

# Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung

von

**Georg Gregor.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram  
in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1898.)

Eine der wichtigsten und fruchtbarsten analytischen Methoden der organischen Chemie, die in den letzten Jahren geschaffen wurden, ist unstreitig Zeisel's<sup>1</sup> Methoxylbestimmungsmethode.

Durch dieselbe wurden nicht nur Constitutionsprobleme gelöst, sondern sie verspricht auch für die Praxis werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung technisch wichtiger Producte zu bieten. In letzterer Hinsicht sei z. B. der Arbeiten von Benedikt und Grüssner<sup>2</sup> gedacht, welche die Methoxylbestimmungsmethode zur Erkennung und Werthbestimmung der ätherischen Öle mit Erfolg angewendet haben.

Sowie eine bestimmte analytische Methode eine häufige Benützung erfährt, kann es nicht ausbleiben, dass neue Erfahrungen zu Vorschlägen führen, die das ursprüngliche Verfahren modificiren. Wenn trotz sehr häufiger Benützung der Zeisel'schen Methode in Wissenschaft und Praxis bis heute nur unwesentliche Verbesserungen derselben veröffentlicht wurden, wie z. B. die von Benedikt angegebene Vereinfachung des Apparates oder der von Herzig<sup>3</sup> vorgeschlagene Zusatz von Essigsäureanhydrid zur benützten Jodwasserstoff-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1885, 6, 989.

<sup>2</sup> Chemiker-Zeitung, 1889, 53, 872.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1888, 9, 543.

säure, so ist damit documentirt, welchen hohen Grad der Vollkommenheit die ursprüngliche Fassung der Methode vom Autor selbst erhielt.

Nichtsdestoweniger scheint es mir nöthig, einige Variationen des Bestimmungsverfahrens näher zu besprechen, die eine leichte und raschere Ausführung ermöglichen und damit einer ausgedehnteren Anwendung dieser Methode auch für technische Zwecke den Weg ebnen.

In erster Linie lässt sich die umständliche gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers leicht ersetzen durch die ebenso exacte, aber ungleich schneller ausführbare Volhard'sche Methode. Weiters wäre zu untersuchen, ob nicht etwa die zumeist auftretende Reduction des Silbernitrates vermieden werden kann, welche sich durch einen schwarzen Anflug an dem Glasrohr, welches in das erste, Silbernitratlösung enthaltende Kölbchen eintaucht, bemerkbar macht; endlich war zu erwägen, ob nicht das allerdings nur in wenigen Fällen beobachtete Hineingelangen von Jodwasserstoff in die vorgelegte Silbernitratlösung bei Ersetzung des amorphen Phosphors durch eine andere Substanz beseitigt werden könnte.

Was zunächst die Abscheidung des Jodsilbers aus der alkoholischen Silbernitratlösung anlangt, so hat schon Zeisel darauf hingewiesen, dass das entstandene Silberjodid etwas Silbernitrat mitreisst, so dass der Niederschlag aus einer Verbindung von Silberjodid und Silbernitrat besteht, anderseits, dass die concentrirten Silbernitratlösungen Spuren von Silberjodid in Lösung halten. Alle diese Umstände veranlassten Zeisel, den Niederschlag und die Lösung separat zu behandeln. Dem ersteren wurde durch Schütteln mit Wasser das Silbernitrat entzogen; die Lösung nach entsprechender Verdünnung mit Wasser, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Abdampfen vom Alkohol befreit.

Ich dachte in erster Linie daran, diese umständliche und zeitraubende Behandlung des Jodsilbers zu umgehen.

