

stark ammoniakalischem Wasser digeriert, abgeseugt, erschöpfend mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das so vorbereitete Präparat wird für den Gebrauch in weithalsigen Glasstöpselflaschen unter Wasser aufbewahrt. Vor jeder Bestimmung hat man das über dem roten Phosphor stehende Wasser abzugießen, durch neues zu ersetzen und den Phosphorschlamm aufzuschütteln. Ich bemerke ausdrücklich, daß Phosphorpräparate, die in dieser Weise einen solchen Wasserwechsel durch fast ein Jahr täglich erfahren haben, tags darauf immer wieder einen deutlichen Geruch nach Phosphorwasserstoff zeigen.

Die Jodwasserstoffsäure.

Da man heutzutage sowohl von der Firma E. Merck in Darmstadt als auch von Kahlbaum in Berlin mit besonderer Sorgfalt hergestellte Jodwasserstoffsäure für die Zwecke der Methoxylbestimmung von der Dichte 1,7 erhält, so lohnt es sich nicht, die Darstellung und Reinigung dieses Reagens selbst vorzunehmen. Zu beachten ist, daß alle Einflüsse, welche die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Jodabscheidung herbeiführen, wie etwa das Stehen im Licht, sorgfältig zu vermeiden sind. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß ein Präparat, welches nach zwei Jahren schon sehr tiefbraun und undurchsichtig geworden war, zu niedrige Methoxylwerte lieferte, offenbar weil die Konzentration der unzersetzten Jodwasserstoffsäure unter den Wert von 1,7 gesunken ist. Wohl nur in ganz seltenen Fällen dürfte man genötigt sein, Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,90 zu verwenden.

Die alkoholische Silberlösung.

20 g Silbernitrat löst man in 500 g 95proz. Alkohol und kocht die Lösung durch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Dabei scheidet sich infolge der Reduktion Silber in feinsten Verteilung ab, von welchem nach 1—2tägigem Stehen in eine größere dunkle Vorratsflasche abgegossen wird.

Herr Dr. Hans Lieb hat es unternommen, die jüngst von Kirpal und Bühn in Prag¹⁾ empfohlene Abänderung bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methoxylgruppen zu versuchen. Es hat sich dabei gezeigt, daß Pyridin in der Menge wie

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 36 (1915), S. 853.

die sonst angewendete Silberlösung nicht genügt, um das gebildete Methyljodid völlig zu absorbieren. Aus diesem Grunde wurde die

