

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

Arbeitsmethoden 1921, S. 509—534, sowie auf den Nachtrag dazu auf S. 917—919.

Zur Bestimmung von Glycerin und Alkohol haben Maximilian Ripper und Franz Wohack eine maßanalytische Methoxylbestimmung beschrieben, die dem Verfahren von A. Klemenc nachgebildet ist. Näheres darüber in: Zeitschr. f. d. landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich 19, 372; 20, 102; Monatshefte f. Chemie 34, 6 und im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 1921, I, 3/3, S. 547—552.

XII. Die mikroanalytische Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff.

Nachdem die mikroanalytische Methoxylbestimmung ausgearbeitet war, lag es nahe, auch die Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen in Bearbeitung zu nehmen. Tatsächlich wurde das schon im Jahre 1913 in Innsbruck, allerdings mit sehr mäßigem Erfolge versucht, denn das Kölbchen sprang bei der damaligen Art der Ausführung nach einer, längstens zwei Bestimmungen und das Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure konnte noch nicht mit voller Sicherheit und Bequemlichkeit ausgeführt werden.

Im Winter 1915 wurde die Sache von mir im Verein mit Herrn Dr. Lieb neuerlich in Angriff genommen. Von den vielen Formen der Apparate, die anfänglich versucht wurden, hat sich die nachstehende als einwandfrei erwiesen. (Abb. 35.)

Es hat sich gezeigt, daß das aus dem Kölbchen *SK* von etwa 20 mm Durchmesser etwas schräg gegen die Vertikale aufsteigende Siederohr eine Länge von 150—160 mm und einen äußeren Durchmesser von 6—7 mm haben soll. Kürzere und dickere Siederöhren *SR* machen wiederholte Destillationen notwendig, während man bei dieser Dimension schon bei der ersten Destillation fast den gesamten Wert für die am Stickstoff sitzenden Methylgruppen erhält. Das Röhrchen *A* für das Einbringen der Substanz und für den Eintritt des Kohlendioxidstromes in den Apparat besitzt, zum Unterschiede vom Methoxylapparat, hier ebenfalls eine erheblichere Länge von mindestens 100—140 mm. Es wird besser über den kugeligen Anteil des Kölbchens als in die Kugel selbst eingepflanzt, weil dadurch die Lebensdauer des Kölbchens ungleich