

## Zur Titration des Phenols mittelst Brom.

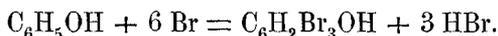
Von Carl Weinreb und Simon Bondi.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Oser an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1885.)

Häufig tritt an den Analytiker die Aufgabe heran, im Theeröl, wie es zum Imprägniren von Holz angewendet wird, oder in roher Carbolsäure, welche zu Desinfectionszwecken dient, den Gehalt an Phenol zu bestimmen. Die Bestimmung des Phenols im Theeröl durch Ausschütteln eines gemessenen Volums des letzteren mit Natronlauge in einer graduirten Röhre und Ablesen des Volums der entsäuerten Ölschichte, darf keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

Landolt<sup>1</sup> gab ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Phenols an, welches sich auf die Bildung von unlöslichem Tribromphenol durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Phenollösung gründet. Er drückt diese Reaction durch folgende Gleichung aus:



Landolt löst ein gewogenes Quantum Carbolsäure in Wasser, versetzt mit überschüssigem Bromwasser, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag, trocknet ihn unter dem Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Landolt zog aus dem Gewichtsverhältniss des Niederschlages zum angewendeten reinen Phenol den Schluss, dass der Niederschlag Tribromphenol sei. Koppeschaar<sup>2</sup> verwandelte diese gewichtsanalytische Methode Landolts in eine massanalytische. Er versetzt die Phenollösung mit titrirtem Bromwasser im Überschuss und fügt Jodkaliumlösung zu; die dem überschüssigen Brom äquivalente Menge ausgeschiedenen Jods wird dann mit Natriumhyposulfit-

<sup>1</sup> Berl. Berichte Bd. 4, 770.

<sup>2</sup> Fres. Zeitschrift f. anal. Ch. XV. pag. 233.

lösung abtitrirt, wobei man erst gegen das Ende der Operation Stärkelösung zufügt.

Um diese Titrationsmethode auf ihre Genauigkeit zu prüfen, wurden 4 Grm. reinstes Phenol des Handels zu 1 Liter gelöst, 25 CC. davon mit 475 CC. Bromwasser (1 CC. = 0.00136 Grm. Br) in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen 500 CC. Kolben versetzt und häufig geschüttelt. Nach 15 Minuten wurde der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas entleert, mit Jodkaliumlösung versetzt und mit Hyposulfitlösung (1 CC. = 3,105 CC. Bromwasser) bis zur Entbläuung des Jodamylums titrirt. Es wurden 44 CC. Hyposulfitlösung gebraucht. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 90.3% Phenol. Bei Wiederholung dieses Versuches wurden 94.5%, 96.6%, 94.9% Phenol gefunden.

Angesichts dieser Resultate zweifelten wir an die Richtigkeit der Landolt'schen Gleichung, umso mehr, als Benedikt<sup>1</sup> fand, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenol Tribromphenolbrom ( $C_6H_2Br_3OBr$ ) bildet. Um uns über die Reaction, welche dem Koppeschaar'schen Titrirverfahren zu Grunde zu legen ist, Klarheit zu verschaffen, gingen wir an die Darstellung der Bromverbindung.

Die Lösung von 4 Grm. Phenol in 1 Liter Wasser wurde mit überschüssigem Bromwasser (1 CC. = 0.00093 Grm. Br) versetzt, der entstandene, flockige Niederschlag wurde durch Decantation gewaschen, auf einem Trichter abgesaugt, auf Thonplatten getrocknet, in warmem Chloroform gelöst, filtrirt und krystallisiren gelassen. Die citronengelben, sechseckigen Krystallplättchen wurden in Chloroform umkrystallisirt, in der Achat- schale pulverisirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Von dieser Substanz wurden 1.0004 Grm. im Kupfer- schiffchen, mit Bleichromat überschiebtet, bei vorgelegten Kupferoxyd- und Silberblechspiralen verbrannt. Die Verbrennung ergab 0.0442 Grm.  $H_2O$  und 0.6468 Grm.  $CO_2$ .

Zur Brombestimmung wurde 0.3002 Grm. Substanz mit Cl- freiem Kalkpulver in einem auf einer Seite zugeschmolzenen Ver- brennungsrohr zur Rothglut erhitzt, die Masse in bekannter Weise weiter behandelt. Es wurden 0.5506 Grm. Bromsilber gewogen.

---

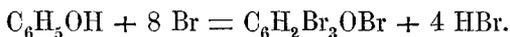
<sup>1</sup> Wien. Ak. Ber. 1879. II. Maiheft.

Gefunden	Berechnet für $C_6Br_4H_2O$
C.....17·63	17·56
H..... 0·49	0·49
Br.....78·05	78·05
O..... —	3·90

Benedikt lässt gesättigtes Bromwasser auf Phenol einwirken und wurde daher nach seiner Vorschrift die Lösung von 10 Grm. Phenol in 6 Liter Wasser mit gesättigtem Bromwasser im Überschuss versetzt, der Niederschlag wie früher behandelt. Die Analyse des so dargestellten Brompräparates ergab:

C.....17·21
H..... 0·57
Br.....78·03

Es geht daraus hervor, dass bei der Einwirkung von überschüssigem Bromwasser, gleichgiltig ob verdünntes oder concentrirtes, auf Phenol Tribromphenolbrom<sup>1</sup> entsteht nach der Gleichung:



Der Schmelzpunkt beider Präparate lag bei 118° C., doch trat bei 110° theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Bromdämpfen ein.

