

Über die quantitative Methoxylbestimmung

von

cand. phil. **Wilhelm Kropatschek.**

Ans dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. Richard Přibram
in Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren hat G. Gregor¹ ein Verfahren der Methoxylbestimmung beschrieben, welches in Anlehnung an die allgemein bekannte Methode Zeisel's² einige kleine Übelstände derselben zu vermeiden sucht.

In erster Linie machte er den Vorschlag, die gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers durch die ebenso exakte, aber schneller ausführbare maßanalytische Methode nach Volhard zu ersetzen. Er verwendet statt der alkoholischen Silbernitratlösung eine mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure angesäuerte alkoholische Silbernitratlösung und erzielt auf diese Weise, daß das Alkyljodid rascher zerlegt wird und das sich abscheidende Silberjodid nur Spuren von Silbernitrat mitreißt, die durch Wasserbehandlung leicht entzogen werden können. In Bezug auf die Details der Ausführung der Bestimmung, bei welcher das nicht gefällte Silber nach Volhard titriert wird, möge auf Gregor's Abhandlung verwiesen werden. Hier sei nur bemerkt, daß eine Nachprüfung dieses Verfahrens gezeigt hat, daß man auf diese Weise zu recht guten Resultaten gelangt und die vorgeschlagene Modifikation im Hinblick auf die Zeitersparnis somit Vorteile bietet.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 1898, p. 116.

² Monatshefte für Chemie, 6, 1885, p. 989.

Eine andere Abänderung der Zeisel'schen Methode besteht darin, daß Gregor die Bildung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung, welche, wie man annimmt, zuweilen durch den amorphen Phosphor der Zeisel'schen Waschflüssigkeit veranlaßt wird, dadurch zu umgehen sucht, daß er eine kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit als Waschflüssigkeit benützt.

J. Moll van Charente,¹ welcher Gregor's Versuche wiederholte, hat nun nachgewiesen, daß man bei Einhaltung der von Gregor angegebenen Bedingungen² bei der Methoxylbestimmung Differenzen von 1 bis 6% finden kann. Während der Versuche kristallisierte an der Wand des Waschgefäßes eine Substanz aus, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte und die sich jodhaltig erwies. Moll van Charente hat dieselbe wohl nicht näher untersucht, aber angenommen, daß Jodmethyl durch das Kaliumarsenit in der Weise zersetzt wird, daß der entstehende Niederschlag eine Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid darstellt, während die Lösung methylarsensaures Kalium enthält, wie schon Klinger und Kreuz angegeben haben.³ Die Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid ist zuerst von Rüdorff charakterisiert worden.⁴

Es muß bemerkt werden, daß Gregor, welcher seine Versuche in dem hierortigen Universitätslaboratorium angestellt hat, allerdings anfangs jene Konzentration der Waschflüssigkeit benützte, welche er in seiner Abhandlung erwähnt. Dabei bemerkte auch er die Abscheidung einer kristallinischen Substanz, die er für arsenige Säure hielt und um diese Abscheidung hintanzuhalten, verdünnte er die Lösung so lange, bis keine Kristallausscheidung mehr stattfand und erhielt dann mit derartig verdünnten Lösungen gute Resultate.⁵ Leider hat

¹ Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, 21, 38 (1902).

² Ein Teil Arsenigsäureanhydrid plus einem Teile Kaliumkarbonat in zehn Teilen Wasser gelöst, als Waschflüssigkeit.

³ Annalen der Chemie, 249, p. 155.

⁴ Berl. Ber., 19, p. 2673 (1886).

⁵ Privatmitteilung.

Gregor versäumt, diesen Umstand in seiner Abhandlung besonders hervorzuheben und so ist es begreiflich, daß Moll van Charente, welcher sich an die irrtümliche Angabe Gregor's hielt, zu ungünstigen Ergebnissen gelangen mußte.

Um diese Angelegenheit klarzustellen, habe ich über Veranlassung des Vorstandes des hiesigen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. R. Přibram, das Verfahren von Gregor einer neuerlichen Prüfung unterzogen und dabei den für die Erlangung brauchbarer Resultate erforderlichen Verdünnungsgrad der Waschflüssigkeit festgestellt.