Die Unlöslichkeit desselben in verdünntem Ammoniak, sowie die Möglichkeit, die Mitfällung von Silbernitrat gleichzeitig mit dem Silberjodid zu verhindern, legte den Gedanken

nahe, statt neutraler Silbernitratlösung eine alkoholische ammoniakalische Silberlösung zu verwenden. Ein bezüglichlicher Vorversuch lehrte jedoch, dass die Zerlegung des Alkyljodids durch die ammoniakalische Silbernitratlösung bedeutend langsamer vor sich geht, als durch die neutrale. Ich habe in Folge dessen gerade den entgegengesetzten Weg eingeschlagen, indem ich eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung vorlegte. Es zeigte sich dabei, dass das Alkyljodid rascher zerlegt werde und dass das abgeschiedene Silberjodid zwar noch Spuren von Silbernitrat bei seiner Abscheidung mitreisse, die aber leicht bei Wasserbehandlung entzogen werden. Wie meine im Folgenden mitgetheilten Beleganalysen zeigen, ist, woferne man eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung verwendet, die umständliche Behandlung des Jodsilbers nach Zeisel nicht mehr nöthig.

Der zweite unliebsame Punkt der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode ist die Reduction des Silbernitrates in dem in die alkoholische Silbernitratlösung des ersten Kölbchens eintauchenden Rohre. Diese Reduction rührt, wie ich mich durch einen Separatversuch überzeugt habe, von dem amorphen Phosphor her, mit welchem Zeisel den Geissler'schen Kaliapparat in wässriger Suspension behufs Zurückhaltung von Jod und mitgerissener Jodwasserstoffsäure füllen lässt. Dass der amorphe Phosphor nicht die geeignetste Substanz für den Zweck der Methoxylbestimmung ist, obzwar Zeisel seine Function für vorzüglich erklärt, geht ferner aus dem bereits erwähnten Umstande hervor, dass es die Jodwasserstoffsäure nicht zu binden vermag; ich glaubte daher die Füllung des Geissler'schen Apparates mit einer anderen Substanz vornehmen zu sollen. Über Anrathen des Herrn C. Glücksmann verwendete ich eine kaliumcarbonathältige arsenige Säurelösung, und zwar je 1 Theil Kaliumcarbonat und arsenige Säure auf 10 Theile Wasser.

Die arsenige Säure bindet sofort etwa mitgerissenes Jod, indem sie bekanntlich zu Arsensäure oxydirt wird, während das überschüssige Kaliumcarbonat die Jodwasserstoffsäure ebenfalls unter Freiwerden von Kohlensäure, die selbstredend nicht störend wirkt, bindet.

Unter diesen Umständen findet im Vorlegegefäße, respective im Rohre, welches in die Silbernitratlösung des ersten Kölbchens eintaucht, absolut keine Reduction von Silbernitrat statt.

Man muss allerdings nach jedem Versuche den Geissler'schen Apparat füllen, weil daselbst Abscheidung eines krystallinischen weissen Pulvers, arsenige Säure erfolgt, welche den Apparat verstopfen könnte. Bei Benützung des in Wasser suspendirten amorphen Phosphors ist es bekanntlich nicht nothwendig. Diese kleine Mühe wird aber reichlich aufgewogen durch den sonst ganz glatten Verlauf der Reactionen.

Zeisel gibt zur Bereitung seiner Silbernitratlösung die Vorschrift an, je 2 Theile des geschmolzenen Salzes in je 5 Theilen Wasser zu lösen und zu dieser nöthigenfalls filtrirten Lösung je 45  $cm^3$  käuflichen absoluten Alkohols zuzumischen.

Ich habe, um die Rechnung bei Anwendung der Volhard'schen Titrationsmethode einfacher zu gestalten, eine alkoholische  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung verwendet, und zwar 17 g krystallisirtes reines Silbernitrat, in 30  $cm^3$  Wasser gelöst und diese Lösung zu einem Liter mit käuflichem absoluten Alkohol verdünnt. Diese Lösung wurde mit einer  $\frac{1}{10}$  Normal-Rhodankaliumlösung gestellt.

Für die gewöhnlichen Analysen genügt es unter diesen Verhältnissen, in das erste Kölbchen 50  $cm^3$ , in das zweite Kölbchen 25  $cm^3$  meiner Silbernitratlösung nach Ansäuerung mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure zu verwenden.

