

Methoxyl- und Äthoxylbestimmung durch Maßanalyse

von

Alfons Klemenc.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Die wichtige und elegante Bestimmung der Alkyläther nach Zeisel hat bisher nur in wissenschaftlichen Laboratorien ausgedehnte Anwendung gefunden, nicht aber in technischen, obwohl sie auch hier nicht weniger vorteilhafte Verwendung finden kann. Der Grund wird vor allem in der Methode der quantitativen Bestimmung liegen, denn nach dem Verfahren, wie die Alkyläther nach Zeisel bestimmt werden, ist eine alkoholische Silbernitratlösung notwendig und der entstandene Silberjodniederschlag muß gewogen werden; die Dauer der Bestimmung ist 3 bis 4 Stunden. Diese drei Punkte genügen, um die bisherige Methode im vorhinein für technische Analysen minder geeignet zu machen. Es war nun die Aufgabe zu lösen, diese wichtige Bestimmung für solche Zwecke umzubilden, ohne den Genauigkeitsgrad derselben wesentlich zu ändern. Der Weg, den man einschlagen mußte, war leicht gegeben; die Gewichtsanalyse muß durch eine maßanalytische Methode ersetzt werden.

G. Gregor¹ hat bereits eine Methode zur maßanalytischen Methoxylbestimmung beschrieben. Nach dieser wird das unausgefällte Silbernitrat nach Volhard zurücktitriert. Diese Methode

¹ Monatsh. f. Chemie 19, 116 (1898).

dürfte unhandlich sein, da sie mit einem aus mehrfachen Gründen unbeständigen Titer der alkoholischen Silbernitratlösung arbeitet; zudem ist sie für Titrationsen im großen kostspielig.

Das Prinzip der hier darzulegenden Abänderung der Zeiselschen Methoxyl- und Äthoxylbestimmung ist nun folgendes:

An der Methode der Abspaltung des Alkyls mit Jodwasserstoffsäure, wie sie Zeisel¹ ausgebildet hat, wird nichts verändert, nur die Bestimmung des abgespaltenen Jodalkyls wird anders ausgeführt. Es wird die leichte Zersetzlichkeit der Jodalkyle bei hoher Temperatur verwendet, indem diese über glühenden Bimsstein geleitet sich unter Abscheidung von Jod zersetzen, welches dann mit Thiosulfat titriert wird. Dadurch ist nicht nur die Silbernitratlösung ausgeschaltet, sondern auch die Zeit, in der das Resultat erhalten werden kann, auf mindestens die Hälfte der bisher erforderlichen reduziert.

Was die thermische Zersetzung der Alkyljodide betrifft, so ist diese zwar schon seit langem bekannt, aber bisher nur in einem Fall von Kahan² bei einer relativ niedrigen Temperatur von 250 bis 300° untersucht, bei der sich die Jodausscheidung eben bemerkbar machte.

Bei der mit einem Bunsenbrenner erreichbaren Temperatur von zirka 800° muß die Zersetzung der Alkyljodide praktisch eine vollständige sein, wie es die folgenden quantitativen Bestimmungen beweisen. Da aber die zur Zersetzung gelangenden Jodalkyle immer mit Luft, also mit Sauerstoff gemischt waren, kann nicht entschieden werden, ob die Zersetzung rein thermisch vor sich geht oder ob nicht auch teilweise direkt eine Verbrennung des Jodalkyls zu Kohlensäure, Wasser und freien Jod stattfindet. Beispiele, daß bei einer jodhaltigen organischen Substanz, sobald diese verbrennt, quantitativ Jod frei wird, bietet die Arbeit von Zulkovsky und Lepéz³. Versuche, welche die rein thermische Zersetzung der Jodalkyle darlegen sollen, habe ich gegenwärtig im Gange.

¹ Monatsh. f. Chemie 6, 989 (1885); 7, 406 (1886).

² Proc. Chem. Soc. 23, 307 (1907); Chem. Zentr. 1908, I, 1040.

³ Monatsh. f. Chemie 5, 537 (1884); 6, 474 (1885). Siehe auch Schuyten, Chem. Ztg. 19, 1143 (1895).