Bevor ich hierüber berichte, will ich erwähnen, daß ich bei einem Vorversuche die von Moll van Charente beobachtete feste Substanz durch Abscheidung aus einer nach Gregor dargestellten zehnpromzentigen Arsenlösung in der Weise dargestellt habe, daß ich eine entsprechende Quantität Jodmethyl unter Einschaltung der Gregor'schen Waschflüssigkeit destillierte. Sehr bald war die Entstehung eines kristallinen Niederschlages zu bemerken, dessen Menge nach erfolgter Abkühlung im Kohlendioxydstrom noch erheblich zunahm. Eine Untersuchung dieses Niederschlages ergab einen Jodgehalt von ungefähr 27%. Das Resultat dieser vorläufigen Bestimmung entsprach so ziemlich dem Jodgehalt der von Moll van Charente vermuteten Zusammensetzung der fraglichen Substanz. Immerhin war es von Interesse, durch einen sorgfältiger ausgeführten Versuch diese Frage vollkommen klarzulegen.

Es wurde das Verfahren der Darstellung der in Rede stehenden Substanz in der Weise modifiziert und vereinfacht, daß Jodmethyl mit einer kaliumkarbonathältigen Kaliumarsenitlösung in der von Gregor angegebenen Konzentration am Rückflußkühler bei 50 bis 60° erwärmt wurde, während man einen Strom von Kohlendioxyd bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch dieselbe hindurchstreichen ließ. Schon während der Erwärmung, namentlich aber beim Erkalten schieden sich an den Wänden des Kölbchens harte weiße Kristallkrusten ab, welche, da sie sich in Wasser nur langsam lösten, mit kaltem Wasser gewaschen und so von anhaftender Mutterlauge befreit werden konnten. Unter dem Mikroskop konnten die

von Rüdorff¹ angeführten hexagonalen Formen beobachtet werden. In Wasser sind die Kristalle, wie bereits erwähnt, wohl schwer-, aber nicht unlöslich; in verdünnten Lösungen bilden sie sich nicht. Kalilauge löst sie ohne merkbare Zersetzung, konzentrierte Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod. Durch wenig konzentrierte Chlorwasserstoffsäure erfolgt Zersetzung, indem sich eine ziegelrote Substanz von kristallinischem Aussehen abscheidet, die bei weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure besonders beim Erwärmen sich mit gelber Farbe löst. Auch in viel Wasser ist die rote Substanz mit gelber Farbe löslich, während wenig Wasser die Umwandlung in ein weißes kristallinisches Pulver zur Folge hat. Es scheint, daß die roten Kristalle Arsentrijodid sind, denn Hautefeuille² hat gefunden, daß diese Verbindung aus Arsen-trichlorid und Jodwasserstoffsäure entsteht. Diese aber können leicht durch Wechselwirkung von Chlorwasserstoff, Jodkalium und Arsenigsäureanhydrid gebildet werden. Das Verhalten gegenüber geringen Mengen von Wasser entspricht den Angaben von Wallace,³ nach welchen Arsentrijodid, mit wenig Wasser digeriert, eine in weißen perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende Substanz von der Formel $2\text{AsOJ} + 3\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ liefert.

Um eine genaue Vorstellung von der Zusammensetzung der durch Wechselwirkung von Jodmethyl und Kaliumarsenit erhaltenen Kristalle zu gewinnen, wurden dieselben in folgender Weise analysiert. Die Kristalle wurden fein zerrieben, zuerst im Vakuum über Schwefelsäure und dann noch im Trockenkasten bei 105° getrocknet. Rüdorff gibt an, daß sich seine Substanz bis zu 150° ohne Zersetzung erhitzen läßt. Besondere Versuche mit der von mir gewonnenen Substanz haben aber ergeben, daß schon wenig über 110° schwache Zersetzung unter Bräunung eintritt. Bei 200° zeigte sich Zersetzung und Absublimieren von Arsenigsäureanhydrid.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, p. 2671.

² Bull. soc. chim., II, 7, 198 und Zeitschrift für Chemie, II, 3, 335.

³ Phil. Mag., 4. Folge, 17, p. 122 und Journal für praktische Chemie, 77, p. 320 (1859).

