

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

4. Zäh 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-

strahlpumpe, taucht das Ende des Einleitungsröhrchens in Wasser und läßt dieses durch den Apparat laufen. Die Waschorrichtung und die obere Öffnung am Einleitungsrohr sind durch die Korkstopfen verschlossen. Nach dem Ausspülen wischt man den Apparat außen ab und trocknet ihn unter Durchsaugen von Luft und leichtem Schwenken über der Flamme des leuchtenden Bunsenbrenners. Man hält den Apparat horizontal und wechselt öfters die Seite. Ist der Apparat vollkommen trocken, läßt man ihn unter Durchsaugen des Luftstromes erkalten.

Beschickung der Waschorrichtung. Zur Beschickung der Waschorlage hält man den Apparat (mit dem Einleitungsrohr nach oben) in einen Winkel von 45 Grad und füllt die Waschlüssigkeiten (je $\frac{1}{2}$ Kubikzentimeter) mit dünnen Pipetten ein. Man verschließt mit dem Kork, richtet den Apparat wieder auf und achtet darauf, daß nicht Tröpfchen der Waschlüssigkeit in das Verbindungsrohr kommen¹⁾.

Reinigung des Einleitungsröhrchens. Der Apparat wird nun in die Stativklemme gespannt, die Vorlage mit heißer Schwefelchromsäure gefüllt, dann das Einleitungsröhrchen bis zum Boden der Vorlage eingetaucht. Man läßt einige Zeit stehen und benützt diese Zeit, die Substanzeinwaage durchzuführen.

Nun entfernt man die Vorlage, spritzt das Einleitungsrohr innen und außen gründlichst mit Wasser ab und setzt dann den kleinen Kork mit einem Wassertropfen auf die Mündung. Anschließend läßt man einen langsamen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur laufen, um die Wassertropfen aus dem Einleitungsrohr zu entfernen.

Vorlage. Die Vorlage wird nach Entfernung der Schwefelchromsäure dreimal mit Leitungswasser, dann dreimal mit destilliertem Wasser und schließlich einmal mit reinem Alkohol ausgespült. Nach dem Abtropfen des Alkoholes füllt man bis zum Beginn der bauchigen Erweiterung alkoholische Silbernitratlösung ein. In der Vorratsflasche scheidet sich immer etwas Silber ab; wenn man die Flasche ruhig anfaßt, etwas Lösung ausgießt, ehe man die Vorlage füllt, kann man sich die Filtration der Lösung ersparen. Man schaltet dann die Vorlage an die Apparatur und läßt das Einleitungsrohr bis auf 4 bis 5 mm über dem Boden eintauchen.

Beschickung des Kölbchens. Zur Beschickung des Kölbchens gibt man zuerst immer die Substanz, dann entweder 1 bis 2 kleine Messerspitzen Phenol, einige Tropfen Essigsäureanhydrid²⁾ oder

1) In solchen Fällen muß der Apparat frisch gewaschen und getrocknet werden.

2) Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid ist große Vorsicht am

Eisessig und schließlich 1,5 bis 2 ccm Jodwasserstoffsäure zu. Auch ein Gemisch von Phenol und Essigsäureanhydrid ist vorteilhaft.

Bei Substanzen, welche vorher gelöst werden müssen, erfolgt die Einwaage wie unter Punkt 2 und 3 beschrieben. Nach dem Zufügen des Lösungsmittels erwärmt man gelinde, schwenkt das Kölbchen etwas hin und her, läßt nach erfolgter Lösung abkühlen und fügt erst dann Jodwasserstoffsäure zu. Wurde die Substanz in Form einer Pastille eingewogen, gibt man in das Siedekölbchen ein kleines Stück Stanniol, um das ruhige Sieden der Jodwasserstoffsäure zu gewährleisten. Siehe S. 203.

Verlauf der Bestimmung. Nach dem Einfüllen der Jodwasserstoffsäure zieht man das Schlauchstück über die Mündung, öffnet den Hahn des Kippschen Apparates und reguliert mit dem Quetschhahn den Gasstrom so ein, daß immer eine Blase in die Silbernitratlösung eintritt, sobald die vorangehende die Oberfläche erreicht hat. Dann beginnt man mit dem Mikrobrenner (s. S. 197) bei kleingedrehter Flamme 5 bis 10 mm unter dem Kölbchen zu heizen. Die vorübergehende Vergrößerung des Gastempos wird nicht berücksichtigt; mit beginnendem Sieden stellt sich die ursprüngliche Gasgeschwindigkeit wieder ein. Ungefähr 3 Minuten nach dem Kochen der Jodwasserstoffsäure beginnt die Ausscheidung der Halogensilberdoppelverbindungen in der Vorlage. Nach 10 Minuten beginnt sich der Niederschlag zu ballen und die Lösung zu klären. 20 bis 25 Minuten nach dem Kochen der Jodwasserstoffsäure ist die Bestimmung zu Ende.