Der Apparat. Wie aus der Abbildung zu ersehen, unterscheidet sich der linke Teil des Apparates nicht wesentlich von den üblichen Methoxylapparaten. Das im Kölbchen von etwa 40 bis 50 *cm* Inhalt sich entwickelnde Jodalkyl wird mit einem durch Kalilauge gereinigten Luftstrom weiter getrieben, gelangt in einen 12 bis 14 *cm* langen Kühler, von hier durch die rechtwinkelig gebogene Röhre von 0.7 *cm* Durchmesser in den Wäscher. Dieser ist nach den Angaben von Zeisel mit Wasser und darin suspendiertem reinen Phosphor gefüllt. Der Wäscher hat einen nach oben gerichteten Ansatz, um ein Überspritzen des Phosphors zu vermeiden. Unten hat der Wäscher eine Öffnung, welche von einem Kork verschlossen ist. Durch diese wird das Waschwasser entleert und wieder mit frischem gefüllt, was durch Ansaugen am Kölbchen zu erreichen ist. Diese Öffnung hat also den Vorteil, daß der Apparat beim Wechseln der Waschflüssigkeit und weiter beim Durchspülen desselben mit reinem Wasser nicht auseinander genommen zu werden braucht. Nach dem Passieren des Wäschers gelangt das Jodalkyl in die Zersetzungsröhre, welche mit ersterem durch einen Vakuumschlauch verbunden ist. Damit jedoch ein Zusammentreffen von Jodalkyl mit dem Gummi vermieden wird, besitzt Wäscher und Zersetzungsröhre je einen Ansatz von gleicher Dicke, welche scharf abgeschliffen sind, um sie so möglichst eng aneinander schließen zu können. Die Zersetzungsröhre ist mit Bimssteinstücken, Platinasbest und etwas Platin gefüllt. Die 25 bis 28 *cm* lange, aus schwer schmelzendem Jenaer Glas bestehende Röhre hat die aus der Abbildung zu ersehende Form und wird von zwei kräftigen Bunsenbrennern mit Schlitzaufsatz zum Glühen gebracht.¹ Das durch die Zersetzung der Jodalkyle sich bildende Jod sublimiert zum Teil in den kalten Ansatz der Zersetzungsröhre, zum Teil aber in den sich anschließenden Absorptionsapparat. Dieser besteht aus einem Erlenmeyer-Kölbchen von 60 bis 70 *cm* Inhalt, das im

¹ Die Röhre soll entsprechend vor direkter Einwirkung der Flamme geschützt werden, doch darf der Schutz nicht so weit gehen, daß damit ein starkes Glühen der Röhre hintangehalten werden kann. Besser ist, man verwendet eine Quarzröhre, welche direkt erhitzt werden kann. Solche liefert jede Quarzglas erzeugende Firma.

Innern ein kleines zylindrisches Gefäß von 5 bis 6 cm^3 Inhalt besitzt, ferner einen Schliffansatz zur Verbindung mit der Zersetzungsrohre und einen Peligotansatz bestehend aus drei Absorptionskugeln. Der Schliffansatz des Absorptionsapparates setzt sich im Innern fort und endet in eine nicht zu enge Spitze auslaufend im zylindrischen Gefäß, welches mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung gefüllt ist. Das Kölbchen mit dem Peligotansatz ist mit reinem Wasser gefüllt.¹ Der Absorptionsapparat besteht also aus zwei Teilen, dem mit der konzentrierten Jodkaliumlösung gefülltem Gefäß, das das Jod zu absorbieren hat, und dem mit reinem Wasser gefüllten Teil, dem die Aufgabe zukommt die Jodwasserstoffsäure, soweit sie nicht schon früher absorbiert wird, wirksamst aufzulösen.

