigen die Verfahren grosse Unterschiede in den Resultaten; diese haben ihren Grund darin, dass sich, wie der Verfasser zeigt, durch Einwirkung von Bromwasser auf Tribromphenol Tribromphenolbromid bildet, welches, einmal entstanden, durch Jodwasserstoff nicht quantitativ wieder in Tribromphenol zurückverwandelt wird. Folgende Abänderung der Koppeschaar'schen³⁾

1) The Journal of the American chemical Society **27**, 7.

2) The Journal of the American chemical Society **27**, 16.

3) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 233.

Methode vermeidet diesen Fehler. Es sind folgende Lösungen erforderlich: $\frac{1}{50}$ -Normal-Thiosulfat- und -Jodlösung, Stärkelösung, Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,2, Jodkaliumlösung, 170 g Jodkalium im Liter enthaltend, Hypobromitlösung, 9 cc Brom und 28 g Kalihydrat zu 2 Liter gelöst; der Wirkungswert dieser Hypobromitlösung muss durch Zusatz von Jodkalium, Ansäuern und Titrieren mit Thiosulfat festgestellt werden. Zur Ausführung der Analyse bringt man die Phenollösung in eine Stöpselflasche und fügt so viel Salzsäure hinzu, dass deren Menge etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Volumens der Phenollösung und der hinzu zu setzenden Hypobromitlösung beträgt. Dann lässt man unter Schütteln aus einer Bürette die Hypobromitlösung einfließen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt bleibt, gibt noch 10—20 % Überschuss derselben hinzu und schüttelt gut. Darauf verdünnt man mit Wasser, gibt einen Überschuss an Jodkaliumlösung hinzu und nach Zusatz von 10 cc Chloroform titriert man das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung.

Das Verdünnen mit Wasser ist notwendig, um eine Einwirkung der Salzsäure auf das Jodkalium und das Thiosulfat zu vermeiden; man wendet etwa 10 cc Wasser auf je 1 cc zugesetzter Säure an. Der Zusatz von Chloroform kann unterlassen werden, wenn man die Mischung vor Zusatz des Jodkaliums 5 Minuten stehen lässt; die Anwendung von Schwefelkohlenstoff anstatt Chloroform ist nicht zweckmäßig. Diese Methode gestattet, Phenol mit einer Genauigkeit von 1—2 % zu bestimmen.

Die für die Bestimmung von Gerbsäure von Parker und Payne¹⁾ veröffentlichte Abhandlung gibt W. P. Dreaper²⁾ Veranlassung, auf seine schon im Jahre 1893 angegebene, den gleichen Gegenstand betreffende Methode³⁾ hinzuweisen. Nach dieser Methode wurden in reiner Gallussäure tatsächlich 0 % Gerbsäure gefunden, während die Hautpulvermethode 27,0 %, die Methode des Verfassers mit Hautpulvertrennung 45,6 % Gerbsäure ergab.

Die inzwischen vom Verfasser etwas abgeänderte Methode erfordert folgende Lösungen:

1. Kupfersulfatlösung, 0,05 g Kupferoxyd pro Kubikzentimeter enthaltend;

1) Vergl. diese Zeitschrift 44, 126.

2) Chem. News 90, 111.

3) Vergl. diese Zeitschrift 34, 106.