

Eine neue maßanalytische Mikrobestimmungsmethode für Methoxyl- und Äthoxylgruppen in organischen Verbindungen

Von Dr. Karl Bürger und Dipl.-Ing. Ferdinand Baláz

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Zur Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen in organischen Verbindungen stehen uns heute die Methode von F. Pregl¹⁾ und ihre maßanalytische Modifikation von Vietböck u. Brecher²⁾ zur Verfügung. Beide Methoden haben das Aufschlußverfahren mit Jodwasserstoffsäure gemeinsam und sind nur in der Art der quantitativen Bestimmung des dabei entstehenden Methyl- bzw. Äthyljodids verschieden. Durch das maßanalytische Verfahren kann dabei die Dauer einer Bestimmung wesentlich vermindert werden. Dieses stellt daher das im analytischen Laboratorium gebräuchlichere dar.

Im Verlauf der Versuche über die Anwendbarkeit der argentometrischen und fällungsanalytischen Titration bei Verwendung von $n/5$, bzw. $n/10$ Maßlösungen zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen³⁾ wurde auch versucht, eine alkoholische Silbernitratlösung unbekannten Gehaltes mit $n/5$, Kaliumrhodanid zu titrieren. Mit dem positiven Ergebnis dieser Versuche konnte ein neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Alkoxylgruppen entwickelt werden, das in seiner Durchführung einfacher und schneller und im Verbrauch an Reagentien sparsamer ist als die beiden vorher erwähnten Methoden und sich vornehmlich zur serienweisen Durchführung von Analysen eignet.

Wesen der Bestimmung.

Der Aufschluß der zu analysierenden Substanz erfolgt genau nach den Angaben Pregls für die von ihm in den Mikromaßstab überführte Zeisel-Methode in dem von ihm dazu konstruierten Apparat. Das frei gewordene Alkyljodid wird in einer Vorlage in 1 cm³ alkohol. Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zum Doppelsalz $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$ umgesetzt. Nach vollendetem Aufschluß wird der Inhalt der Vorlage saint dem Niederschlag quantitativ in ein 100-cm³-Erlenmeyerkölbchen gespült, das Doppelsalz nach Hinzugabe von 4—5 Tropfen konz. Salpetersäure durch kurzes, vorsichtiges Aufkochen auf dem Wasserbade zerstört und dann das nicht umgesetzte Silbernitrat mit $n/5$, Kaliumrhodanidlösung bestimmt (Indicator: Ferriammoniumalaun). Aus der Differenz des vorher festgestellten Verbrauches an $n/5$, Kaliumrhodanidlösung für 1 cm³ alkohol. Silbernitratlösung und des nunmehrigen lässt sich der Alkoxylgehalt auf einfache Art ermitteln.

Das Herstellen der Maßlösungen.

Das Gelingen der Bestimmung ist in erster Linie von scharf eingestellten Maßlösungen abhängig. Es mag anfänglich schwierig erscheinen, die alkohol. Silbernitratlösung für längere Zeit auf der von der Bestimmung geforderten konstanten Konzentration zu halten; benutzt man zur Aufbewahrung und zur Titration eine nach außen völlig abgeschlossene Bürette aus braunem Glas, so gelingt dies in einem so hohen Maße, daß man für je 100 cm³ Silbernitratlösung nur ein einziges Mal den Verbrauch an $n/50$ Kaliumrhodanidlösung für 1 cm³ zu ermitteln braucht. Die durch das Verdunsten von Alkohol bedingte Konzentrationsänderung ist nach 4wöchigem Stehen bei 20° Raumtemperatur in der Bürette noch so gering, daß sie als innerhalb der Fehlertoleranzen befindlich vernachlässigt werden kann.

Die Silbernitratlösung wird nach den Angaben von Pregl zubereitet: 4 g Silbernitrat p. a. werden in 100 cm³ reinen Alkohol (95%) in einem 300-cm³-Rundkolben mit Schliff unter Rückfluß auf dem Wasserbad 4 h erhitzt und 2 Tage im Dunkeln stehengelassen. Dann wird die Lösung in die Bürette gefüllt. Die gefüllte Bürette lässt man nun ungefähr eine Woche an einer kühlen Stelle des Raumes im Dunkeln stehen und nimmt nach dieser Zeit die Gehaltsbestimmung der Silbernitratlösung mit $n/50$ Kaliumrhodanidlösung vor.