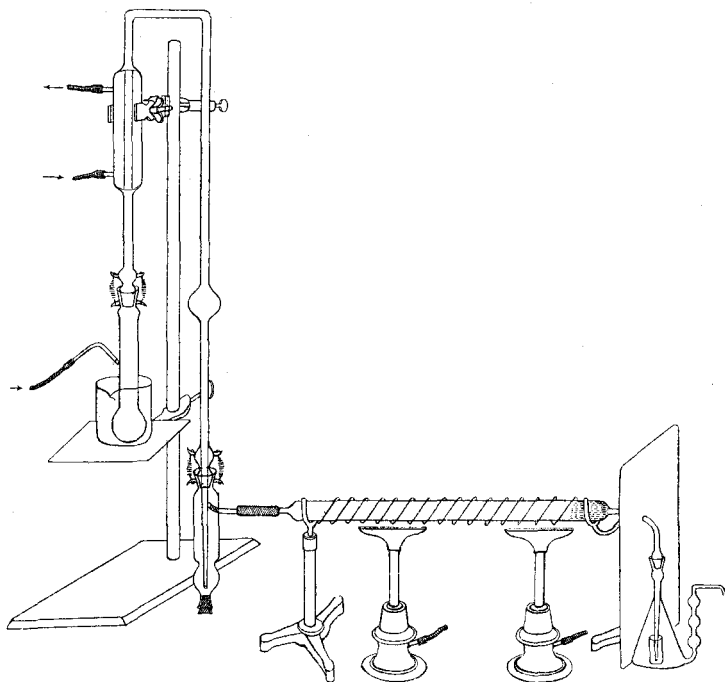
Die Zersetzungsrohre. Diese besteht aus schwerschmelzbarem Jenaer- oder Quarzglas, besitzt ohne die verjüngten Teile eine Länge von 25 bis 28 cm , einen äußeren Durchmesser von 1·2 cm und hat, wie aus der Abbildung ersichtlich, einen engeren gekrümmten mit einem Schliff versehenen Fortsatz.² Der an den Absorptionsapparat sich anschließende Teil wird mit 1 g zirka 25prozentigem Platinasbest lose ausgefüllt. Daran schließt sich ein Platinblech von etwa 0·1 bis 0·2 mm Dicke und 1 bis 2 g Gewicht an, in dem mit der Schere eine große Anzahl paralleler Längsschnitte angebracht werden, wodurch das Blech in eine Anzahl von Streifen zerfällt, die an einem Ende durch den unzerschnittenen Rest zusammengehalten werden. Dann werden sie um die zur Schnittlinie parallelen Achse zusammengedreht und die so entstandene Quaste in die Röhre eingeführt. Ein wenig Platinasbest schließt diesen Teil gegen den folgenden ab. Nun wird der restliche Teil der Röhre mit ausgeglühtem Bimsstein von Hirsekorngroße möglichst dicht ausgefüllt und mit etwas Asbest abgeschlossen. Die Röhre wird dann entsprechend der Abbildung an dem zweiten Ende ausgezogen.

Die Titration. Bei der Zersetzung des Methyl- und Äthyljodids in der beschriebenen Bimssteinröhre wird Jod und

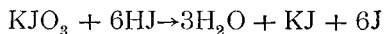
¹ Zum Schutz gegen die strahlende Wärme ist der Absorptionsapparat in der gezeichneten Art von einer Asbestpappe umgeben.

² Die ungefüllte Röhre wird man länger wählen, da sie nach der Füllung verengt werden muß.

zum geringeren Teil auch Jodwasserstoffsäure gebildet, welche natürlich auch mitzubestimmen ist. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ normalen Thiosulfatlösung und zum etwa notwendigen Zurücktitrieren mit einer der Thiosulfatlösung annähernd gleich normalen Jodlösung titriert. Der Titer der Thiosulfatlösung wird mit reinem sublimierten Jod gestellt. Es ist, wie leicht einzusehen, ein Jod äquivalent einem OCH_3 beziehungsweise OC_2H_5 . Nach der Titration des Jods wird die Jod-



wasserstoffsäure durch Zusatz von 5 cm^3 4prozentigen Kaliumjodatlösung als Jod bestimmt.¹ Der Verlauf der Reaktion vollzieht sich nach der bekannten Gleichung:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Burchard² gemessen worden, welcher zeigte, daß die sonst nicht rasch

¹ Man kann natürlich die Säure auch mit $\frac{1}{10}$ normalem KOH titrieren, was auch in einigen Fällen ausgeführt worden ist. Dadurch wird aber die Einfachheit der Methode, wie ich glaube, etwas beeinträchtigt.

² Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 805 und 837 (1888).

verlaufende Reaktion bei großem Überschuß eines der reagierenden Stoffe, z. B. KJO_3 , rasch und daher in kurzer Zeit praktisch vollständig von links nach rechts verläuft. In den 5 cm^3 der erwähnten Kaliumjodatlösung ist ein großer Überschuß für die zur Zersetzung der Jodwasserstoffsäure notwendige Menge an KJO_3 vorhanden, so daß man nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde die Reaktion als beendet ansehen kann, worauf das Jod titriert wird. Vom Augenblick an, wo zu einer Jodkaliumlösung Kaliumjodat hinzugefügt wird, wirkt die Kohlensäure und andere in das Wasser zufällig gelangenden Säuren ebenfalls Jod abscheidend, was das Resultat, wenn nicht mit vollständig reinen Reagenzien gearbeitet wird, stark beeinflussen kann. Um von dem Kohlen säuregehalt des Wassers und anderen in den Reagenzien enthaltenen jodabscheidenden Stoffen frei zu sein, ist es notwendig, eine Blindprobe zu machen, wie sie unter »Ausführung der Bestimmung« angegeben ist. Ein Nachbläuen der bereits titrierten Lösungen tritt immer ein; ist jedoch zu vernachlässigen — was übrigens bei jodometrischen Säuremessungen allgemein zu beobachten ist.¹

Ausführung der Bestimmung. Die Beschickung des Kölbchens wird genau nach der von Zeisel angegebenen Vorschrift ausgeführt und es wird auf die betreffenden Literaturstellen verwiesen.² Hierauf wird der Absorptionsapparat durch Ansaugen am Schliffteil und Eintauchen des Peligotansatzes in Wasser soweit mit Wasser gefüllt, daß beim späteren Durchglucksen der Luft die letzte obere Kugel noch ganz ausgefüllt wird; schließlich wird mit Hilfe eines Trichters am Schliffansatz soviel bei Zimmertemperatur konzentrierte Jodkaliumlösung eingegossen, bis das zylindrische Gefäß voll ist (5 bis 6 cm^3). Nach dem Verbinden des Absorptionsapparates mit dem Schliffansatz der Zersetzungs röhre wird das gebogene obere Ende der Peligotröhre in ein kleines Becherglas mit Wasser eintauchen

¹ Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1910, S. 275 f.

² Siehe die schon zitierten Arbeiten von Zeisel; ferner H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 726; Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Thieme, Leipzig 1911, S. 596.