Nach Beendigung der Reaction — die sonstigen Verhältnisse wurden ganz im Sinne Zeisel's eingehalten — giesst man die über dem Silberjodid stehende klare Flüssigkeit in einen  $\frac{1}{4}$  l-Messkolben ab. Das im ersten Kölbchen befindliche Jodsilber wird von dem eventuell anhaftenden Silbernitrat durch wiederholte Behandlung mit kaltem destillirten Wasser, Absitzenlassen und Abgiessen des Wassers befreit und in den  $\frac{1}{4}$  l-Messkolben gespült. Die im zweiten Kölbchen befindliche Silbernitratlösung wird mit Wasser verdünnt und ebenfalls quantitativ in den  $\frac{1}{4}$  l-Kolben gebracht und der Inhalt des letzteren genau bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Substanz	Pro- venienz	Theorie erfordert an Alkoxy- <sup>0/0</sup>	Gewichtsanalytisch nach Zeisel		Titrimetrisch nach Volhard				
			Sub- stanz- menge	Abge- sche- dene Jod- silber- menge	Sub- stanz- menge	50 <i>cm</i> <sup>3</sup> des Filtrates ver- brauchen an $\frac{1}{10}$ Normal- Rhodan- kallösung	<sup>0/0</sup> an Alkoxy- l		
Resacetophenonmonoäthyläther $C_8H_9O_2-(OC_2H_5)$			25 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$	0·2165 g	0·284 g	25·11 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$	0·186 g	12·95 <i>cm</i> <sup>3</sup>	24·79 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$
Resacetophenonmonomethyläther $C_8H_7O_2-(OCH_3)$			18·67 <sup>0/0</sup> $OCH_3$	0·2515	0·36	18·87 <sup>0/0</sup> $OCH_3$	0·25	12	18·60 <sup>0/0</sup> $OCH_3$
Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure $C_7H_5O_3-(OC_2H_5)$			24·72 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$	0·21	0·271	24·70 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$	0·263	12·1	24·80 <sup>0/0</sup> $OC_2H_5$
Resacetophenondiäthyläther $C_8H_9O(OC_2H_5)_2$			43·26	0·2565	0·581	42·85	0·229	10·65	42·73
Dioxyäthylbenzoylameisensäure $C_9H_4O_3(OC_2H_5)_2$			37·81	0·2734	0·538	37·67	0·2125	11·45	37·58
Phenacelin $C_8H_8NO(OC_2H_5)$	Handels- product		25·13	0·3445	0·4500	25·01	0·3445	11·15	25·14

Selbst dargestellt

Hierauf wurde kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß abfiltrirt.

Zur Titrirung wurden je 50 oder 100  $cm^3$  des Filtrates nach entsprechendem Ansäuern mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Zusatz von Ferrisulfatlösung verwendet.

Die ganze Operation ist im Allgemeinen auf diese Art in zwei Stunden beendet, während bei der gewichtsanalytischen Methode nach Zeisel die Operation sich auf viele Stunden erstreckt.

Inwieweit alle die vorskizzirten Modificationen zu exacten Resultaten führen, beweist die tabellarische Zusammenstellung auf S. 120.

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die nach Volhard titrimetrisch gefundenen Zahlen mit denen nach der Gewichtsanalyse Zeisel's erhaltenen gut überein.

Während die Substituierung der Gewichtsanalyse durch die titrimetrische Bestimmungsmethode in erster Reihe wohl nur von praktischem Interesse und daher bei technischen Untersuchungen willkommen sein dürfte, glaube ich in den beiden Vorschlägen — die alkoholische Silbernitratlösung mit Salpetersäure anzusäuern und den Geissler'schen Apparat mit kaliumcarbonathältiger arseniger Säurelösung zu füllen — die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode auch in Bezug auf die Schärfe der Ausführung gefördert zu haben.