Die, wie angegeben, bei 105° getrocknete Substanz wurde zum Zwecke der Ermittlung des Jodgehaltes in wenig Kalilauge gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung mit Salpetersäure angesäuert, durch Hinzufügen weiterer Mengen von Silbernitrat vollständig gefällt und eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Der Niederschlag von Jodsilber wurde im Goochtiigel gesammelt und nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet und gewogen.

0·2321 g Substanz gaben 0·0981 g AgJ, entsprechend 0·0530 g Jod oder 22·85% Jod.

Zum Behufe der Arsenbestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure anhaltend digeriert und dann nach der Vorschrift von Levöl mit Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Eine geringe Menge Arsenigsäure, welche der Operation entgangen war, wurde aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Dekantieren und Waschen in Königswasser gelöst und ebenfalls als Pyroarseniat bestimmt.

0·4376 g Substanz ergaben 0·4744 g Magnesiumpyroarseniat, entsprechend 0·3021 g Arsenigsäureanhydrid oder 69·03% Arsenigsäureanhydrid.

Die Berechnung als Arsenigsäureanhydrid findet ihre Begründung in dem Umstande, daß die in Salzsäure gelöste ursprüngliche Substanz direkt keine Fällung mit Magnesiamixtur gibt, somit keine Arsensäure enthält.

Die Kalibestimmung wurde durch entsprechendes Abrauchen der Substanz mit Salmiak bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt; der Rückstand von Chlorkalium erwies sich als vollkommen frei von Jod und Arsenigsäure.

0·1220 g Substanz hinterließen 0·0175 g Chlorkalium, entsprechend 0·0092 g Kalium oder 7·52% Kalium.

Da die zur Analyse verwendeten Kristalle beim Auflösen in Salzsäure ein schwaches, von Kohlendioxyd herrührendes Aufbrausen zeigten, wurde in einer besonderen Partie eine Kohlendioxydbestimmung vorgenommen.

1·0644 g Substanz gaben 0·003 g Kohlendioxyd, d. i. 0·29% Kohlendioxyd, herrührend von geringen Mengen beigemengten Kaliumcarbonates.

Stellt man die für 100 Teile erhaltenen Werte zusammen, so erhält man:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $KJ+As_4O_6$
Jod	22·85	22·57
Arsenigesäure } Anhydrid }	69·03	70·46
Kalium	7·52	6·96
Kohlendioxyd.....	0·29	—
	<hr/> 99·69	<hr/> 99·99

Die vorliegenden Zahlen zeigen, daß bei Verwendung konzentrierter Lösungen die Abscheidung einer kristallinischen Substanz von der Formel $KJ+As_4O_6$ stattfindet, und es ist damit die Richtigkeit der Vermutung von Moll van Charante bewiesen, daß es sich dabei um jene Substanz handelt, welche zuerst von Rüdorff beschrieben worden ist.

Da, wie bereits hervorgehoben wurde, die Bildung dieser Kristalle in verdünnten Lösungen nicht erfolgt, war es von Interesse, den Grad der Verdünnung festzustellen, bis zu welchem man gehen muß, um nicht nur die Abscheidung von Kristallen, sondern auch die Bildung von Jodkalium durch Zersetzung des Jodmethyls in der Lösung vollkommen hintanzuhalten. Verdünnt man die Gregor'sche Waschflüssigkeit auf die Hälfte, so daß also nur eine fünfprozentige Lösung zur Anwendung gelangt, so ist die Abscheidung des Niederschlages geringer, bei einer Verdünnung auf 1 bis 2% hört sie ganz auf und die Flüssigkeit bleibt während und nach dem Versuche vollkommen klar. Die Gegenwart größerer Mengen von Wasser hindert also zweifellos die Bildung der von Moll van Charante erwähnten festen Verbindung und ein direkter Versuch hat ergeben, daß in der Lösung kein Jod vorhanden ist. Eine derart verdünnte Lösung gibt, wie ich mich überzeugte, mit Jodkalium auch beim Einleiten von Kohlendioxyd keine Ausscheidung.

Die Angabe von Gregor wäre also dahin zu korrigieren, daß die kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit auf 1 bis höchstens 2% zu verdünnen ist, wenn sie bei der Methoxylbestimmung als Waschflüssigkeit zur Verwendung kommen soll. Dann aber erhält man bei den Alkoxybestimmungen recht gute Resultate, wie die nachfolgend angeführten Beobachtungen zeigen.

