

in Rechnung stellt. Als Verseifungsmittel kommt die von K. Freudenberg¹⁾ erstmalig verwendete und für die Acetylbestimmung vorgeschlagene p-Toluolsulfosäure in Betracht.

Mikroacetylbestimmung nach K. Freudenberg und E. Weber.²⁾

Nach dieser Methode wird die Substanz in alkoholischer Lösung mit p-Toluolsulfosäure verseift und die entstehende Essigsäure durch den anwesenden Alkohol verestert. Der gebildete Essigester wird in mehreren Destillationen abdestilliert, der Alkohol im Reaktionsgefäß wieder ergänzt, bis schließlich die gesamte Essigsäure verestert und entfernt ist. Der Essigester wird über n/20 Natronlauge aufgefangen, wieder verseift, der Alkohol vertrieben und schließlich die Essigsäure titriert. Die Methode gibt ausgezeichnete Resultate, zumal die methodischen Schwierigkeiten der Acetylbestimmung durch diese Anordnung überbrückt werden. Die ausgedämpfte, mit neutralem Alkohol gewaschene Apparatur, welche keinen durchziehenden Gasstrom braucht, schaltet die Fehlermöglichkeiten durch Kohlensäure von vorneherein aus. Im Reaktionsgefäß wird die Temperatur der siedenden alkoholischen Lösung nie überschritten, infolgedessen kommt es weder zur Bildung von schwefeliger Säure, noch zu einer Zersetzung des Verseifungsproduktes.

Die Methode, welche Substanzeinwaagen von 15 bis 20 mg erfordert, somit keine eigentliche Mikromethode ist, bedarf eines komplizierten Apparates und eines erfahrenen Analytikers. Sie kommt daher als Laboratoriumsmethode für gelegentlichen Gebrauch nicht in Betracht. Für Laboratorien jedoch, in welchen ständig Acetylbestimmungen gemacht werden, ist sie bestens zu empfehlen, zumal sie die einzige Methode ist, bei welcher die Flüchtigkeit der verseiften Substanz nicht so stören kann, als bei den übrigen Methoden, bei welchen die Essigsäure im Vakuum abdestilliert wird. Der Anwendungsbereich ist dadurch erweitert.

Methode von F. Pregl und A. Soltys.³⁾

Bei dieser Methode wird die Verseifung der Substanz mit wäßriger, 25%iger Toluolsulfosäure durchgeführt, die gewonnene

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 38, 280 (1925).

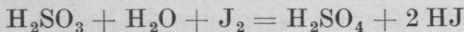
²⁾ l. c.

³⁾ Mikrochemie VII, 1 (1929).

Essigsäure im Vakuum abdestilliert und in n/100 Natronlauge aufgefangen. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Bildung von Schwefeldioxyd aus der Toluolsulfosäure. Um die schwefelige Säure zu binden, befindet sich zwischen dem Verseifungskolben und dem Kühler ein U-Rohr, welches eine gesättigte Lösung von primärem Natriumphosphat enthält, das die schwefelige Säure aufnimmt, während die Essigsäure daraus wieder abdestilliert werden kann. Die Durchführung der Bestimmung bereitet Schwierigkeiten, da das primäre Natriumphosphat, welches staubfein auftritt, im Vakuum spurenweise mitgerissen wird, in den Kühler und somit zur Titration gelangt. Dadurch ergeben sich ständig Störungen in den Analysen, so daß man sich auf die Resultate nie verlassen kann. Aus diesem Grunde wird von einer näheren Beschreibung der Methode Abstand genommen.

Methode von A. Friedrich und S. Rapoport.¹⁾

Bei dieser Bestimmung wird die Verseifung der Acetylverbindung analog der Methode von Pregl und Soltys mit 25%iger p-Toluolsulfosäure durchgeführt, die gebildete Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Als Vorlage dient eine n/100 Jodlösung, in welcher die bei der Verseifung entstandene schwefelige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Durch Titration der Jodlösung mit n/100 Thiosulfat ergibt sich die Menge der übergegangenen schwefeligen Säure. Nach Aufkochen der Lösung zur Entfernung der Kohlensäure und vollständigem Abkühlen unter Verschuß eines Natronkalkrohres wird Natriumjodid und Natriumjodat zugefügt, nach 20 Minuten das ausgeschiedene Jod titriert. Die der Jodausscheidung zugrundeliegende Säuremenge ist nicht nur Essigsäure, sondern auch Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure, welche bei der Oxydation der schwefeligen Säure durch die vorgelegte Jodlösung, nach der Gleichung



gebildet wurden.

Da der Jodverbrauch durch die schwefelige Säure bekannt ist, braucht man diesen nur mit 2 zu multiplizieren und vom Ergebnis der Schlußtitration abzuziehen; der Rest entspricht der Essigsäure.

Die Methode hat den Vorzug, daß sie eine sehr einfache Apparatur erfordert und die Titration der geringen Essigsäuremengen auf jodometrischem Wege gestattet.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 251, 432, 1932.