

flüssigkeit nicht ausreichend<sup>1)</sup>. 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  $\frac{1}{2}$  ccm 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.<sup>2)</sup>

Diese Bestimmung wurde nach der Makromethode von R. Willstätter und M. Utzinger<sup>3)</sup> 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

<sup>1)</sup> A. Friedrich, Ztschr. f. physiol. Chem., l. c.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 127, 190 (1923).

<sup>3)</sup> Ann. 382, 148 (1911).

werden, zweitens sind die Bedingungen für die Trennung der beiden Aminalsalze durch Alkohol genau festzulegen.

Die quantitative Absorption des Jodalkyles in alkoholischer Trimethylaminlösung wurde erreicht, erforderte jedoch den Ausbau des Preglschen Methoxylbestimmungsapparates. Es müssen zwei durch Glasschliffe verbundene Vorlagen verwendet werden, von welchen die erste aus einem kleinen Reagenzglaschen mit eingesetzter Spirale, die zweite aus einem engen Röhrchen besteht, in welchem die Gasblasen flachgedrückt werden. Die Vorlagen werden mit einem Gemisch von 5 ccm einer 10%igen alkoholischen Trimethylaminlösung und 12 ccm Alkohol beschickt.

Das Einleitungsröhrchen in der Waschvorrichtung des Apparates, desgleichen die beiden Gasaustrittsstellen aus den Vorlagen dürfen nur ein Lumen von 0,5 mm haben, um möglichst kleine Gasbläschen zu erzielen. Die Bestimmung wird am Anfang mit abgeklemmtem Zuleitungsschlauch durchgeführt, die erforderliche Gasgeschwindigkeit (eine kleine Blase pro Sekunde) wird durch die Heizung der Jodwasserstoffsäure reguliert. Erst wenn nach dem Kochen der Jodwasserstoffsäure kein Gasstrom mehr hervorgerufen wird, wird der Quetschhahn vorsichtig geöffnet. Nach Beendigung der Bestimmung werden die Vorlagen gut verschlossen und über einen Tag stehen gelassen, ehe sie ausgespült werden.

Die Apparatur ist kompliziert, die Durchführung der Bestimmung experimentell schwierig, doch gelingt es, das Jodalkyl fast quantitativ zu erfassen.

Ein etwas heikler Punkt dieser Bestimmungsmethode ist jedoch die Trennung der eingedampften Methylaminsalze. Verwendet man wenig absoluten Alkohol, bleibt etwas Trimethyläthylamin in der Mutterlauge, welche das ungelöste Tetramethylammoniumjodid benetzt. Nimmt man entsprechend mehr Alkohol, kann etwas Trimethylamin gelöst werden. Wir erhielten niemals regelmäßig reproduzierbare Werte. Je größer die Einwaage der Substanz, umso günstiger waren die Resultate. Die Autoren verwendeten Einwaagen von 9 bis 20 mg, die gefundenen Werte zeigen eine maximale Abweichung von der Theorie bis zu 1%.

Die Methode wird als Halbmikromethode gut entsprechen, als Mikromethode mit 3 bis 5 mg Substanzeinwaage ist sie nicht zu empfehlen.

## Methoden von A. Friedrich.<sup>1)</sup>

Prinzip: Die Substanz wird zunächst nach der Methoxylbestimmungsmethode von Pregl oder einer maßanalytischen Methode analysiert, das gefundene Jodsilber bzw. der Verbrauch an Normallösung auf Alkoxyisauerstoff umgerechnet ( $AgJ = 0$ ). Auf diese Weise erfährt man den Prozentgehalt der allen Alkoxygruppen gemeinsamen Sauerstoffatome. In einer zweiten Bestimmung wird das entstehende Jodmethyl aus dem Methoxylbestimmungsapparat direkt in ein Verbrennungsrohr mit Platinkontakt geleitet und das Jodalkyl zu Kohlendioxyd verbrannt, welches analog der Kohlenstoffwasserstoffbestimmung in einem Absorptionsapparat aufgefangen wird. Die zweite Bestimmung ergibt den Alkoxykohlenstoffgehalt. Dividiert man den Prozentgehalt von Alkoxyisauerstoff und Alkoxykohlenstoff durch die Atomgewichte, so erfährt man das Atomverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff und daraus die Art der Alkoxygruppen. Atomverhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff 1:1 = Methoxyl, 1:2 = Äthoxyl, 2:3 ein Methoxyl und ein Äthoxyl, 2:4 = 2 Äthoxyl, 3:4 zwei Methoxyl und ein Äthoxyl usw.

