

die Rechnung verlangt und wiederholt die Bestimmung des Wirkungswertes der nunmehrigen verdünnten Lösung an einer neuen Portion Bernsteinsäure. Der jetzt geringfügige Unterschied des Wirkungswertes dieser Lösung gegenüber einer $\frac{1}{45}$ normalen wird durch einen neuerlichen Wasserzusatz ausgeglichen. Bei der Titration ist darauf zu achten, daß sie rasch und in einem Zuge durchgeführt wird; man wird sich dabei überzeugen, daß 0,01 ccm dieser Lösung den Umschlag von farblos nach deutlichem, mehrere Sekunden bestehendem Rosa gibt. Bei längerem Zuwarten verschwindet allerdings diese Färbung infolge Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, daher ist ununterbrochenes Arbeiten eine Vorbedingung für genaue Resultate. Die Genauigkeit derselben steht nicht im geringsten gegenüber der Genauigkeit zurück, wie sie bei den volumetrischen Karboxylbestimmungen innerhalb der bisher üblichen Größenordnung der verwendeten Substanzmengen gewonnen wurde.

XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Die Möglichkeit ihrer Ausführung war, man kann so sagen, mit der Konstruktion eines entsprechenden Apparatchens gegeben. Aus der nachstehenden Zeichnung Fig. 30 desselben ist zu entnehmen, daß das Siedekölbchen *SK* von einem Fassungsraum von etwa 3—4 ccm einen seitlichen Ansatz *A* zum Einführen der Substanz und zum Zwecke der Kohlendioxyddurchleitung während der Bestimmung trägt. Um zu vermeiden, daß während der Bestimmung Dämpfe daraus entweichen, wird sein Querschnitt verengt, was durch Hineinschieben eines lose sitzenden Glasstabes oder noch besser, weil leichter, eines dünnwandigen zugeschmolzenen Glasrohres gelingt. Damit es nicht in das Innere des Kölbchens hineinrutscht, brachte ich ursprünglich in diesem seitlichen Ansatzröhrchen ein Glaskügelchen an; in neuerer Zeit ziehe ich es vor, das aus dem entsprechenden Glasröhrchen gefertigte Verschlußstäbchen an einer Stelle leicht zu kröpfen, wodurch das Hineinrutschen in viel einfacherer Weise vermieden wird. Schneidet man das Ansatzröhrchen etwas schräg ab, so ist damit auch eine etwaige Verlegung des Gasstromes völlig vermieden. Das aus dem

Siedekölbchen emporsteigende Siederohr *SR* biegt oben um und geht in die Waschvorrichtung *W* über, die vor jeder Bestimmung

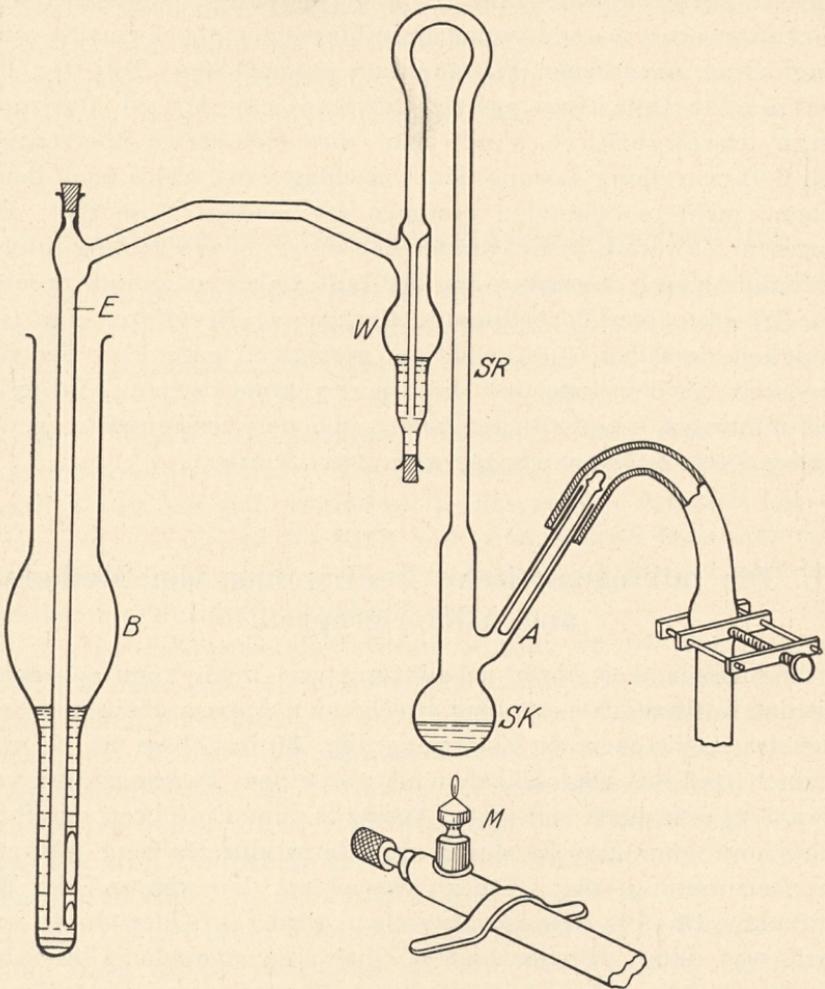


Fig. 30. Mikro-Methoxylbestimmungsapparat. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

