

Lösung nicht so scharf ist wie in wäßriger Lösung und zur Erreichung des gewünschten Farbtones eine alkoholische Lösung mehr Lauge verbraucht als eine wäßrige Lösung, ist die Menge des angewendeten Alkoholes sehr wesentlich. Für die zur Titration erforderliche Menge Alkohol wird der Blindwert bestimmt und vom Titrationsergebnis in Abzug gebracht.

Zur Durchführung der Bestimmung wird die Substanz in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen gelöst, davon eine gemessene Menge entnommen, mit 0,1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung versetzt (für 0,2 ccm Lösung 2 Tropfen Thymolphthaleinlösung) und auf Blaufärbung titriert. Dann wird die 9fache Volumsmenge der ursprünglich verwendeten Lösung an absolutem Alkohol zugefügt, worauf die Blaufärbung wieder verschwindet und die Titration bis zum neuerlichen Eintreten des hellblauen Farbtones fortgesetzt wird.

Die Methode gibt ungemein genaue Resultate und ermöglicht Titrationen kleinster Substanzmengen; sie entspricht jedoch nicht bei extrem verdünnten Lösungen. Aminosäuren, in der Konzentration einer $n/100$ Säure, mit der 10fachen Alkoholmenge versetzt, lassen sich noch gut titrieren. Bei größerer Verdünnung der Aminosäure gibt man weniger Alkohol; die kleinste zulässige Konzentration der alkoholischen Lösung liegt bei 80%.

Mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Für die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen stehen drei Methoden zur Verfügung: Die gravimetrische Methode nach F. Pregl, die maßanalytische Bestimmung nach H. Lieb und die maßanalytische Bestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher. Von diesen Methoden ist die letztgenannte wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen.

Gravimetrische Methode nach F. Pregl.

(Mikro-Zeisel.)

Der Mikro-Methoxyl-(Äthoxyl-)Bestimmung liegt die Makromethode von J. Zeisel zugrunde. Prinzip: Methoxyl- und Äthoxylgruppen werden durch kochende Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 unter Bildung von Methyljodid bzw. Äthyljodid gespalten. Das flüchtige Alkyljodid wird durch einen

Kohlendioxydstrom in eine Waschvorrichtung geleitet, welche eventuelle Verunreinigungen des Gasstromes (Jod, Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff) zurückhält. Schließlich gelangt es in eine 4%ige alkoholische Silbernitratlösung, in welcher es zur Umsetzung des Alkyljodides mit dem Silbernitrat unter Abscheidung einer Halogensilberdoppelverbindung ($\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$) kommt. Diese wird durch Zusatz von Wasser und Salpetersäure unter Erwärmen gespalten, das entstehende Jodsilber wird filtriert und gewogen. Ein Molekül Jodsilber entspricht einer Alkoxygruppe.

Der Apparat.

Der Mikromethoxybestimmungsapparat nach Pregl ist in Abb. 33 wiedergegeben. Er besteht aus einem kleinen, 4 bis 5 cm fassenden Siedekölbchen *K*, von welchem zwei Röhren (*A* und *B*) abzweigen. Das Röh-
 rchen *A* dient zur Einführung der Substanz und der Jodwasserstoffsäure, ferner als Zuleitungsrohr für den Kohlendioxydstrom. In dieses Röh-
 rchen wird zur teilweisen Verlegung des Querschnittes ein zugeschmolzenes Glasrohr eingeschoben, um das Zurücksteigen von Dämpfen während der Bestimmung zu vermeiden. Das knopfartig erweiterte Ende dieses Röh-
 rchens, welches in dem Zuleitungsschlauch steckt, hat, eine Einbuchtung, um den Durchgang des Gasstromes zu ermöglichen. Unbedingt notwendig ist dieses Röh-
 rchen nicht.

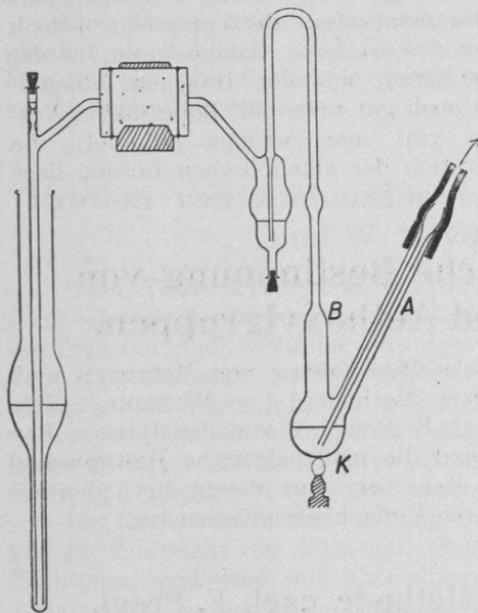


Abb. 33.