gelassen¹, das Zersetzungskölbchen angeschlossen und der Apparat ist zur Bestimmung fertig. Nun werden die zwei Bunsenbrenner unter der Zersetzungsröhre und der Brenner unter dem Glyzerinbad zum Erhitzen der Jodwasserstoffsäure angezündet, gleichzeitig wird ein mäßiger, mit Kalilauge zu reinigender Luftstrom durch den Apparat geschickt und die Kühlung aufgedreht. Das bei beginnendem Sieden der Jodwasserstoffsäure sich bildende Jodalkyl wird mit dem langsamen Luftstrom in die Zersetzungsröhre übergetrieben, an deren Schliffansatz man bald violette Dämpfe bemerkt, die sich als schöne Jodkrystalle niederschlagen. Es ist wichtig, daß das Jodmethyl mit möglichst viel Luft gemischt in die Zersetzungsröhre eintritt. Man muß deshalb die Erhitzung der Jodwasserstoffsäure, die Kühlung und die Geschwindigkeit des durchstreichenden Luftstromes peinlich überwachen. Das Ende der Bestimmung wird daran erkannt, daß im noch etwas heißen Schliffansatz der Zersetzungsröhre keine violetten Dämpfe mehr auftreten, was bei einer Einwage von 0·1 bis 0·15 g in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden zu erreichen ist, vorausgesetzt natürlich ein normales Verhalten der Substanz; schwer Jodalkyl abspaltbare Substanzen werden eine längere Zeitdauer erfordern. Hierauf wird der Brenner unter dem Zersetzungskölbchen abgedreht und bei einem rascheren Luftstrom noch 10 Minuten die Zersetzungsröhre erhitzt. Nach dem Abdrehen der Brenner läßt man erkalten, stellt dann Luftstrom und Kühlung ab. Ein Ansaugen am Schlauch des Zersetzungskölbchens bewirkt das Aufsteigen der konzentrierten Jodkaliumlösung, welche das ausgeschiedene Jod momentan löst, durch Öffnen des Schlauches läßt man die Jodlösung wieder zurückfließen, löst den Absorptionsapparat von der Zersetzungsröhre los, spült durch wiederholtes Ansaugen und Abfließenlassen zuerst den Schliffansatz der Zersetzungsröhre von anhaftender Jodlösung mit reinem Wasser ab, welches darin in den bereit stehenden Kolben gegeben wird. In denselben wird nun der Inhalt des Absorptionsapparates mit Hilfe einer Spritzflasche hineingespült und die Jodlösung titriert. Aus Gründen, die ich schon oben dar-

¹ In der Figur nicht gezeichnet.

gelegt habe, wird zum Zweck der Blindprobe ein gleich großer zweiter Kolben mit ungefähr soviel Wasser, wie der erste bereits enthält, gefüllt, die gleiche Anzahl Kubikzentimeter derselben konzentrierten Jodkaliumlösung, wie sie bei der Füllung des Absorptionsapparates verwendet worden ist, zugesetzt und schließlich in jeden Kolben 5 cm^3 der 4prozentigen Kaliumjodatlösung gegeben. Man läßt die zugedruckten Kolben $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, schüttelt sie inzwischen einigemal und titriert nach Ablauf dieser Zeit, und zwar zuerst die Bestimmung dann die Blindprobe. Der Verbrauch an Kubikzentimeter Thio-sulfatlösung der Blindprobe wird von der Kubikzentimeterzahl der titrierten Alkoxybestimmung subtrahiert. Die Differenz gibt mit dem Titer, ausgedrückt in Grammen $\frac{\text{Alkoxy}}{\text{Kubikzentimeter}}$, multipliziert die Anzahl Gramme Alkoxy in der verwendeten Substanz. Ich führe hier als Beispiel eine solche Bestimmung an.

Abgewogen: 0.0948 g Veratrol

Stand der Thio-	{	sulfatbürette	vor der Titration	0.00	} $D = 0.12$
		nach der Titration des ausgeschiedenen	Jods	26.40	
		nach der Titration des gebildeten JH . . .		27.50	
		nach der Titration der Blindprobe.		27.62	
Gesamtverbrauch: 27.38 cm^3					

1 cm^3 Thiosulfatlösung entspricht 0.0015342 g OCH_3

gefunden: 44.31% OCH_3

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$: 44.94% OCH_3

Im folgenden ist eine Anzahl ausgeführter Methoxyl- und Äthoxylbestimmungen in Form einer Tabelle angegeben. Bei Substanzen, die mir nicht vollständig rein zur Verfügung standen, habe ich den Alkoxywert nach der Zeiselschen Methode gewichtsanalytisch bestimmt und der nach ihr gefundene Wert ist allein maßgebend für den Wert, den sie maÑanalytisch lieferte; ganz besonders ist dies bei den Äthoxylbestimmungen der Fall. Trotzdem enthält die Tabelle auch den theoretischen, auf reine Substanz berechneten Wert.