### Anwendungsbereich.

Die Anwendung der Bestimmung zur Ermittlung des Äthoxyl- und Methoxylgehaltes einer Substanz kann nur dann erfolgen, wenn höhere Alkoxyverbindungen (Propyl, Butyl) nicht vorhanden sind. Man kann jedoch auch höhere Alkoxyverbindungen bestimmen, wenn diese entweder allein vorhanden sind oder der Methoxylgehalt bzw. Äthoxylgehalt der Substanz schon vor der Einführung der höheren Alkygruppen bekannt war. In solchen Fällen ermöglicht die Bestimmung des Alkoxy-Kohlenstoffgehaltes eine Kontrolle, ob bei der nachträglichen Alkylierung neue Alkygruppen gebildet wurden, oder ob es sich nur um eine Umesterung oder Umacetalisierung handelt. Im ersteren Falle muß der Alkoxyisauerstoffgehalt und der Alkoxykohlenstoffgehalt steigen; im zweiten Falle wird der Alkoxyisauerstoffgehalt etwas erniedrigt und der Alkoxykohlenstoffgehalt erhöht werden.

Ferner kann diese Bestimmung vorteilhaft für die indirekte Ermittlung des Molekulargewichtes angewendet werden. Während sich aus dem Methoxylgehalt oder Äthoxylgehalt einer Substanz nur das Kleinste und ein Vielfaches dieses Wertes ergeben, werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methoxyl- und Äthoxyl-

<sup>1)</sup> Mikrochemie VII, 185 (1929).

gruppen aus der Reihe der möglichen Molekulargewichte wieder einige ausgeschieden, da die Werte für Alkoxykohlenstoffgehalt und Alkoxyisauerstoffgehalt nur auf ein ganzzahliges Verhältnis der Alkylgruppen stimmen können. Ist z. B. nur Methoxyl allein vorhanden, so berechnen sich die möglichen Molekulargewichte nach Annahme von 1, 2, 3 usw. Methoxylgruppen; ist Methoxyl und Äthoxyl vorhanden, kommen für die Berechnung des Molekulargewichtes nur mehr 2, 4, 6 usw. Alkylgruppen in Betracht. Bei 2 Methoxyl- und einer Äthoxylgruppe können nur mehr 3, 6, 9 Alkylgruppen als Grundlage für die Berechnung eingesetzt werden.

### Alkoxyisauerstoffbestimmung.

Die Bestimmung des Alkoxyisauerstoffgehaltes wird entweder nach der Methoxylbestimmung von F. Pregl gravimetrisch oder nach F. Vieböck und C. Brecher maßanalytisch ausgeführt. Für die Umrechnung des gefundenen Jodsilbers auf Sauerstoff ist der Faktor 0,06814, log. Faktor 83340.

$$\log. \% O = 83340 + \log. (\text{Gef. AgJ}) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$$

Bei der maßanalytischen Bestimmung von F. Vieböck und C. Brecher wird der jeweilige Gesamtverbrauch an Natriumthiosulfatlösung durch 6 dividiert. Von der gefundenen Jodmenge errechnet sich für ein Atom Jod ein Alkoxyisauerstoffatom.

### Alkoxykohlenstoffbestimmung.

**Die Apparatur.** Die Apparatur ist in Abb. 35 wiedergegeben. Sie besteht aus einem Preglschen Methoxylbestimmungsapparat, dessen horizontales Verbindungsrohr zu einer Spitze ausgezogen ist. Der Apparat wird mittels eines Kautschukstopfens an ein Mikroverbrennungsrohr von 35 bis 40 cm Länge angeschlossen. Bei Substanzen, die ein starkes Stoßen der Jodwasserstoffsäure verursachen, verwendet man Gaseinleitungskapillaren wie auf S. 134 beschrieben. Das Verbrennungsrohr liegt mit der Schnabelseite in der Hohlgranate, auf der gegenüberliegenden Seite, in unmittelbarer Nähe der Mündung wird es in eine Stativklemme gespannt. Über der Stativklammer bringt man eine zweite Klemme oder einen Ring an, von welchem ein dickerer, unten umgebogener Draht herabhängt, in welchen man den Methoxylbestimmungsapparat einhängt.

