

# Über die quantitative Methoxylbestimmung

von

cand. phil. **Wilhelm Kropatschek.**

Monatshefte für Chemie, 25, 583-592 (1904)

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

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  $J_2 + HCO_2H = 2HJ + CO_2$ ) 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.