Nach der Gleichung von Landolt braucht 1 Molekül Phenol 6 Atome Brom, während nach Benedikt 8 Atome nöthig wären. Berechnet man nun aus der bei der Titration nach Koppeschaar verbrauchten Brommenge das Phenol, so erhält man nach Benedikts Gleichung weniger und zwar  $\frac{3}{4}$ mal soviel. Anstatt der 90·3% der oben angeführten Titration würden sich 67·7 % Phenol ergeben.

Die Unwahrscheinlichkeit dieser Percentzahl liess uns vermuthen, dass bei der Titration nach Koppeschaar neben der Einwirkung des überschüssigen Broms auf das Jodkalium, auch noch eine Reaction des überschüssigen Jodkaliums auf das zuerst

<sup>1</sup> Benedikt hat bewiesen, dass ein Bromatom den Wasserstoff des Hydroxyl vertritt.

fertig gebildete Tribromphenolbrom eintreten müsse. Diese Vermuthung sahen wir bestätigt, als wir das von uns dargestellte Tribromphenolbrom mit Jodkaliumlösung zusammenbrachten. Letztere wurde sogleich von freigewordenem Jod braun. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Hyposulfitlösung unter Zusatz von Stärkeindikator bis zur Entbläuung abtitrirt und hierauf stehen gelassen. Beim Umschütteln der Flüssigkeit trat wieder schwache, bei fortgesetztem Schütteln tiefe Bläuung ein.

Um einen weiteren Einblick in diese Reaction zu erhalten, wurde 0·4362 Grm. Tribromphenolbrom (entspr. 0·1 Grm. Phenol) mit Jodkaliumlösung im Überschuss in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenem Kölbchen durch 12 Stunden digerirt, nachher das ausgeschiedene Jod titrirt. Es wurden 53·65 CC. Hyposulfitlösung (1 CC. = 0·0048 Grm. J) verbraucht. Die aus dem Jodkalium freigewordene Jodmenge betrug somit 0·2575 Grm. Bei Wiederholung dieses Versuches mit derselben Menge Tribromphenolbrom wurden 0·2606 Grm. Jod frei. Bei den nächsten zwei Versuchen wurde das gut verschlossene Kölbchen im Wasserbade bei 50° C. erwärmt und wurden 0·2685 und 0·2687 Grm. aus Jodkalium freigewordenes Jod gefunden.

Nach diesen Ergebnissen ist es höchst wahrscheinlich, dass die Reaction nach der Gleichung:



verläuft, wonach 0·4362 Grm.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$  0·2702 Grm. freies Jod liefern sollte.

Nun ist es auch einleuchtend, wie Koppeschaar bei seinen Titrationen, gestützt auf die Landolt'sche Gleichung zu richtigen Resultaten kam. Es ist sicher, dass beim Einwirken von überschüssigem Brom auf Phenol Tribromphenolbrom entsteht; erst beim Zusetzen von Jodkalium bildet sich Tribromphenolkalium, und 2 J, die 2 Br äquivalent sind, werden frei. Es werden dann endgiltig auf 1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  doch nur 6 Br verbraucht. Das frisch ausgefällte flockige  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$  setzt sich jedenfalls mit Jodkalium rascher um, als das von uns zu obigen Versuchen angewendete krystallisirte.

Wenn wir bei den Anfangs erwähnten Titrationsversuchen von Phenol des Handels nur im Durchschnitt 94·0% statt 100%

erhielten, so ist dies der Unreinheit, namentlich aber dem Wassergehalt des käuflichen Phenols zuzuschreiben. Wir unterwarfen daher käufliches Phenol einer fractionirten Destillation und verwendeten zu den folgenden Titrationen bloss das Destillat vom Siedepunkte  $180^{\circ}$ . 3·9312 Grm. des so gereinigten und bei  $120^{\circ}$  im Luftbade in einem Wägefläschchen getrockneten Phenols wurde auf 1000 CC. gebracht.

1. Von dieser Lösung wurden 25 CC. = 0·09828 Grm. Phenol mit Bromwasser (1 CC. = 0·0021 Grm. Br) auf 500 CC. gebracht. Nach einem  $\frac{1}{4}$ stündigen Schütteln wurde der Überschuss des Broms mit Hyposulfitlösung (1 CC. = 0·695 CC. Bromwasser) titirt. Von letzterer Lösung wurden 169·2 CC. gebraucht. Daraus berechnet sich  $100\cdot8\%$  Phenol.

2. 40 CC. der Phenollösung auf dieselbe Weise titirt ergaben  $98\cdot4\%$  Phenol.

3. 50 CC. der Phenollösung mit 750 CC. Bromwasser versetzt und mit Hyposulfit titirt, ergaben  $101\cdot2\%$  Phenol.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Titration des Phenols mittelst Broms für reines Phenol brauchbar ist und würden bei Anwendung des von Koppeschaar vorgeschlagenen Salzes ( $5 \text{ NaBr} + \text{NaBrO}_3$ ) anstatt Bromwassers genauere Resultate erhalten werden. Allein für rohe Carbonsäure oder Theeröl ist diese Titrationmethode nicht anwendbar. Abgesehen davon, dass das Theeröl ausser Phenol, Homologe desselben und andere Verbindungen, welche auf Brom einwirken, enthält, gelingt es nicht leicht, das Phenol dem Theeröl mittelst Wasser vollkommen zu entziehen. Lässt man hingegen das Theeröl als solches auf Bromwasser einwirken, so wirkt letzteres nur oberflächlich auf die Theerölkügelchen ein. Unsere Versuche, Theeröl mittelst Bromwasser zu titiren, ergaben nicht übereinstimmende Bromzahlen.

Ob es gelingt, aus dem Theeröl das Phenol durch Ausschütteln mit Natronlauge und nachheriges Einwirken von Säuren ( $\text{CO}_2$ ) quantitativ abzuscheiden, um es dann mit Brom zu titiren, soll Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein.

---