In das Schnabelstück des Verbrennungsrohres wird ein Gläschchen mit Bleidioxyd gegeben, wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung. In die Mitte des Rohres zwischen

Granate und Stativ kommt ein Platinkontakt (s. S. 29). Über das Rohr wird eine Drahtnetzrolle geschoben, welche 4 cm vor der Granate beginnt und bis auf einige Zentimeter vor die Stativklemme reicht. Unter dem Platinkontakt kommt ein Langbrenner zu stehen. An den Schnabelansatz des Rohres werden, wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, die beiden Absorptionsapparate angeschlossen, von welchen nur das Natronkalkrohr gewogen wird.

Die Verbrennung wird im Luftstrom durchgeführt.

Die Gasgeschwindigkeit soll, wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, 4 cm pro Minute betragen. Man schaltet entweder wie in Abb. 35 wiedergegeben, einen Gasregulator (s. S. 22) vor, oder man behilft sich mit einer Waschflasche und einem Quetschhahn. Das Einleitungsrohr der Waschflasche soll nur ein Lumen von 2 bis 3 mm haben. Man eicht die Waschflasche durch Anschalten an die Mariottesche Flasche und Ermittlung der Blasenzahl in 10 Sekunden bei einem Gasdurchgang von 4 cm pro Minute.

Die Zuführungsschläuche werden durch Durchblasen von Wasserdampf vorher gereinigt.

**Ausführung der Bestimmung.** In die Waschvorrichtung des gereinigten und getrockneten Methoxylbestimmungsapparates werden 2 ccm n/10 Lauge als Waschflüssigkeit eingefüllt. Dann bringt man die eingewogene Substanz in das Kölbchen, löst die Einwaage in Phenol oder Essigsäureanhydrid bzw. fügt das Lösungsmittel nur zu. Der so vorbereitete Apparat wird auf den Drahtaken gehängt.

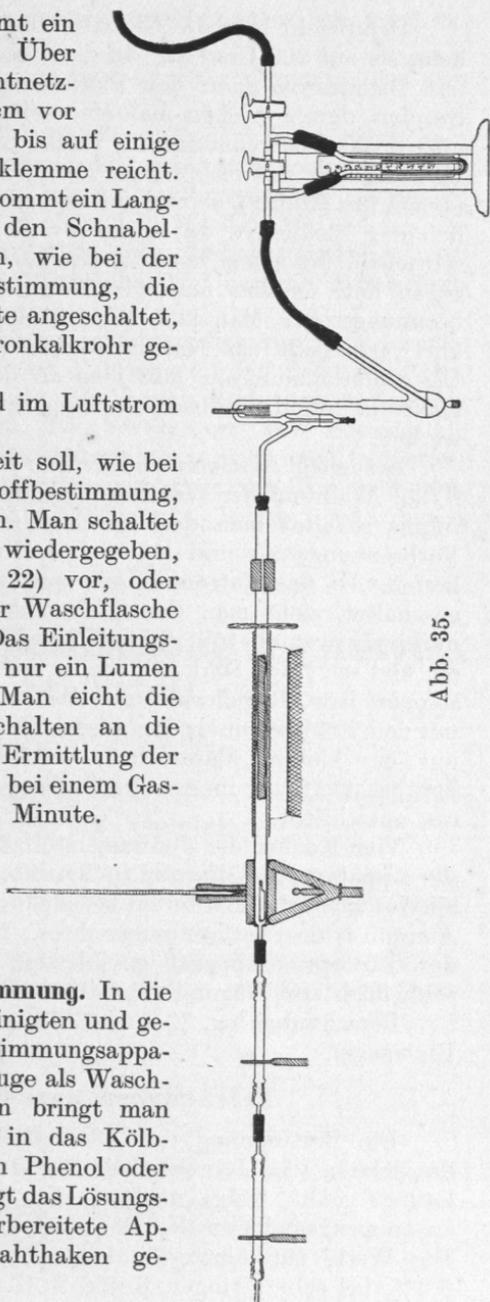


Abb. 35.

Dann zieht man die Granate vom Verbrennungsrohr ab und heizt sie auf 200 Grad an. In das Rohr gibt man ein Schiffchen mit Bleidioxid, dann den Platinkontakt, verschließt mit dem Stopfen, durch welchen man ein verjüngtes Glasröhrchen steckt, um so das Verbrennungsrohr direkt mit der Waschflasche bzw. Gasregulator zu verbinden. Man schaltet den Gasstrom ein (4 ccm pro Minute), heizt den Langbrenner an und reinigt schließlich das Bleidioxid durch kurzes Erhitzen, wie auf S. 43 beschrieben. Nachdem man die Granate wieder über das Rohr gezogen hat, schaltet man die Absorptionsapparate an das Verbrennungsrohr. Man läßt 5 bis 8 Minuten Luft durchstreichen und verschließt das Natronkalkrohr vorschriftsmäßig (s. S. 34). Das Chlorkalziumrohr läßt man an der Apparatur. Es können auch die offenen Absorptionsapparate von Pregl verwendet werden.