Manche Substanzen verursachen ein derartig starkes Stoßen der Jodwasserstoffsäure, daß es erforderlich ist, den Kohlendioxydstrom mittels einer Kapillare durch die Jodwasserstoffsäure zu leiten. Diese Anordnung ist in Abb. 33 wiedergegeben.

Das Röhrechen *B*, welches sich einige Zentimeter oberhalb der Kugel etwas verengt, dient als Kühler für die Jodwasserstoffsäure und soll 16 bis 18 cm lang sein. Nach der Biegung (4 bis 5 cm) geht das Röhrechen in eine Waschvorrichtung über, welche unten mit einem Korkstopfen verschlossen ist. Von der Waschvorrichtung führt ein Röhrechen weiter zum Einleitungsrohr. Über den horizontalen Teil dieses Verbindungsrohrechens werden die zwei Teile eines gebohrten, in der Mitte durchschnittenen Korkes gelegt, um den Apparat in eine Stativklemme einspannen zu können.

Das Verbindungsrohr mündet seitlich in das Einleitungsrohr, welches oben offen ist und durch einen kleinen Korkstopfen abgeschlossen wird. Um einen gasdichten Verschuß zu erzielen, gibt Pregl auf den Kork einen Tropfen Wasser und setzt ihn mit demselben in das Glasrohr ein, so daß sich unter dem Kork eine kurze Wassersäule befindet.

Das Absorptionsgefäß (Vorlage) ist ein ausgebauchtes Reagensglas, welches unten in eine 5 cm lange Röhre von 7 bis 8 mm Durchmesser übergeht. Die Absorption des Jodalkyles in der alkoholischen Silbernitratlösung geht in dieser Verengung quantitativ vor sich, zumal die aufsteigenden Gasblasen zwischen Rohr und Wandung flachgedrückt werden.

Die Zuleitungsapparatur.

Die Zuleitungsapparatur besteht aus einem einfachen Kipp-schen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd und einer kleinen Waschflasche, die mit wäßriger Lauge oder Sodalösung beschickt wird. In die Schlauchverbindung zwischen Waschflasche und Methoxylapparat schaltet man einen regulierbaren Quetschhahn zwecks Einstellung der Gasgeschwindigkeit. Am besten schneidet man den Zuleitungsschlauch auseinander und setzt an die Stelle, welche in den Quetschhahn kommt, ein Stück englumigen Druckschlauches von 6 bis 8 mm äußerem Durchmesser. Das enge Lumen und die große Elastizität des Druckschlauches ermöglichen eine bequeme Regulierung (Abb. 34).

Es ist selbstverständlich, daß Schläuche und Waschflasche ganz rein sein müssen und keine Spuren von Alkoholdämpfen enthalten dürfen. Der Gasstrom bringt sonst die Dämpfe in das Siedekölbchen, es kommt zur Bildung von Alkyljodid, wodurch ein unkontrollierbarer Blindwert entsteht.

Erforderliche Reagentien.

Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$). Die von den Firmen Merck und Kahlbaum hergestellte „Jodwasserstoffsäure, $d = 1,7$ für Methoxylbestimmung nach Zeisel“ entspricht vollkommen den Anforderungen für die Mikro-Methoxylbestimmung. Die Säure wird in brauner Flasche an einem dunklen Orte aufbewahrt. Zweckmäßig kauft man die Säure in der kleinsten Packung. Nach jeder Entnahme dichtet man den Glasstopfen mit Paraffin ab. Die Entnahme erfolgt immer mit einer reinen, trockenen Pipette. Das Eintauchen von Pipetten, an deren Spitze noch Reste zersetzter Jodwasserstoffsäure kleben, führt zum raschen Verderben der Jodwasserstoffsäure.