Die Vorratsbürette (Abb. 1) ist der von Neubauer konstruierten nachgebildet. Der als Vorratsgefäß dienende Teil ist aus braunem Glas und faßt 100 cm³. An die beiden Enden des birnenförmigen Gefäßes sind zwei Schliffhähne angeschmolzen, die einerseits

zur Absperrung gegen die Bürette, andererseits als luftdichter Verschluß nach außen dienen. Die mit einem Schellbach-Streifen versehene Meßbürette hat 4 cm³ Fassungsvermögen mit einer Skalenteilung von 0.02 cm³. Sie endet in einen Schliffhahn mit sehr fein ausgesetzter Spitze. Diese wird mit einer Mischung von gleichen Teilen Zylinderöl und kolloidalem Graphit so gefettet, daß die Bohrung frei von Fett bleibt.

Die Gehaltsbestimmung der Silbernitratlösung erfolgt derart, daß man aus der Bürette in einer Tropfenfolge von 2 Tropfen je Sekunde 1 cm³ Silbernitratlösung in ein ausgedämpftes Erlenmeyerkölbchen von 100 cm³ Inhalt fließen läßt, wobei die Ablesung an der Bürettenskala sofort erfolgt. Die alkoholische Lösung verdünnt man nun mit doppelt destilliertem Wasser auf rd. 10 cm³, säuert mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure an, fügt 3 Tropfen Ferriammoniumalaun-Indicator zu und titriert mit $n/50$ Kaliumrhodanidlösung in rascher Tropfenfolge scharf bis zur schwach rosa Färbung der Lösung. Diesen Vorgang wiederholt man zur Kontrolle ein zweites Mal und notiert sich dann den Verbrauch an Rhodankaliumlösung.

Die Rhodanlösung stellt man sich am besten aus einer genau $n/10$ Lösung durch Verdünnen her und stellt sie gegen eine $n/50$ wäßrige Silbernitratlösung ein.

Den Indicator bereitet man nach Volhard so zu, daß man zu einer kalt gesättigten Lösung des analysenreinen Salzes so lange Salpetersäure tropfen läßt, bis die anfänglich braunviolette Lösung in bleibendes Hellgelb umgeschlagen ist. Den fertigen Indicator bewahrt man in einer Tropfflasche mit Glasstöpsel auf.

Die eben beschriebene Art der Titration der alkoholischen Silbernitratlösung ist auf das genaueste auch bei der Analyse einzuhalten. Das einwandfreie Gelingen der Bestimmung hängt insbes. von der genauen Entnahme der 1 cm³ Silbernitratlösung ab, die ja viel konzentrierter ist als die Rhodanlösung; man verbraucht für 1 cm³ annähernd 9—10 cm³ $n/50$ Kaliumrhodanid.

Durchführung der Bestimmung.

