

mung beschrieben ist, hat aber für diese Bestimmung eine größere Bedeutung als für die Methoxylbestimmung; denn erfahrungsgemäß wird durch Pyridin nur Jodmethyl mit Leichtigkeit und vollständig absorbiert, während die Jodide der übrigen Alkyle entweder gar nicht oder unvollständig zur Absorption gelangen. Man ist also in der Lage, aus einem Unterschiede zwischen den auf gravimetrischem Wege und den auf titrimetrischem Wege gewonnenen Zahlen zu entscheiden, ob alle durch die gravimetrische Methode ausgewiesenen Methylgruppen auch wirklich Methylgruppen sind oder nicht.

Einige Analysenbeispiele für die mikroanalytische Bestimmung der Methylimidgruppe.

a) Gewichtsanalytisch:

Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$.

1. 3,780 mg:	1. Destillation	8,45 mg AgJ = 14,30% CH_3
	2. „	0,74 mg AgJ = 1,25% CH_3
		9,19 mg AgJ = 15,55% CH_3
		2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3
2. 4,005 mg:	1. Destillation	4,22 mg AgJ = 6,74% CH_3
	2. „	3,64 mg AgJ = 5,82% CH_3
	3. „	1,66 mg AgJ = 2,62% CH_3
	4. „	0,73 mg AgJ = 1,19% CH_3
		10,25 mg AgJ = 16,37% CH_3
		2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3

Atropin: $C_{17}H_{23}NO_3$.

5,740 mg:	1. Destillation	4,16 mg AgJ = 4,64% CH_3
	2. „	0,54 mg AgJ = 0,60% CH_3
		4,70 mg AgJ = 5,24% CH_3
		1 CH_3 ber.: = 5,20% CH_3

Cocain-Hydrochlorid: $HCl \cdot N(CH_3)C_4H_{10} \begin{cases} OCOC_6H_5 \\ COOCH_3 \end{cases}$

4,633 mg:	3,20 mg AgJ = 4,42% CH_3 am Sauerstoff.
	3,13 mg AgJ = 4,34% CH_3 am Stickstoff.
	1 CH_3 ber.: 4,42%

b) maßanalytisch:

 Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$.

5,628 mg:	1. Destillation	5,76 ccm	$\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 15,37% CH ₃
	2. „	0,64 ccm	$\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 1,17% CH ₃
		6,40 ccm	$\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 17,08% CH ₃
			2 CH ₃ ber.: = 16,68% CH ₃

Sehr bemerkenswerte Fortschritte in der Methylimidbestimmung verdanken wir Siegfried Edlbacher; er hat sie in der Zeitschrift f. physiolog. Chemie 101, 278—287, 1918 veröffentlicht. Er verwendet dazu einen Apparat¹⁾, der sich von dem früher beschriebenen vor allem dadurch unterscheidet, daß das Zersetzungskölbchen aus Quarz erzeugt ist und mit Schliff und zwei Federklammern an die übrigen Glasteile desselben angefügt wird. Dies ermöglicht es, die Erhitzung im Sandbade statt im stark rauchenden Vaselinebade vorzunehmen und setzt die Gefahr des Springens des Kölbchens wesentlich herab. Nach unseren Erfahrungen wäre es vorteilhafter, am Quarzkölbchen nicht den Hohlkonus, sondern den Konus des Schliffes anzubringen, weil bei der bisherigen Art der Ausführung und stärkerer Ausdehnung des gläsernen Konus infolge höherer Temperatur Sprengung des sich kaum ausdehnenden Quarzhohlkonus eintreten kann, wie es uns vorgekommen ist. Bei umgekehrter Anordnung des Schliffes ist hingegen weder dieses zu befürchten, noch daß der Schliff undicht wird, weil die Federklammern dagegen hinreichend Schutz bieten. Weiter hat Edlbacher statt einer zwei Waschvorrichtungen an dem sonst gleichgestalteten Apparate angebracht und füllt beide mit einer 5proz. Cadmiumsulfatlösung. Diese genügt, um sowohl Jodwasserstoffsäure als auch Schwefelwasserstoff, der nach seinen Erfahrungen gegenwärtig in der käuflichen Jodwasserstoffsäure reichlich enthalten ist, vollkommen zurückzuhalten, und der Übertritt von Jod wird nach seinen Erfahrungen bereits durch die in größerer Menge angewandte und überdestillierende Jodwasserstoffsäure völlig verhindert, so daß eine Phosphorsuspension entbehrlich erscheint, was aber nicht hindern soll, roten Phosphor der Cadmiumsulfatlösung zuzusetzen. Den wichtigsten

¹⁾ Der Mikromethylimidapparat mit Quarzkölbchen wird sowohl von Heraeus in Hanau als auch von Haack in Wien ausgeführt.

Fortschritt erzielte Edlbacher schließlich dadurch, daß er im Zusatz von 1—2 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten Goldchloridlösung ein Mittel gefunden hat, das die Abspaltung von Alkylgruppen katalytisch derart beschleunigt, daß bereits mit einer einmaligen Destillation auch unter Benutzung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 und einer Temperatur von 300—360° nach 30 Minuten alles Alkyl abgespalten wird. Die Zukunft wird uns erst lehren, ob diese katalytische Beschleunigung durch Goldchlorid für die verschiedensten Körperklassen allgemeine Geltung hat. Die von Edlbacher sonst eingeschlagene Arbeitsweise deckt sich übrigens vollkommen mit der früher geschilderten.

XIII. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung.

Für die Bestimmung der Temperatur kleiner Flüssigkeitsmengen ist durch die glänzenden Leistungen der Firma Siebert & Kühn in Kassel ein so ausgezeichnetes Hilfsmittel in seinen neuen Beckmannschen Thermometern geschaffen worden, daß es für mich schon im Jahre 1912 verlockend war, Molekulargewichtbestimmungen in kleinen Substanzmengen zu versuchen. Wenn wir an die Berechnung desselben aus der Siedepunktserhöhung denken, so ergibt sich, daß wir durch Herabdrücken der Menge eines Lösungsmittels auch eine proportionale Verminderung der angewendeten Substanzmenge vornehmen können. Außer ihren vorzüglichen Thermometern fertigte mir die genannte Firma auch ein entsprechend verkleinertes Siedegefäß mit Innenkühler an, in welchem bei Anwendung von etwa 3 g kleinen Platintetraedern 1,5 ccm Flüssigkeit erforderlich waren, um die klein dimensionierte Quecksilberkugel des Thermometers allseits zu umspülen. Bei den Versuchen, nach den bisher angewendeten Prinzipien das Lösungsmittel im Sieden zu erhalten, ergab sich die Unmöglichkeit, eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen. Erst als von dem Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, abgegangen und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, daß die in gleichmäßiger Bewegung befindliche Luft erwärmt und am Siedegefäß vorbeistreichen gelassen wurde, konnte ein Gleichbleiben der abgelesenen Temperatur