Die Dichte der Jodwasserstoffsäure von 1,7 ist für den quantitativen Verlauf der Reaktion

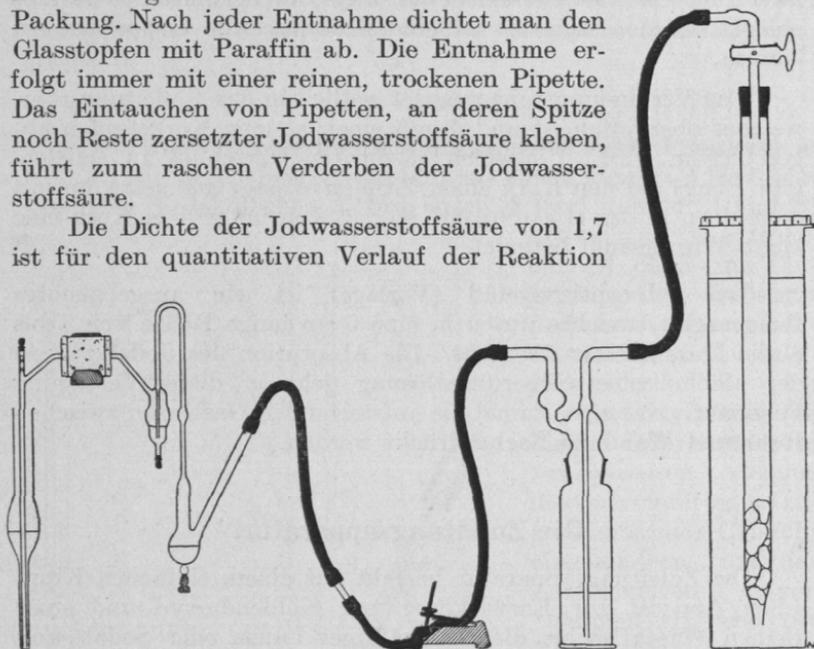


Abb. 34.

erforderlich, bietet jedoch noch keine Gewähr dafür, daß diese den Anforderungen entspricht. Eine sehr dunkle, fast undurchsichtige Jodwasserstoffsäure führt nur zur teilweisen Umsetzung mit der Alkoxygruppe, selbst wenn sie die vorgeschriebene Dichte hat. Die Jodwasserstoffsäure soll noch von heller rotbrauner Farbe sein.

Über die Darstellung von Jodwasserstoffsäure siehe S. 194.

Alkoholische Silbernitratlösung. 20 g Silbernitrat werden in einem Kolben mit 500 g 95%igem Äthylalkohol mehrere Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Die Lösung stellt man dann für 2 Tage an einen dunklen Ort und dekantiert sie dann vom ausgeschiedenen Silber in eine braune Vorratsflasche.

Absorptionslösungen für die Waschvorrichtung. Bei Anwendung von reiner Jodwasserstoffsäure wird die Waschvorrichtung zur Absorption von Jod und Jodwasserstoffsäure kaum in Anspruch genommen. Viel wesentlicher ist dagegen die Absorption von Schwefelwasserstoff, der sowohl aus der Jodwasserstoffsäure (infolge Darstellung aus Jod und Schwefelwasserstoff), als auch von schwefelhaltiger Analysensubstanz herrühren kann. Die Verwendung einer Suspension von rotem Phosphor in Wasser als Absorptionsmittel von Jod ist nicht zu empfehlen, da die Umsetzungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur viel zu gering ist, um als verlässliches Absorptionsmittel in Frage zu kommen.

Als Absorptionsflüssigkeiten bereitet man eine 5%ige wäßrige Kadmiumsulfatlösung und eine 5%ige wäßrige Natriumthiosulfatlösung vor und gibt von jeder Lösung bis zu einem $\frac{1}{2}$ ccm in die Waschvorrichtung. Das frisch bereitete Gemisch ist für einige Stunden haltbar und sichert sowohl die Absorption von Jod als auch von Schwefelwasserstoff.

Reines Phenol, Essigsäureanhydrid oder Eisessig. Diese dienen als Lösungsmittel für die zur Analyse gelangenden Substanzen.

Substanzeinwaage.

Bei der Einwaage der Substanz ist zu berücksichtigen, ob diese vor der Bestimmung gelöst werden muß oder nicht. Manche Substanzen erfordern ihre völlige Auflösung vor der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, da die Abspaltung des Alkyles sonst nicht quantitativ verläuft. In den meisten Fällen genügt es jedoch, wenn das Lösungsmittel dem Kölbcheninhalt einfach zugefügt wird.

1. Die einfachste und bequemste Art der Substanzeinwaage erfolgt mittels eines Staniolhütchens nach Pregl. Man bedient sich dazu eines geradlinig abgeschnittenen Glasstabes von 4 mm Durchmesser (ungefähr 5 cm lang), dessen scharfe Kanten an der Flamme schwach abgelaufen werden. Ein Stück quadratisches Staniol von 15 mm Seitenlänge wird durch Abschneiden der Ecken in die Form eines Achteckes gebracht, dann mit der Mitte auf den Querschnitt des Glasstabes angelegt und die abstehenden Ränder auf den Glasstab gedrückt, während man diesen langsam dreht. Man drückt den Glasstab mit dem Hütchen einmal senkrecht auf das Analysenheft und zieht dann das Hütchen vorsichtig ab, am besten durch Drehen in entgegengesetzter Richtung der früheren Aufwicklung.