In 100 Teilen:	Gefunden	Theoretisch
Jodmethyl.....	99·41	100
Benzoesäureäthylester.....	29·86	30·01
Bernsteinsäurediäthylester	51·48	51·73
Zimtsäureäthylester	25·27	25·57
Succinylbernsteinsäurediäthylester ...	34·94	35·17

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir unter Befolgung der Zeisel'schen Methode bei denselben Präparaten gefundenen, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

In 100 Teilen:	Gefunden nach Zeisel's Verfahren	Gefunden nach der korrigierten Gregor'schen Methode
Jodmethyl	99·42	99·41
Benzoesäureäthylester	29·88	29·86
Bernsteinsäurediäthylester	51·58	51·48
Zimtsäureäthylester	25·34	25·27
Succinylbernsteinsäurediäthylester	35	35·17

In einzelnen Fällen hat Zeisel, wie z. B. bei Codein und Papaverinsäure ein Plus an Alkoxyprozenten gegenüber den theoretischen Werten gefunden.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet
Codein	10·42	10·36
Papaverinsäure	18·86	18·73

Es ist nicht unmöglich, daß hier das Plus auf die Verunreinigung des Niederschlages von Jodsilber mit Phosphorsilber zurückzuführen ist. Jedenfalls ist diese Verunreinigung, wie

schon Zeisel selbst hervorhebt und neuerlich Stritar¹ bestätigt hat, im allgemeinen gering. Stritar hat die Bildung von Phosphorsilber auf »die allmähliche Verflüchtigung bereits im Phosphor enthaltener, durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht ausziehbarer oder auch neugebildeter Phosphorverbindungen« zurückgeführt. Da man aber von vornherein niemals sagen kann, wie viel von solchen Beimengungen im einzelnen Falle vorhanden sein oder gebildet werden könnte, so wäre es vielleicht besser, eine derartige Beeinflussung des Analysenergebnisses durch Verwendung einer von Phosphor freien Waschflüssigkeit ganz auszuschließen.

Es soll indes hier eine Beobachtung nicht unerwähnt bleiben, welche zeigt, daß nicht immer die Verwendung von aufgeschwemmtem Phosphor die Ursache der Abscheidung von Phosphorsilber sein muß, daß vielmehr häufig auch der Gehalt der Jodwasserstoffsäure an Phosphorwasserstoff zu dieser Abscheidung Veranlassung geben kann. Auf diese Tatsache hat bereits Zeisel aufmerksam gemacht.²

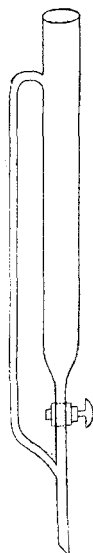
Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, daß die unter Vermittlung von Phosphor erzeugte Jodwasserstoffsäure, auch wenn sie noch so sorgfältig gereinigt wird, noch Spuren von Phosphorwasserstoff enthält. Die von mir benützte Jodwasserstoffsäure war mehrfach im Vakuum fraktioniert und trotzdem gab sie bei einem Blindversuche den typischen Phosphorsilberspiegel. Als der Versuch mit derselben Säure unter Einschaltung der verdünnten Gregor'schen Waschflüssigkeit wiederholt wurde, schied sich in der vorgelegten Silberlösung kein Phosphorsilber ab. Andererseits haben Versuche gezeigt, daß Jodwasserstoffsäure, die nach dem gewöhnlichen Verfahren unter Verwendung von Phosphor dargestellt war und ungeachtet mehrfacher Fraktionierung im Vakuum noch geringe Mengen Phosphorwasserstoffes enthielt, eine Abscheidung von Phosphorsilber ergab, wenn aufgeschwemmter gereinigter Phosphor oder auch nur destilliertes Wasser als Waschflüssigkeit in Anwendung kam. Die günstige Wirkung der Arsenlösung wäre also so aufzufassen, daß die arsenige Säure den

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, 42, 586 (1903).

² Monatshefte für Chemie, 6, 993 (1885).

vorhandenen Phosphorwasserstoff unschädlich macht und es ist wahrscheinlich, daß die durch Vermittlung des vorhandenen Jod vorübergehend gebildete Arsensäure dabei eine Rolle spielt.