Abschluß der Bestimmung. Man dreht den Brenner ab, zieht den Apparat hoch und stellt die Vorlage in ein kleines Standgefäß, in welchem sie aufrecht steht. Dann spannt man den Apparat so ein, daß das Einleitungsrohr sich in der Mitte der Vorlage befindet und ungefähr 2 cm unter der Mündung endet. Nun entfernt man den Stopfen des Einleitungsrohrchens und spritzt durch das Rohr einen scharfen Strahl Wasser. Dann spritzt man das Rohr außen mit Wasser ab und wiederholt den ganzen Vorgang mit 96%igem Alkohol. Nach dem Alkohol spritzt man abermals mit Wasser; verbleibt im Rohr ein Belag, läßt man mit Hilfe einer Pipette 5 bis 6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure durch das Rohr in die Vorlage fließen. Schließlich spült man mit etwas Wasser nach. Sollte trotz Anwendung der Salpetersäure der Belag haften bleiben, muß derselbe mittels des Federchens (s. S. 106) losgelöst und dann abgespült werden. War das Rohr nach dem Ausspülen

Platze, da geringe Mengen, die in das Auge gelangen, völlige Erblindung verursachen.

mit Wasser und Alkohol vollkommen rein, gibt man 5 bis 6 Tropfen Salpetersäure direkt in die Vorlage.

Dann zieht man den Schlauch vom Methoxylbestimmungsapparat ab und schließt den Kippschen Apparat.

Die Vorlage, deren bauchige Erweiterung durch die Waschwässer beinahe gefüllt ist, stellt man in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Flüssigkeit heiß geworden ist und die ersten Gasblasen aufsteigen. Vorsicht wegen Siedeverzug! Dann läßt man abkühlen.

Über die Filtration, Trocknung und Wägung des Niederschlags siehe S. 89. Die Filtration erfolgt direkt aus der Vorlage.

Berechnung: \log Faktor $\text{OCH}_3 = 12096$

 " " $\text{OC}_2\text{H}_5 = 28290$

$\log. \% \text{ Alkoxy} = \log. (\text{Faktor}) + \log. (\text{Jodsilber}) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Erfahrungen aus der Praxis.

Die Mikro-Methoxylbestimmung ist eine ausgezeichnete Methode, welche bei Verwendung guter Jodwasserstoffsäure immer verläßlich ist. Zu beachten ist, daß manche Substanzen vor der Bestimmung vollkommen gelöst werden müssen, da sie sonst nur teilweise oder überhaupt nicht die Alkoxygruppen spalten. Es handelt sich jedoch hier um Ausnahmefälle; in der Regel genügt der Zusatz des Lösungsmittels.

Ein Fehler kann weiters durch die alkoholische Silbernitratlösung zustande kommen. Wie in einer früheren Untersuchung¹⁾ nachgewiesen werden konnte, ist die Umsetzung des Jodmethyls mit der alkoholischen Silbernitratlösung nicht quantitativ, ein kleiner Rest entzieht sich der Umsetzung. Der Verlust an Silberjodid ist um so größer, je mehr alkoholische Silbernitratlösung angewendet wird. Es wurde daher die Vorlage von nur 2 ccm alkoholischer Silbernitratlösung und für diese eine Korrektur von 0,12 mg Jodsilber vorgeschlagen. Unmittelbar nach der Veröffentlichung dieser Untersuchung erfuhr ich durch Dr. Soltys, daß im Institut Prof. Pregls in Graz die Mikro-Methoxylbestimmungen immer richtige Werte ergeben haben, seit dem Erscheinen der Arbeit jedoch auch dort zu niedere Methoxylwerte gefunden wurden und die Korrektur in Anwendung kam. Auf Grund dieser Mitteilung wurden die Untersuchungen neuerlich aufgenommen und es stellte sich heraus, daß es sich hier um eine Alterungserscheinung der alkoholischen Silbernitratlösung handelt.

¹⁾ A. Friedrich, Ztschr. f. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).

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).