Ehe man das Staniolhütchen auf die Waage legt, erfaßt man es mit der Pinzette an der Wand und hält es gegen das Licht,

um zu sehen, ob es frei von Löchern ist. Ist es in Ordnung, kann es gewogen werden. *Das Hütchen darf nicht mehr als 20 mg wiegen.* Man füllt in das Hütchen mit Hilfe einer feinen Messerspitze oder des Mikrospatels die Substanz ein und bringt es, ohne es zu schließen, auf die Waage, um sich annähernd von der Größe der Einwaage zu überzeugen. Zum Schlusse nimmt man das Hütchen zwischen die Finger und dreht die Öffnung zu einem kleinen Wickel zusammen. Das so geschlossene Stanniolhütchen läßt man eine $\frac{1}{2}$ Minute auf dem Analysenheft liegen und bringt es dann wieder auf die Waage.

Sehr empfehlenswert ist es, Stanniolscheibchen von 12 bis 14 mm Durchmesser mit einem Korkbohrer vorzuzeichnen, dann auszuschneiden und für die Herstellung von Hütchen vorrätig zu halten. Die damit hergestellten Hütchen haben einen geraden Rand (keine Zacken), das Gewicht von 11 bis 12 mg erspart die Mühe des Austarierens, da das Reiterlineal für die Einwaage ausreicht und schließlich kann rasch gewogen werden, weil das Gewicht der Hütchen immer dasselbe ist (Differenz $\pm 0,1$ mg). Das Ausstanzen solcher Scheibchen gelingt leider nicht gut.

2. Für Substanzen, welche vor der Bestimmung gelöst werden müssen, kann man ebenfalls die Einwaage im Hütchen ausführen, bringt dieses jedoch mit der Substanz *offen* zur Wägung. Man faßt es nach erfolgter Einwaage mit der Pinzette am oberen Rand und läßt es direkt in den trockenen Methoxybestimmungsapparat hineingleiten. Man hält dann den Apparat aufrecht fest und klopft mit dem Finger an das Kölbchen, so daß das Hütchen einige Male hin und her fällt und die Substanz auf den Boden streut.

3. Substanzen, die sich in Pastillen pressen lassen, können so im Wägegläschen gewogen und direkt in den Methoxybestimmungsapparat überleert werden. Diese Methode ist einfacher, das Auflösen der Substanz jedoch langwieriger als nach der Methode 2.

4. Zäh oder harzige Substanzen schmiert man mit dem Mikrospatel auf ein gewogenes Stück Stanniol, dreht dieses zusammen und wägt zum zweitenmal. Für Flüssigkeiten ist eine brauchbare Methode der Einwaage bisher nicht vorhanden.

Das Eintragen der gewogenen Substanz in den Apparat erfolgt immer unmittelbar vor Beginn der Bestimmung, nachdem alles übrige vorbereitet ist.

Durchführung der Bestimmung.

Vorbereitung der Apparatur. Vor jeder Bestimmung wird der Apparat gereinigt. Man schaltet ihn an den Schlauch der Wasser-

strahlpumpe, taucht das Ende des Einleitungsröhrchens in Wasser und läßt dieses durch den Apparat laufen. Die Waschorrichtung und die obere Öffnung am Einleitungsrohr sind durch die Korkstopfen verschlossen. Nach dem Ausspülen wischt man den Apparat außen ab und trocknet ihn unter Durchsaugen von Luft und leichtem Schwenken über der Flamme des leuchtenden Bunsenbrenners. Man hält den Apparat horizontal und wechselt öfters die Seite. Ist der Apparat vollkommen trocken, läßt man ihn unter Durchsaugen des Luftstromes erkalten.

Beschickung der Waschorrichtung. Zur Beschickung der Waschorlage hält man den Apparat (mit dem Einleitungsrohr nach oben) in einen Winkel von 45 Grad und füllt die Waschlüssigkeiten (je $\frac{1}{2}$ Kubikzentimeter) mit dünnen Pipetten ein. Man verschließt mit dem Kork, richtet den Apparat wieder auf und achtet darauf, daß nicht Tröpfchen der Waschlüssigkeit in das Verbindungsrohr kommen¹⁾.