I. Methoxylbestimmungen.

Substanz	Abgewogen Gramm	Verbrauch an cm^3 Thio-sulfat	1 cm^3 Thiosulfat entspricht Gramm OCH_3	Ge-funden Prozent OCH_3	Ge-wichts-analy-tisch nach Zeisel	Berechn-et Prozent OCH_3
Anissäure	0·2236	29·18	0·001534	20·02	—	20·40
	0·1413	18·85	>	20·46		
	0·1356	17·76	>	20·09		
	0·1091	14·51	>	20·40		
	0·1233	16·23	>	20·19		
	0·1987	26·68	>	20·59		
	0·2091	27·69	>	20·31		
Pyrogalloltrimethyl-äther	0·0950	29·83	0·001762	55·32	—	55·87
	0·0954	29·88	>	55·18		
	0·0907	28·75	>	55·85		
Guajacol	0·1082	15·72	>	25·59	—	25·04
	0·2667	37·34	>	24·66		
<i>p</i> -Nitranisol	0·3381	36·20	>	18·86	—	20·26
	0·3039	34·10	>	19·77		
	0·2826	31·12	>	19·40		
Anissäuremethyl-ester	0·1681	35·30	>	37·00	37·12	37·35
	0·1946	41·70	>	37·75		
	0·1928	41·30	>	37·74		
	0·0960	23·25	0·001534	37·15		
	0·0897	21·47	>	36·72		
Trimethyl- <i>o</i> -Oxy-fisetol	0·1104	25·66	0·001762	40·95	40·65 ¹	41·14
Trimethyl- <i>o</i> -Oxy-fisetolmethyläther	0·0899	26·16	>	51·27	51·35 ¹	51·67
Opiansäure- ψ -methylester	0·1183	27·43	>	40·86	41·50	41·52
	0·1060	28·32	0·001530	40·99		
	0·1714	44·90	0·001534	40·18		
	0·1029	27·12	>	40·43		
	0·0939	24·95	>	40·76		
	0·0946	25·88	>	41·96		
	0·0542	14·46	>	40·92		
Veratrol	0·0941	27·27	>	44·94	—	44·94
Acetyl-6-Nitrogua-jacol	0·2253	21·40	0·001530	14·53	—	14·69

¹ Bestimmt von Herzig und Hoffmann, Ber. Deutsch. Chem. G., 42, 157 (1909).

II. Äthoxylbestimmungen.

Substanz	Abge- wogen Gramm	Ver- brauch an cm^3 Thio- sulfat	1 cm^3 Thiosulfat entspricht Gramm OC_2H_5	Ge- funden Prozent OC_2H_5	Ge- wichts- analy- tisch nach Zeisel	Berech- net Pro- zent OC_2H_5
<i>p</i> -Oxybenzoë- säureäthylester	0·1481	17·16	0·0022279	25·81	26·17 Mittel aus 8 Bestim- mungen	27·12
	0·1388	16·37	»	26·27		
	0·1271	14·78	»	25·90		
	0·1738	20·19	»	25·88		
	0·1937	22·30	»	25·65		
	0·1911	21·90	»	25·53		
	0·1476	17·65	0·0021032	25·15		
	0·1769	21·56	»	25·63		
	0·1462	17·65	»	25·39		
0·1269	15·40	»	25·52			
Benzoësäure- äthylester	0·2076	28·10	»	28·46	27·88 Mittel aus 5 Bestim- mungen	30·01
	0·1438	19·75	»	28·88		
	0·1948	25·80	»	27·85		
	0·1719	22·30	»	27·28		
Phtalsäuremono- äthylester ¹	0·1849	20·30	»	23·09	22·81	23·20

Auch Bestimmungen, bei welcher die Substanz Methoxyl- und Äthoxylgruppen enthält, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit ausführen.

Aus einer großen Fülle von Bestimmungen, von denen hier nur ein sehr kleiner Teil angeführt ist, ersieht man, daß die Fehler größer sind als die bei der gravimetrischen Bestimmung nach Zeisel. Ich finde, daß nach der dargelegten Methode, so weit sie bis jetzt ausgearbeitet ist, der Fehler zwischen + 0·5 und -1% zu liegen kommt; nach größerer Übung kann er bedeutend verringert werden.