Zur Analyse wird die Substanz in einer Menge von 3—5 mg in ein Platinschiffchen eingewogen, nachdem man vorher geprüft hat, ob sie sich in Phenol und Essigsäureanhydrid löst. Sodann füllt man das Waschgefäß des Apparates mit je 0,5 cm³ einer 5%igen Natriumthiosulfatlösung und einer 5%igen Cadmiumsulfatlösung, bringt ein winziges Zintettetraederchen auf den Boden des Zersetzungsgefäßes und läßt das Platinschiffchen mit der Einwaage durch den seitlichen Ansatz vorsichtig in das Gefäß gleiten. Nunmehr bringt man mit einem löffelförmig gebogenen Silberspatel ungefähr 50 mg Phenol und aus einer Tropfpipette 4—5 Tropfen Essigsäureanhydrid in das Kölbchen, versieht das Gasentbindungsröhrchen mit dem Wasserverschluß und taucht es bis 3 mm über dem Boden in die Vorlage. Die Vorlage füllt man kurz vorher mit genau 1 cm³ alkohol. Silbernitratlösung aus der Bürette und fügt in der Vorlage noch 1 cm³ reinen Äthylalkohol hinzu. Dann gibt man mittels Pipette 2 cm³ Jodwasserstoffsäure ($d = 1,70$) in das Aufschlußkölbchen und verbindet den Apparat über das seitliche Ansatzröhrchen mit einem Kipschen Apparat für Kohlensäure, deren Stromgeschwindigkeit man mit einem Mikroquetschhahn so einstellt, daß nie zwei Blasen zugleich in der Vorlage aufsteigen. Nun nimmt man den Aufschluß der Substanz vor, indem man mit Hilfe eines Dackelbrenners die Jodwasserstoffsäure vorsichtig zum Sieden bringt. Dabei erhöht sich die Stromgeschwindigkeit. Diese Zunahme ist jedoch, durch das Erwärmen des Zersetzungskölbchens bedingt, nur vorübergehend und normalisiert sich bald wieder. Ist dies geschehen, stellt man den Mikrorenner so unter das Aufschlußkölbchen, daß die Jodwasserstoffsäure in leichtem Sieden bleibt. Nach 20 min ist der Aufschluß beendet. Man hebt dann unter weiterem Durchleiten von CO_2 den Apparat so weit hoch, daß das Gasentbindungsröhrchen nicht mehr in die Silbernitratlösung taucht, und spült es mit salpetersäurehaltigem Wasser außen und nach dem Öffnen des Wasserverschlusses sorgfältig von innen ab. Die in der Vorlage mit der Silbernitratlösung vereinigten Waschwässer samt dem Doppelsalz $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$ spült man nun quantitativ in ein 100 cm³ fassendes Erlenmeyerkölbchen und spült die Vorlage noch zweimal mit salpetersäure-

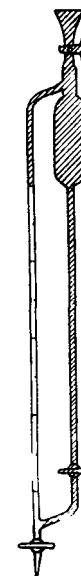


Abb. 1.
Vorratsbürette.
Der schraffierte Teil besteht aus
braunem Glas.

¹⁾ Pregl-Roth, 4. Aufl. 1935, S. 210ff.

²⁾ Ebenda, S. 220ff.

³⁾ K. Bürger, Chem. Fabrik 13, 218 [1940].

haltigem Wasser nach. Zwecks Zerlegung des Doppelsalzes säuert man dann die gesamte Flüssigkeitsmenge mit 4 Tropfen konz. Salpetersäure an und bringt sie über einer schwachen Flamme vorsichtig zum Sieden. Nach 1 min ist das Doppelsalz bereits sicher zerlegt. Man fügt dann nach dem Erkalten 3 Tropfen Ferriammoniumalaun-Indicator zu und titriert das überschüssige Silbernitrat mit $n/50$ Rhodankaliumlösung zurück. Die Titration nimmt man in rascher Tropfenfolge vor. Die den Endpunkt der Titration anzeigennde Rosafärbung kann man einwandfrei sowohl bei Tageslicht als auch bei hellem elektrischen Licht erkennen, wenn man über einer weißen Unterlage titriert.

Aus der Differenz des Verbrauches an Rhodankaliumlösung für 1 cm³ Silbernitratlösung, den man ja schon früher ermittelt hat, und dem nunmehrigen Verbrauch erhält man die der zur Bildung von Silberjodid verbrauchten Silbernitratmenge äquivalente Menge $n/50$ Kaliumrhodanid in Kubikzentimeter. Daraus ermittelt sich der Methoxyd- (Äthoxyd-) Gehalt wie folgt:

$$\begin{aligned} \% \text{ Methoxyd (Äthoxyd)} &= \log \text{cm}^3 n/50 \text{ Kaliumrhodanidlösung,} \\ &+ \log \text{des Umrechnungsfaktors der Rhodankaliumlösung in} \\ &\text{Silbernitrat} = 53117, \\ &+ \log \text{des Umrechnungsfaktors für Silbernitrat in Silberjodid} \\ &= 14056, \\ &+ \log \text{des Faktors für } OOH_3(OC_2H_5) = 12094 (28290), \\ &+ (1 - \log \text{der Einwaage}). \end{aligned}$$

Bestimmung von H_2S und SO_2 mittels $KMnO_4$

Von F. PETIO i. Fa. Wolff & Co., Bomlitz, Hannover

Jod, das infolge des Krieges schwer zu beschaffen ist, kann bei der häufig vorkommenden Bestimmung von H_2S und SO_2 in Industriegasen durch Kaliumpermanganat ersetzt werden.