Reinigung des Einleitungsröhrchens. Der Apparat wird nun in die Stativklemme gespannt, die Vorlage mit heißer Schwefelchromsäure gefüllt, dann das Einleitungsröhrchen bis zum Boden der Vorlage eingetaucht. Man läßt einige Zeit stehen und benützt diese Zeit, die Substanzeinwaage durchzuführen.

Nun entfernt man die Vorlage, spritzt das Einleitungsrohr innen und außen gründlichst mit Wasser ab und setzt dann den kleinen Kork mit einem Wassertropfen auf die Mündung. Anschließend läßt man einen langsamen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur laufen, um die Wassertropfen aus dem Einleitungsrohr zu entfernen.

Vorlage. Die Vorlage wird nach Entfernung der Schwefelchromsäure dreimal mit Leitungswasser, dann dreimal mit destilliertem Wasser und schließlich einmal mit reinem Alkohol ausgespült. Nach dem Abtropfen des Alkoholes füllt man bis zum Beginn der bauchigen Erweiterung alkoholische Silbernitratlösung ein. In der Vorratsflasche scheidet sich immer etwas Silber ab; wenn man die Flasche ruhig anfaßt, etwas Lösung ausgießt, ehe man die Vorlage füllt, kann man sich die Filtration der Lösung ersparen. Man schaltet dann die Vorlage an die Apparatur und läßt das Einleitungsrohr bis auf 4 bis 5 mm über dem Boden eintauchen.

Beschickung des Kölbchens. Zur Beschickung des Kölbchens gibt man zuerst immer die Substanz, dann entweder 1 bis 2 kleine Messerspitzen Phenol, einige Tropfen Essigsäureanhydrid²⁾ oder

1) In solchen Fällen muß der Apparat frisch gewaschen und getrocknet werden.

2) Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid ist große Vorsicht am

Eisessig und schließlich 1,5 bis 2 ccm Jodwasserstoffsäure zu. Auch ein Gemisch von Phenol und Essigsäureanhydrid ist vorteilhaft.

Bei Substanzen, welche vorher gelöst werden müssen, erfolgt die Einwaage wie unter Punkt 2 und 3 beschrieben. Nach dem Zufügen des Lösungsmittels erwärmt man gelinde, schwenkt das Kölbchen etwas hin und her, läßt nach erfolgter Lösung abkühlen und fügt erst dann Jodwasserstoffsäure zu. Wurde die Substanz in Form einer Pastille eingewogen, gibt man in das Siedekölbchen ein kleines Stück Stanniol, um das ruhige Sieden der Jodwasserstoffsäure zu gewährleisten. Siehe S. 203.

Verlauf der Bestimmung. Nach dem Einfüllen der Jodwasserstoffsäure zieht man das Schlauchstück über die Mündung, öffnet den Hahn des Kippischen Apparates und reguliert mit dem Quetschhahn den Gasstrom so ein, daß immer eine Blase in die Silbernitratlösung eintritt, sobald die vorangehende die Oberfläche erreicht hat. Dann beginnt man mit dem Mikrobrenner (s. S. 197) bei kleingedrehter Flamme 5 bis 10 mm unter dem Kölbchen zu heizen. Die vorübergehende Vergrößerung des Gastempos wird nicht berücksichtigt; mit beginnendem Sieden stellt sich die ursprüngliche Gasgeschwindigkeit wieder ein. Ungefähr 3 Minuten nach dem Kochen der Jodwasserstoffsäure beginnt die Ausscheidung der Halogensilberdoppelverbindungen in der Vorlage. Nach 10 Minuten beginnt sich der Niederschlag zu ballen und die Lösung zu klären. 20 bis 25 Minuten nach dem Kochen der Jodwasserstoffsäure ist die Bestimmung zu Ende.

Abschluß der Bestimmung. Man dreht den Brenner ab, zieht den Apparat hoch und stellt die Vorlage in ein kleines Standgefäß, in welchem sie aufrecht steht. Dann spannt man den Apparat so ein, daß das Einleitungsrohr sich in der Mitte der Vorlage befindet und ungefähr 2 cm unter der Mündung endet. Nun entfernt man den Stopfen des Einleitungsrohrchens und spritzt durch das Rohr einen scharfen Strahl Wasser. Dann spritzt man das Rohr außen mit Wasser ab und wiederholt den ganzen Vorgang mit 96%igem Alkohol. Nach dem Alkohol spritzt man abermals mit Wasser; verbleibt im Rohr ein Belag, läßt man mit Hilfe einer Pipette 5 bis 6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure durch das Rohr in die Vorlage fließen. Schließlich spült man mit etwas Wasser nach. Sollte trotz Anwendung der Salpetersäure der Belag haften bleiben, muß derselbe mittels des Federchens (s. S. 106) losgelöst und dann abgespült werden. War das Rohr nach dem Ausspülen

Platze, da geringe Mengen, die in das Auge gelangen, völlige Erblindung verursachen.

mit Wasser und Alkohol vollkommen rein, gibt man 5 bis 6 Tropfen Salpetersäure direkt in die Vorlage.