Ich habe nun nach einem neuen Verfahren, unter Vermeidung der Anwendung von Phosphor, eine absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure in folgender Weise hergestellt. Ameisensäure wurde mit Jod (nach dem Verhältnis $J_2 + HCO_2H = 2HI + CO_2$) am Rückflußkühler solange im Sieden erhalten, bis der größte Teil des Jod aufgebraucht war. Zwischen das Siedekölbchen und den Rückflußkühler war ein Extraktionsapparat mit Hahn (siehe beistehende Zeichnung) eingeschaltet, durch welche Anordnung man erreichte, daß das wegsublimierende Jod durch die im Kühler kondensierten Ameisensäuredämpfe immer wieder in das Kölbchen zurückgespült wurde. Für eine Darstellung in größerem Maßstabe ist dieses Verfahren allerdings etwas zeitraubend. Im vorliegenden Falle wurde aber damit der Zweck erreicht, absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure zu gewinnen. Dieselbe wurde mehrmals im Vakuum umdestilliert. Bei einem Blindversuch, in welchem das Zeisel'sche Verfahren befolgt, der amorphe Phosphor jedoch vorher durch Kochen mit einer 20prozentigen Salpetersäure von Phosphorwasserstoff und niederen Oxyden befreit worden war, wurde keine Abscheidung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung bemerkt. Eine Wiederholung des Versuches mit nicht besonders gereinigtem Phosphor von derselben Qualität, wie der zu den früher erwähnten Versuchen verwendete, ergab aber auch keinen Phosphorsilberspiegel, ein Beweis, daß wenigstens bei meinen Versuchen, die beobachtete Phosphorsilberabscheidung nicht auf die Zeisel'sche Waschflüssigkeit, sondern auf die Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff zurückzuführen ist.



Um die Grenze der Wirkung der Gregor'schen Arsenlösung kennen zu lernen, habe ich einen direkten Versuch mit Phosphorwasserstoff angestellt.

Zu diesem Behufe wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Phosphorwasserstoff zunächst durch einen mit Wasser gefüllten Geißler'schen Kugelapparat und dann in eine Silbernitratlösung geleitet. Schon die erste Gasblase veranlaßte die Abscheidung von Phosphorsilber. Wurde der Kugelapparat jedoch, statt mit Wasser, mit der Gregor'schen Waschflüssigkeit gefüllt, so trat die Bildung von Phosphorsilber nicht sofort sondern erst nach dem Eintreten der fünften oder sechsten Gasblase ein. Ich habe nun weiter nachgewiesen, daß die Aufnahmefähigkeit der Waschflüssigkeit durch einen geringen Zusatz von Arsensäure zur Gregor'schen Waschflüssigkeit erhöht wird. So konnten bei einem Zusatz von einem Gewichtsteil Arsensäure zu 100 Raumteilen der Lösung zwölf bis fünfzehn Blasen von Phosphorwasserstoff in die vorgelegte Silberlösung eintreten, ehe eine Ausscheidung von Phosphorsilber bemerkt wurde.

Dadurch erscheint die Benützung der Arsenlösung als Waschflüssigkeit in einem neuen Licht und sie wird sich in allen jenen wohl häufigen Fällen empfehlen, wo die Jodwasserstoffsäure noch geringe Spuren von Phosphorwasserstoff enthält, während dort, wo dies nicht der Fall ist, wie die Versuche zeigen, die Anwendung besonders von gereinigtem amorphen Phosphor unbedenklich erscheint.

Faßt man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergibt sich, daß es wünschenswert ist, bei den Alkoxyfbestimmungen Jodwasserstoffsäure zu verwenden, die vollkommen frei von Phosphorwasserstoff ist und es empfiehlt sich daher, bei der Darstellung derselben eine Methode zu wählen, bei welcher die Benützung von Phosphor ganz vermieden wird. Ist die Jodwasserstoffsäure in dieser Beziehung tadellos, dann dürfte es ziemlich gleichgültig sein, ob man nach dem Zeisel'schen oder nach dem in der angegebenen Weise korrigierten Gregor'schen Verfahren arbeitet. Enthält die Jodwasserstoffsäure jedoch noch geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, dann wird die Gregor'sche Waschflüssigkeit, vorausgesetzt, daß sie nicht mehr als ein bis zwei Prozent Arsenigsäureanhydrid enthält, Vorteile bieten.