Bezüglich Reinigen und Wägen des Natronkalkrohres siehe S. 35. Während der Wartezeit vor der Wägung des Natronkalkrohres schaltet man den Methoxylbestimmungsapparat an das Verbrennungsrohr und läßt den Luftstrom durch den Apparat laufen. Ist das Natronkalkrohr gewogen und an die Apparatur geschaltet, zieht man das Schlauchstück vom Methoxylbestimmungsapparat ab, füllt 2 bis 2,5 ccm frische Jodwasserstoffsäure ein und setzt den Schlauch wieder auf. Nach Kontrolle des Gasstromes bzw. Regulierung desselben auf 4 ccm pro Minute wird mit dem Erhitzen unter dem Siedekölbchen begonnen. Man nimmt nur ein kleines Flämmchen, welches das Kölbchen beinahe berührt, die Säure im ruhigen Sieden erhält und ein Überdestillieren ausschließt.

Vom Kochen der Jodwasserstoffsäure an gerechnet, läßt man die Apparatur 45 Minuten in Betrieb. Die Abspaltung des Jodalkyles ist nach 20 Minuten beendet; die restliche Zeit dient zum Ausspülen des Verbrennungsrohres. Nach Ablauf der Zeit wird der Absorptionsapparat geschlossen, gelüftet, abgewischt und schließlich zur Wägung gebracht wie vor der Bestimmung.

Berechnung:  $\log. \% C = 43573 + \log. (\text{gef. CO}_2) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

#### Erfahrungen aus der Praxis.

Die Bestimmung des Alkoxykohlenstoffgehaltes wurde in den letzten vier Jahren wiederholt angewendet und von Praktikanten geübt, wobei meistens die Apparatur vollkommen neu zusammengestellt wurde. Die Bestimmung hat bisher nie versagt. Die Werte für Alkoxykohlenstoff stimmen in der Regel auf 0,2%, bei sehr geringen Kohlenstoffmengen auf 0,3%.

Die wesentlichsten Fehlermöglichkeiten seien hier kurz zusammengestellt:

1. Die Gasgeschwindigkeit muß annähernd genau auf 4 cm pro Minute gehalten werden.

2. Die Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) darf nicht zu alt sein und muß bei der Darstellung im Stickstoffstrome destilliert werden. Säuren, welche im Kohlendioxidstrom destilliert wurden, enthalten zu viel Kohlendioxid gelöst, für welches die Waschvorrichtung nicht ausreicht. Am besten verwendet man Säure, die noch gelb oder rötlichgelb ist. Über die Darstellung siehe S. 194.

3. Die Lauge in der Waschvorrichtung dient nur zum Zurückhalten geringer Mengen saurer Dämpfe von den Lösungsmitteln (Phenol, Essigsäureanhydrid). Die Lauge darf eher stärker als schwächer gewählt werden. Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel reicht die Waschvorrichtung nicht aus. In diesem Falle gibt man in das Verbrennungsrohr unmittelbar nach dem Stopfen eine kurze Schicht Natronkalk; Jodalkyl wird davon nicht zurückgehalten.

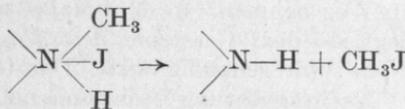
## Die quantitative Bestimmung des Alkyles am Stickstoff.

(Methylimidbestimmung.)

**Modifizierte Methode nach F. Pregl,<sup>1)</sup> S. Edelbacher,<sup>2)</sup>  
A. Friedrich,<sup>3)</sup> F. Vieböck.<sup>4)</sup>**

Die Mikromethylimidbestimmung ist der Makromethode von Herzig und Meyer<sup>5)</sup> nachgebildet. Das Prinzip derselben ist folgendes:

Methylimidverbindungen werden durch Jodwasserstoffsäure in quarternäre Ammoniumbasen übergeführt, welche in der Hitze nach der Gleichung



<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 101, 278 (1918).

<sup>3)</sup> Mikrochemie VII, 195 (1929).

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> B. 27, 319 (1894).