Dann zieht man den Schlauch vom Methoxylbestimmungsapparat ab und schließt den Kippschen Apparat.

Die Vorlage, deren bauchige Erweiterung durch die Waschwässer beinahe gefüllt ist, stellt man in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Flüssigkeit heiß geworden ist und die ersten Gasblasen aufsteigen. Vorsicht wegen Siedeverzug! Dann läßt man abkühlen.

Über die Filtration, Trocknung und Wägung des Niederschlags siehe S. 89. Die Filtration erfolgt direkt aus der Vorlage.

Berechnung: \log Faktor $\text{OCH}_3 = 12096$

 " " $\text{OC}_2\text{H}_5 = 28290$

$\log. \% \text{ Alkoxy} = \log. (\text{Faktor}) + \log. (\text{Jodsilber}) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Erfahrungen aus der Praxis.

Die Mikro-Methoxylbestimmung ist eine ausgezeichnete Methode, welche bei Verwendung guter Jodwasserstoffsäure immer verläßlich ist. Zu beachten ist, daß manche Substanzen vor der Bestimmung vollkommen gelöst werden müssen, da sie sonst nur teilweise oder überhaupt nicht die Alkoxygruppen spalten. Es handelt sich jedoch hier um Ausnahmefälle; in der Regel genügt der Zusatz des Lösungsmittels.

Ein Fehler kann weiters durch die alkoholische Silbernitratlösung zustande kommen. Wie in einer früheren Untersuchung¹⁾ nachgewiesen werden konnte, ist die Umsetzung des Jodmethyls mit der alkoholischen Silbernitratlösung nicht quantitativ, ein kleiner Rest entzieht sich der Umsetzung. Der Verlust an Silberjodid ist um so größer, je mehr alkoholische Silbernitratlösung angewendet wird. Es wurde daher die Vorlage von nur 2 ccm alkoholischer Silbernitratlösung und für diese eine Korrektur von 0,12 mg Jodsilber vorgeschlagen. Unmittelbar nach der Veröffentlichung dieser Untersuchung erfuhr ich durch Dr. Soltys, daß im Institut Prof. Pregls in Graz die Mikro-Methoxylbestimmungen immer richtige Werte ergeben haben, seit dem Erscheinen der Arbeit jedoch auch dort zu niedere Methoxylwerte gefunden wurden und die Korrektur in Anwendung kam. Auf Grund dieser Mitteilung wurden die Untersuchungen neuerlich aufgenommen und es stellte sich heraus, daß es sich hier um eine Alterungserscheinung der alkoholischen Silbernitratlösung handelt.

¹⁾ A. Friedrich, Ztschr. f. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).

Eine frisch bereitete Lösung setzt das aufgenommene Jodmethyl quantitativ um; je älter die Lösung wird, umso stärker treten die früher beschriebenen Erscheinungen auf. Ein Fall, in welchem die Methoxylwerte infolge des Alters der alkoholischen Silbernitratlösung um mehrere Prozente zu tief gefunden wurden, ist mir aus dem Institute Prof. Hans Fischers in München bekannt.

Es empfiehlt sich sonach, die alkoholische Silbernitratlösung nur in geringerer Menge vorrätig zu halten und spätestens nach einigen Monaten durch frische Lösungen zu ersetzen.

Maßanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Für die maßanalytische Bestimmung der Alkoxygruppen gibt es zwei Methoden, welche beide mit dem Methoxylbestimmungsapparat von Pregl ausgeführt werden können.