Die Bestimmung wird wie folgt durchgeführt:

a) Für H_2S oder SO_2 .

Je nach dem Gehalt des Gases an H_2S bzw. der Menge des Gases, das man zur Bestimmung verwendet, wird eine $n/2$ - oder $n/10$ - $KMnO_4$ -Lösung angewandt. Eine gemessene Menge wird mit der gleichen Menge $n/2$ - oder $n/10$ - H_2SO_4 versetzt, hierauf das Gas bei 60° langsam durch die Lösung geleitet und der Überschuß an $KMnO_4$ in der Siedehitze mit Na-Oxalat zurücktitriert.

Als Reaktionsgefäß eignet sich am besten ein 10-Kugel-Rohr oder eine Intensivwaschflasche. Ebenso kann man die oben angegebene Lösung zur direkten volumetrischen Bestimmung in dem Apparat nach *Hempel* oder einen ähnlichen verwenden.

b) Für H_2S und SO_2 nebeneinander.

Man verwendet hierzu zwei 10-Kugel-Rohre. Das erste, unmittelbar an die Gasabnahmestelle angeschlossene wird mit einer essigsauren Cd-Aacetat-Lösung beschickt, in welcher H_2S unter Bildung von CdS ausgeschieden wird. Der weitere Weg des Gases führt durch das zweite 10-Kugel-Rohr mit der wie unter a) bereiteten schwefelsauren $KMnO_4$ -Lösung.

Als Ausgleich für den durch das Altern der alkohol. Silbernitratlösung hervorgerufenen Fehler hat man zu der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter Kaliumrhodanid jedesmal 0,026 cm³ hinzuzuzählen.

Die Größe der Einwaage soll zwischen 3 und 5 mg liegen. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse liegen weit innerhalb der üblichen Fehlergrenze von 0,3%. Die Titration kann ebenso bei der Bestimmung von Methylimidgruppen angewendet werden. Sie ist in ihrer Durchführung sehr einfach, erfordert aber wie jede fällungsanalytische Titration mit derart verdünnten Lösungen in jeder Hinsicht peinlichste Sorgfalt.

Die Dauer einer Bestimmung ist mit 35 min samt Einwägezeit nicht zu hoch gegriffen. Es bedeutet dies gegenüber der gravimetrischen Alkoxygruppenbestimmung nach *Pregl* eine Zeiterparnis von 1 h und gegenüber der jodometrischen Methode von *Vieböck* u. *Brecher* neben einer gewissen Zeiterparnis den Vorteil der weitaus einfacheren Art der Durchführung.

Die Methode hat sich in zahlreichen Test- und Laboratoriumsanalysen bewährt.

Eingeg. 19. Dezember 1940. [A. 118.]

Nach beendetem Durchleiten wird das im Kugelrohr 1 gebildete CdS durch ein Schwarzbandfilter filtriert, gewaschen und mit dem Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit $n/2$ - oder $n/10$ - $KMnO_4$ -Lösung übergossen, erhitzt und mit der gleichen Menge $n/2$ - oder $n/10$ - H_2SO_4 unter kräftigem Schütteln versetzt. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird in der Siedehitze mit Na-Oxalat zurücktitriert, aus dem $KMnO_4$ -Verbrauch wird die H_2S -Menge errechnet.

Kugelrohr 2 wird wie unter a) behandelt und SO_2 ebenfalls durch Titration mit Na-Oxalat ermittelt.

