

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 $\frac{1}{2}$ 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.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).

stoffstrom durch das Röhrchen (2 bis 4 ccm pro Minute), beginnt mit dem Bunsenbrenner vor dem Schiffchen zu heizen und verschiebt diesen allmählich in der Richtung gegen den Sauerstoffstrom. Sobald die Reaktion abgeklungen ist, glüht man das Schiffchen mit dem Kegel der Bunsenflamme einige Minuten. Nach dem Abkühlen des Rohres bringt man das Schiffchen in ein Reagenzglas, kocht es mit 4 bis 5 ccm verdünnter Salpetersäure aus und filtriert die Lösung in ein weithalsiges Reagenzglas (4 bis 5 cm Durchmesser), welches vorher mit heißer Schwefelchromsäure gereinigt und dann gründlichst gewaschen wurde. Das Verbrennungsrohr wird, wenn Teile der Schmelze verspritzt sind, ebenfalls mit wenig heißer, verdünnter Salpetersäure ausgespült, die Spülflüssigkeit durch das ausgezogene Röhrchen abfließen gelassen (Zweck des Röhrchens). Das klare Filtrat wird mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 15 ccm ergänzt.

Nasse Verbrennung. Zur nassen Verbrennung der Substanz werden 3 bis 6 mg in ein Mikro-Kjeldahl-Kölbchen eingewogen (s. S. 76). In das Zersetzungskölbchen füllt man weiters 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 4 bis 5 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und erhitzt bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden. Dann gibt man neuerlich einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und erhitzt abermals bis zum Auftreten der Schwefeltrioxyddämpfe. Schließlich wird das Zufügen und Abrauchen der Salpetersäure noch ein drittes Mal wiederholt. Dann gibt man einige Tropfen Perhydrol in das Kölbchen, erhitzt wieder bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden und wiederholt auch diesen Prozeß ein zweites Mal. Der Kölbcheninhalt wird nun in ein weithalsiges Reagenzglas gespült, 2 ccm schwefelsäurehaltige Salpetersäure zugesetzt und das Volumen auf 15 ccm gebracht.

Die nasse Verbrennung ist bequemer durchzuführen als die Soda-Salpeterschmelze, sie ist auch direkt zur Zersetzung von Flüssigkeiten verwendbar, wird daher im allgemeinen vorzuziehen sein.

Fällung der Phosphorsäure.

Die nach einem der beschriebenen Verbrennungsverfahren erhaltene Lösung wird zur Fällung der Phosphorsäure in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Inzwischen bereitet man 15 ccm des klaren Sulfatmolybdänreagens vor, nimmt die heiße Lösung vom Wasserbad, schwenkt kräftig um und gießt das Reagens zur Lösung. Dann stellt man das Reagenzglas in ein Standgefäß. Nach 3 Minuten langem Stehen schwenkt man