Methoxylbestimmungsmethode nach Kirpal und Bühn. Mikromodifikation nach H. Lieb.¹⁾

Die Methode nach Kirpal und Bühn²⁾ wird analog der Bestimmung nach Zeisel durchgeführt, das übergehende Jodmethyl jedoch in Pyridin aufgefangen, mit welchem es Pyridin-Jodmethylat bildet. Die Pyridinlösung wird nach der Bestimmung abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von etwas Kaliumchromat als Indikator mit Silbernitratlösung titriert. Für die Mikrobestimmung war die Anwendung von 2 Absorptionsgefäßen erforderlich; die Titration erfolgte mit $n/100$ Silbernitratlösung. Die Mikromethode von H. Lieb ergibt gute Resultate, ist jedoch durch die maßanalytische Methoxylbestimmung von F. Vieböck und C. Brecher vollkommen überholt. Die Möglichkeit, mit Hilfe der Pyridinmethode Methoxyl neben Äthoxyl auf Grund der verschiedenen Löslichkeit von Methyljodid und Äthyljodid in Pyridin zu bestimmen, kommt mikroanalytisch auch für eine annähernd genaue Bestimmung kaum in Frage.

Methode von F. Vieböck und C. Brecher.³⁾

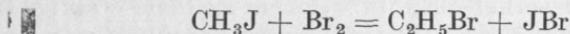
Diese Bestimmung stellt einen großen Fortschritt in der Entwicklung der maßanalytischen Mikromethoden dar. Prinzip:

¹⁾ H. Lieb, F. Pregl, l. c., S. 206.

²⁾ Kirpal und Bühn, Monatshefte **36**, 853 (1915).

³⁾ B. **63**, 3207 (1930).

Das nach der Methode von Zeisel entstehende Alkyljodid wird in einer Lösung von Brom in Eisessig, welche Natriumacetat enthält, aufgefangen. Das Alkyljodid wird nach der Gleichung



zerlegt, das Bromjod weiter zu Jodsäure oxydiert. Durch Zufügen von etwas Ameisensäure wird das überschüssige Brom zu Bromwasserstoff reduziert und dieser durch das anwesende Natriumacetat abgestumpft. Schließlich wird verdünnte Schwefelsäure und Kaliumjodid zugegeben und das ausgeschiedene Jod titriert. Die Methode bietet eine Reihe von Vorteilen:

1. Die zeitraubenden Operationen der Filtration, Trocknung und Wägung von Halogensilberniederschlägen entfallen.
2. Verunreinigungen des Gasstromes durch Schwefelwasserstoff kommen nicht zur Auswirkung.
3. Durch den Umstand, daß für eine Alkoxygruppe 6 Atome Jod zur Titration gelangen, wird die Bestimmung sehr genau.
4. Die Anwendung der jodometrischen Methode, welche die genaue Titration, selbst bei weitgehendster Verdünnung der Thiosulfatlösung zuläßt, ermöglicht die Bestimmung kleinster Mengen Alkoxy.

Erforderliche Reagentien.

1. 10%ige Lösung von reinem Natriumacetat in Eisessig.
2. Jodfreies Brom. Dasselbe wird am besten in einer Tropflasche aufbewahrt.
3. 80- bis 100%ige reine Ameisensäure.
4. Reinstes Natriumacetat.
5. Reines Kaliumjodid (jodfrei).
6. Thiosulfatlösung, n/30 bis n/100.

Durchführung der Bestimmung.

Die Bestimmung kann mit dem Preglschen Mikro-Methoxybestimmungsapparat ausgeführt werden. Bezüglich Einwaage der Substanz und Vorbereitung der Apparatur siehe gravimetrische Methoxybestimmung nach Pregl, S. 134. In die Vorlage gibt man 2 bis 3 ccm der 10%igen Natriumacetatlösung in Eisessig und fügt 2 bis 3 Tropfen Brom zu. Zur Absorption von Bromdämpfen kann man über die Mündung der Vorlage ein Wattebäuschchen mit ganz verdünnter Ameisensäure geben. Der weitere Verlauf ist wieder analog der Preglschen Bestimmung.

Nach 20 bis 30 Minuten langem Kochen der Jodwasserstoffsäure ist die Bestimmung beendet. Man spült das Einleitungsrohr gut aus und überleert den Inhalt der Vorlage in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, in welchem sich eine wäßrige Lösung von 1 g reinem Natriumacetat befindet. Nun läßt man einen Tropfen Ameisensäure der Wand entlang zufließen, schwenkt um, setzt nach einigen Sekunden einen zweiten Tropfen zu und fährt so fort, bis die Lösung vollkommen entfärbt ist. Im allgemeinen werden 2 bis 4 Tropfen Ameisensäure gebraucht. Der Zusatz von etwas Methylrot zur Prüfung auf freies Brom ist nicht ratsam, da es eventuell bei der späteren Titration mit Stärke stören kann. Man überzeugt sich durch den Geruch, daß kein Bromwasserstoff mehr vorliegt und wartet nach dem Zusatz der Ameisensäure zur Sicherheit einige Minuten.