Die Tabelle zeigt die verhältnismäßig hohe Genauigkeit der Methode; sie dürfte für alle in der Industrie durchzuführenden Bestimmungen von H_2S und SO_2 in Gasen ausreichend sein.

Mittelwerte aus 5 Versuchen.
Zahlen geben Gramm H_2S bzw. SO_2 je Kubikmeter an. Zur Analyse wurde 1 l Gas verwendet

Mit J H_2S	Mit $KMnO_4$ H_2S	Mit J SO_2	Mit $KMnO_4$ SO_2
18,60	18,42	32,40	32,16
23,17	23,08	28,76	28,84
14,72	14,81	31,98	31,82
15,63	15,40	26,41	26,09
12,26	12,18	34,88	34,81

Eingeg. 4. November 1940. [A. 105.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Erinnerungsfeier an Emil von Behring anlässlich des 50jährigen Bestehens der Serumtherapie

4.-6. Dezember 1940 in Marburg a. d. L.

Anlässlich des 50jährigen Bestehens der Serumtherapie fand am 4. Dezember 1940 in der Aula der Philipps-Universität in Marburg eine Erinnerungsfeier für Emil v. Behring statt. Außer den Rektoren sämtlicher deutschen Universitäten und zahlreichen Vertretern des Staates, der Wehrmacht und der Partei hatten sich Gäste aus 23 Ländern eingefunden. Nach dem Einzug des Lehrkörpers und der Eröffnungsansprache des Rektors der Universität Marburg, Prof. Dr. Th. Mayer, ergriff Reichsminister Dr. Rust das Wort zu seiner Gedenkrede. Als nächster Redner umriß Reichsgesundheitsführer Staatssekretär Conti die grundlegende Bedeutung der Forschungen und Erfolge Behrings. Musikalische Darbietungen umrahmten diesen Teil der Veranstaltung. Dann gab Prof. Becher, Dekan der Medizinischen Fakultät, einen Rückblick auf die Arbeit der Fakultät zu Behrings Zeiten, und Prof. Lautenschläger, Frankfurt a. M., verkündete die Gründung des neuen immunbiologischen Forschungsinstitutes, des größten der Welt, das in Marburg errichtet werden wird¹⁾. Es folgten die Festvorträge. Prof. Reiter, Präsident des Reichsgesundheitsamts, sprach über „Behrings wissenschaftliche Bedeutung“, Prof. Brauer, Wiesbaden, der vor drei Jahrzehnten in Marburg als Direktor der medizinischen

Klinik wirkte, über „Behring als Persönlichkeit“. Der Festakt in der Aula schloß mit einer Ansprache des Gauleiters Staatsrat Weinreich. Dann vollzog Dr. Scheller, Oberbürgermeister der Stadt Marburg, die Enthüllung des Behring-Denkmales, und Geh.-Rat Dr. E. v. Hülsen nahm als Kurator der Universität die Büste, die auf dem Platz zwischen Elisabeth-Kirche und Hygienischen Institut aufgestellt wurde, in seine Obhut. Ein Konzert in der Aula bildete den Abschluß der festlichen Veranstaltung. Die nächsten Tage waren mit wissenschaftlichen Vorträgen erfüllt sowie mit Besichtigungen der Universitätskliniken und Institute.

H. Reiter, Berlin: Behrings wissenschaftliche Bedeutung.

Behrings geistige Struktur war eine völlig andere als die seines großen Meisters Robert Koch, bei dem er erst das biologische Denken erlernt hat und in dessen Umgebung er die Ergebnisse dieses Denkens beobachten durfte. Er war kein Typ eines wissenschaftlichen Fanatikers, wie sein Lehrer, keiner, der nur die Arbeit sah und unberührt vom sonstigen Leben um das Ziel dieser Arbeit Tag und Nacht kämpfte. Trotzdem gelang ihm der wissenschaftliche Wurf, und man kann wohl sagen, daß er in seiner vor 50 Jahren geschaffenen Blutserumtherapie der deutschen medizinischen Wissenschaft den größten Erfolg der Heilkunst bescherte, der nicht als ein Zufalls-

¹⁾ Näheres darüber diese Zeitschr. 54, 43 [1941].