

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 Röhren *A* dient zur Einführung der Substanz und der Jodwasserstoffsäure, ferner als Zuleitungsröhre für den Kohlendioxydstrom. In dieses Röhren 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 Röhrchens, welches in dem Zuleitungsschlauch steckt, hat eine Einbuchtung, um den Durchgang des Gasstromes zu ermöglichen. Unbedingt notwendig ist dieses Röhren nicht.

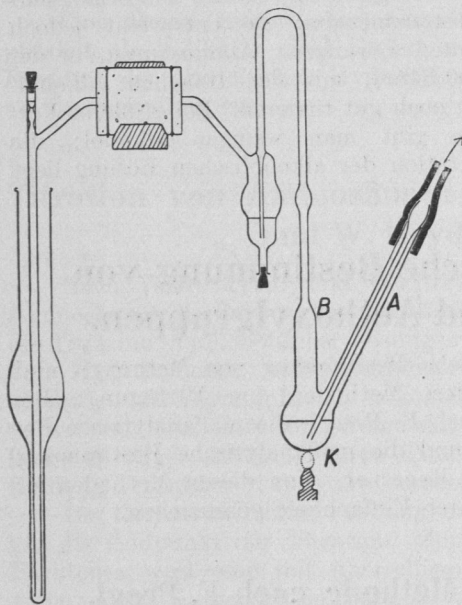


Abb. 33.

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 Verbindungsröhrechens 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

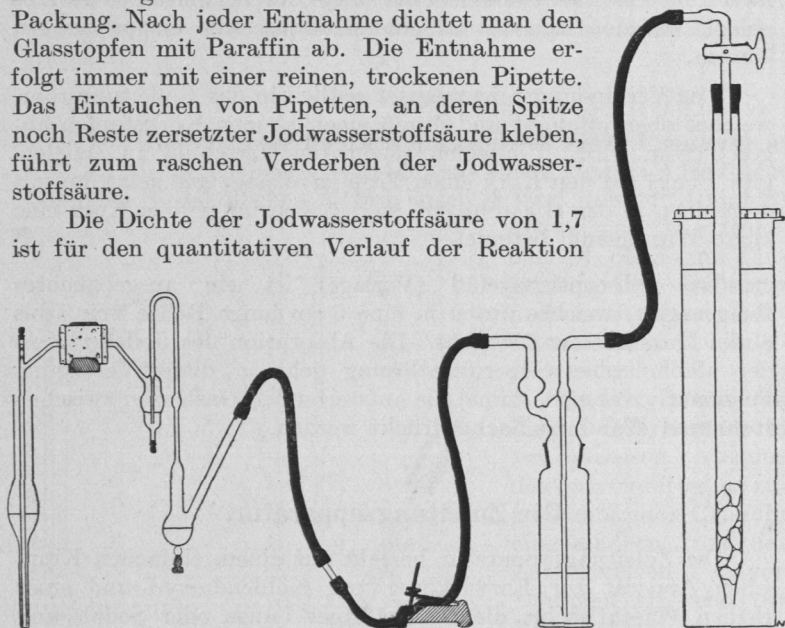


Abb. 34.

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 Methoxylbestimmungsapparat 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 Methoxylbestimmungsapparat überleert werden. Diese Methode ist einfacher, das Auflösen der Substanz jedoch langwieriger als nach der Methode 2.

4. Zähle 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-