Dann setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure und anschließend einige Kubikzentimeter einer 5%igen reinen Kaliumjodidlösung zu. Man schwenkt um, läßt 5 Minuten zugedeckt stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod zunächst auf Gelfärbung, dann nach Zusatz von Stärkelösung auf Entfärbung. Um bei der Titration mit einer Bürettenfüllung auszukommen, ist es angezeigt, eine $n/30$ bis $n/50$ Thiosulfatlösung zu verwenden. Über Normallösungen siehe S. 175.

Es empfiehlt sich, die Methode durch einen Blindversuch zu überprüfen. Die Methode gibt sehr gute Werte, doch ist streng darauf zu achten, daß alles in Verwendung kommende Natriumacetat vollkommen gelöst ist. Berechnung s. S. 202.

Serienbestimmungen. Die Autoren verwenden für Serienbestimmungen einen kleinen Apparat, welcher dem Methoxylbestimmungsapparat von Pregl gleicht, dessen Siedekölbchen jedoch mittels eines Schliffes an das Kühlrohr angesetzt ist. Um keine Jodwasserstoffsäure unnützlich zu verbrauchen, verwenden sie Glasnäpfchen für die Substanzeinwaagen. Diese verursachen jedoch ein starkes Stoßen der Jodwasserstoffsäure, welches durch Zusatz von rotem Phosphor verhindert wird. Nach Einführen von 2 bis 3 Glasnäpfchen muß (trotz des roten Phosphors) wegen des starken Stoßens der Jodwasserstoffsäure das Siedekölbchen ausgetauscht werden. Die Waschvorrichtung ist ebenfalls etwas geändert, und zwar setzt sich die untere Öffnung in Form eines kleinen Röhrchens fort, welches U-förmig gebogen nach oben geht. Es ermöglicht das direkte Wegsaugen der Flüssigkeit aus der Waschvorrichtung und das Einfüllen frischer Lösung durch das Röhrchen. Die Autoren verwenden eine dichte Suspension von rotem Phosphor zur Absorption von Jod. Wie die Erfahrungen bei der Methylimidbestimmung zeigen, ist diese Wasch-

flüssigkeit nicht ausreichend¹⁾. Die Verwendung von Natriumthiosulfatlösungen ist unbedingt vorzuziehen. Die Anwendung von Kadmiumsulfat ist bei dieser Bestimmung nicht erforderlich, da die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nicht stört.

Bei diesen Serienanalysen ist vorausgesetzt, daß sich die Substanzen *ohne vorheriges Lösen* mit Jodwasserstoffsäure vollkommen umsetzen, desgleichen die Reduktionsprodukte der vorangehenden Substanz nicht stören.

Es sei darauf hingewiesen, daß man mit dem Preglschen Apparat auch unter Anwendung von Stanniolhütchen zwei Bestimmungen nacheinander ausführen kann, wenn man nach dem Einfüllen der zweiten Substanz noch $\frac{1}{2}$ cem Jodwasserstoffsäure nachfüllt.

Die quantitative Bestimmung von Methoxyl- neben Aethoxylgruppen.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel, gleichgültig ob sie gravimetrisch oder maßanalytisch ausgeführt wird, gibt keinen Aufschluß über die Natur der Alkylgruppe. Zur Entscheidung, ob es sich um Methoxyl- oder Äthoxylgruppen handelt, stehen die beiden nachstehenden Methoden zur Verfügung.

Methode von W. Küster und W. Maag.²⁾

Diese Bestimmung wurde nach der Makromethode von R. Willstätter und M. Utzinger³⁾ geschaffen. Prinzip: Das nach der Zeiselschen Methode erhaltene Jodalkyl wird in eine alkoholische Lösung von Trimethylamin aufgefangen, wobei sich Tetramethylammoniumjodid und Trimethyläthylammoniumjodid bilden. Das Tetramethylammoniumjodid ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, das Trimethyläthylammoniumjodid leicht löslich. Auf Grund dieser verschiedenen Löslichkeit werden die beiden Salze getrennt. Durch Erhitzen der Salzlösungen mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat wird das Jod als Jodsilber zur Abscheidung gebracht, welches gewogen wird.

Die Übertragung dieser Methode in die Mikroanalyse bereitet große Schwierigkeiten. Erstens muß für die quantitative Absorption des Jodalkyles in der Trimethylaminlösung gesorgt

¹⁾ A. Friedrich, Ztschr. f. physiol. Chem., l. c.

²⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 127, 190 (1923).

³⁾ Ann. 382, 148 (1911).