Ein Fehlbetrag im Alkoxywerte kann einmal eintreten, wenn das betreffende Jodalkyl nicht vollständig zersetzt wird, also ein Teil unverändert die Bimssteinröhre passiert. Ich

¹ Dargestellt von W. v. Amann in krystallinischer Form.

habe Versuche angestellt, ob bei einer Bestimmung, die einen Fehlbetrag ergeben hat, Jodalkyl nach dem Passieren der Zersetzungsröhre und der Absorptionsapparate nachweisbar ist. Es wurde nur eine ganz schwache Trübung in der zum Nachweis dienenden alkoholischen Silbernitratlösung beobachtet. Immerhin ist es also möglich, daß bei einem zu raschen Durchtreiben des Jodalkyls dieses die glühende Röhre unverändert passieren kann und somit ein Minus am Betrag sich ergibt. Ein Plus ergibt der Umstand, daß bei der teilweisen Verbrennung des Jodalkyls Kohlensäure gebildet wird, die sich in der Absorptionsflüssigkeit löst und dann auf das Kaliumjodid und Kaliumjodatgemisch jodabscheidend einwirkt. Dazu kommt noch der Kohlensäuregehalt des Wassers und andere ebenfalls jodausscheidende Verunreinigungen der Reagenzien. Diese zwei letzten Fehlerquellen sind übrigens durch die Blindprobe ausschaltbar, können aber trotzdem die Konstanz der Werte beeinträchtigen. Dieses sind der Methoxyl- und Äthoxylbestimmung gemeinsame Fehlerquellen. Die Äthoxylbestimmung hat noch eine weitere Fehlerquelle, die, wie ich vorgreifend bemerken will, vollständig auszuschalten möglich ist.

Es muß hier die wichtige Bemerkung gemacht werden, daß eine Zersetzungsröhre, die lediglich nur für Methoxylbestimmungen verwendet werden soll, nur mit Bimssteinstückchen ausgefüllt zu werden braucht; ein Platin ist nicht nötig. Als nun mit einer nur Bimsstein enthaltenden Zersetzungsröhre Äthoxylbestimmungen ausgeführt wurden, zeigte sich, daß der gefundene Wert um mehrere Prozente zu niedrig ausfiel. Das war um so auffallender, da das Jodäthyl bedeutend leichter zersetzlich ist als das Jodmethyl. Bei diesen Bestimmungen hatte der Kolbeninhalt nach ausgeführter Jodtitration einen ausgesprochenen Geruch nach Jodkohlenwasserstoffen, in manchen Fällen bemerkte man sogar weiße Blättchen auftreten, die den Geruch in noch erhöhterem Maße besaßen. Es war nun anzunehmen, daß sich beim Durchleiten von Jodäthyl über den glühenden Bimsstein ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden, die dann beim Zusammentreffen mit der jodhaltigen Absorptionsflüssigkeit Jod addieren und

es so der Titration entziehen.¹ Es mußten also Vorkehrungen getroffen werden, die es ermöglichten, die gebildeten Kohlenwasserstoffe vollständig zu verbrennen, was durch Platin und Platinasbest in der angegebenen Art zu erreichen war. Nach Verwendung einer mit Platin beschickten Zersetzungsröhre erhielt ich richtige Werte und der Geruch war ebenfalls verschwunden. Dies wäre eine nur der Äthoxylbestimmung anhaftende Fehlerquelle, die zwar sehr eingeschränkt werden kann, aber als solche immer bestehen bleibt.

Ich habe die bestimmte Hoffnung, daß es gelingen wird, die der dargelegten Methode anhaftenden kleinen Fehler zu beseitigen, namentlich wenn sie von seiten anderer als einer Nachprüfung würdig gefunden wird.

Herrn W. v. Amann sei hier für einige ausgeführte Methoxylbestimmungen Dank gesagt.

¹ Bei Versuchen, die den Zweck hatten, die Natur dieses stark riechenden Stoffes festzustellen, fand ich, daß ihm die Konstitution eines Dijodäthans $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2\text{J}$ zukommt. Der Vorgang, der sich da abspielt, wird folgender sein: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{J} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HJ}$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{J} \rightarrow \text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2\text{J}$. Über diese Versuche wird noch zu berichten sein.