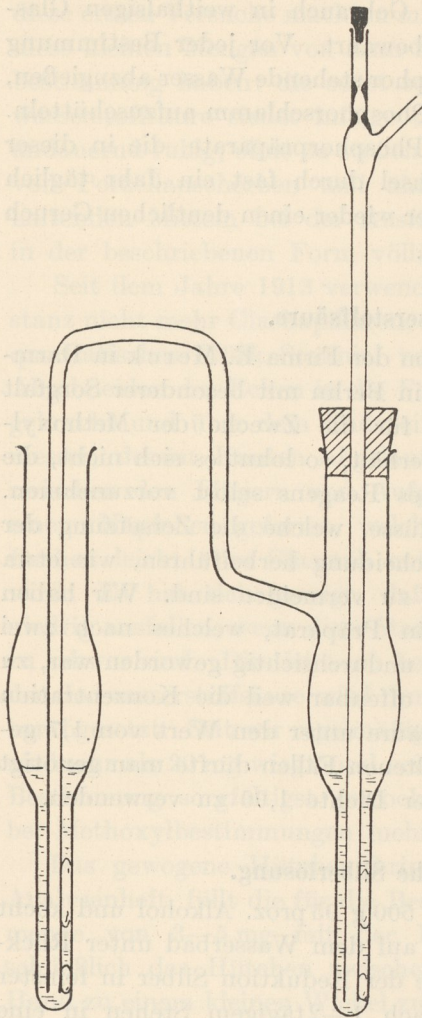


Abb. 34. Vorlage zur Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

erste bauchige Eproutette mit einem zweiten seitlich angesetzten Gaseinleitungsrohr, welches in eine zweite ebenso gestaltete bauchige Eproutette bis zum Boden hineinragte, versehen und mit Hilfe eines dicht schließenden Korkes an das Gaseinleitungsrohr des Methoxylapparates angesteckt (Abb. 34). Erst bei dieser Anordnung trat völlige Absorption des gebildeten Methyljodides ein. Die beiden Vorlagen wurden in eine Abdampfschale aus Glas mit ebenem Boden ausgeleert und mit Alkohol quantitativ abgespült. Dem durch Abdampfen auf dem Wasserbad gewonnenen und in Wasser gelösten Rückstand wird eine minimale Menge von Kaliumchromat, am besten mit einer haarfeinen Glaskapillare zugesetzt und hierauf mit 0,001-Normalsilberlösung bis zum Eintritt der ersten Spuren eines schwach bräunlichen Tones titriert. Dieser Farbumschlag ist bei Tageslicht nach einiger Übung gut, bei künstlicher Beleuchtung etwas schwer wahrzunehmen. Obwohl die Resultate außerordentlich befriedigend sind und überdies die Pyridin-

methode auch bei schwefelhaltigen Körpern einwandfrei anwendbar ist, empfiehlt sich doch die gravimetrische Methode der Methoxylbestimmung mehr, weil sie jederzeit, auch bei künst-

lichem Licht und ebenso schnell wie die titrimetrische auszuführen ist. In schwefelhaltigen Körpern läßt sich ebenso genau der Methoxylgehalt nach der mikrogravimetrischen Methode bestimmen, wenn man statt der wässerigen Phosphorsuspension in die Waschvorrichtung des Apparates eine Suspension von rotem Phosphor in 5proz. Kadmiumsulfatlösung einfüllt.

Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung.

a) Gewichtsanalytisch bei Abwesenheit von Schwefel.

Vanillin:

$$3,750 \text{ mg} : 5,78 \text{ mg AgJ} = 20,37\% \text{ OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 20,40\% \text{ OCH}_3.$$

Veratrumsäure $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4$:

$$3,210 \text{ mg} : 8,24 \text{ mg AgJ} = 33,92\% \text{ OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 34,07\% \text{ OCH}_3.$$

b) Gewichtsanalytisch bei Anwesenheit von Schwefel.

5proz. Cadmiumsulfatlösung als Schwefelwasserstoff absorbierendes Mittel in der Waschvorrichtung des Methoxylbestimmungsapparates.

Vanillin (mit einem Zusatz von Kaliumsulfat).

$$4,030 \text{ mg (mit } 3,71 \text{ mg K}_2\text{SO}_4) : 6,23 \text{ mg AgJ} = 20,43\% \text{ OCH}_3$$

$$\text{Ber.:} 20,40\% \text{ OCH}_3$$

c) Maßanalytisch mit und ohne Schwefel. Pyridin als Absorptionmittel für Methyljodid nach Kirpal.

Vanillin ohne Zusatz.

$$5,750 \text{ mg} : 3,73 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-AgNO}_3 = 20,13\% \text{ OCH}_3$$

$$\text{Ber.:} = 20,40 \text{ OCH}_3.$$

Vanillin mit einem Zusatz von Kaliumsulfat.

$$6,084 \text{ mg (mit } 2,167 \text{ mg K}_2\text{SO}_4) : 3,94 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-AgNO}_3$$

$$= 20,10\% \text{ OCH}_3$$

$$\text{Ber.:} = 20,40\% \text{ OCH}_3.$$

Bezüglich der historischen Entwicklung, Kritik und einschlägigen Literatur verweise ich auf den außerordentlich gründlichen Artikel „Über Methoxyl- und Methylimidbestimmung“ von J. Herzig, Wien in Abderhaldens Handbuch der biologischen