

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⁾

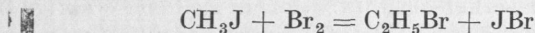
Diese Bestimmung stellt einen großen Fortschritt in der Entwicklung der maßanalytischen Mikromethoden dar. Prinzip:

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 Zuzufügen 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).