M Mikrobrenner, *SK* Siedekölbchen mit aufsteigendem Steigrohr *SR* und seitlichem Ansatzröhrchen *A*, in seinem Innern befindet sich das Verschlußstäbchen und über dasselbe ist der Verbindungsschlauch mit Quetschhahn gezogen, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsrohr, *B* bauchige Epruvette.

mit einer Suspension von gewaschenem roten Phosphor in Wasser von seiner unteren Mündung her bei schief gehaltenem Apparate mit einem ausgezogenen Glasrohr bis zu einem Viertel ihrer Höhe gefüllt wird. Den Verschluß der Waschvorrichtung bildet ein win-

ziger Kork, der in die Mündung paßt. Die Waschvorrichtung steht durch ein nach oben konvexes Röhrchen mit dem vertikalen Gaseinleitungsrohr in Verbindung. Dieses nach oben konvexe Röhrchen wird am besten mit einem durchbohrten Kork, der entzweigeschnitten und über dem Röhrchen zusammengebunden worden ist, umgeben, um den Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können. Wählt man die Korkbohrung etwas weiter als der äußere Durchmesser des Glasröhrchens, so bleibt dem Apparaten noch eine kleine Beweglichkeit nach allen Richtungen, wodurch er gegen Zerbrechen ganz wesentlich geschützt ist. Der untere lange, gerade Teil des Gaseinleitungsrohres *E* endet offen. Der über der Ansatzstelle des gebogenen Röhrchens befindliche kurze, obere Teil des Gaseinleitungsrohres besitzt 1 oder 2 Wandverdickungen, durch die es zu einer Verengung des Lumens kommt. Vor Benutzung des Apparates bringt man ein Wassertröpfchen von oben her in das Röhrchen und darauf in die obere offene Mündung einen passenden Kork. Mit diesem „Wasserverschluß“ ist es mir gelungen, ohne Anwendung komplizierterer Hilfsmittel eine für Jodmethyl dämpfe und die Dämpfe ähnlicher Verbindungen absolut einwandfreie, sichere Verschließung des Röhrchens zu erzielen. Als Vorlage dient eine auf der Tischplatte stehende bauchige Epruvette *B*, die mit alkoholischer Silberlösung beschickt wird. Die Erfahrung hat gelehrt, daß, wenn diese bauchige Epruvette in ihrem unteren Teil, wie in der Zeichnung angedeutet, nur einen Querschnitt von 7—8 mm in einer Länge von 50 mm besitzt, die Absorption von Jodmethyl quantitativ schon in dieser erfolgt, denn die Silberlösung in einer zweiten, daran angeschlossenen Vorlage hat niemals eine Trübung erfahren.

Vor jeder Bestimmung wird der Apparat entleert, die beiden Korke entfernt und zuerst unter dem Strahl der Wasserleitung und endlich mit destilliertem Wasser abgespült. Es hat sich als unerläßlich erwiesen, das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung zu trocknen, am besten, indem man über das Ansatzröhrchen den Schlauch der Pumpe stülpt und unter schwachem Erwärmen einen lebhaften Luftstrom durchsaugt. Im Interesse der restlosen Gewinnung des Jodsilberniederschlags ist es gelegen, daß jene Glasoberflächen, die später mit dem Niederschlag in Berührung kommen, vollkommen rein und fettfrei gemacht werden. Zu diesem Zwecke füllt man die gewaschene bauchige Epruvette mit Schwefel-

chromsäuregemisch voll und stellt den Methoxylbestimmungsapparat mit seinem Gaseinleitungsrohr in dieselbe hinein. Nach wenigen Minuten wird das Gaseinleitungsrohr außen, sowie vom kurzen oberen Ansatz aus, innen mit destilliertem Wasser rein gespült. Die Waschvorrichtung füllt man mit der Phosphorsuspension, indem man den Apparat nahezu horizontal hält und mit einem ausgezogenen Glasröhrchen die Phosphorsuspension hineinlaufen läßt. Wenige Körnchen Phosphor genügen, zuviel schadet eher. Das zuvor mit destilliertem Wasser reingespülte Gaseinleitungsrohr wird schließlich noch außen sowie innen mit Alkohol abgespült, eine Maßnahme, die sich als sehr empfehlenswert erwiesen hat. Hierauf bringt man aus einer Spritzflasche oder mit einem Glasstab einen Tropfen destilliertes Wasser auf die obere Öffnung und darüber sofort den entsprechenden Kork, um den erwähnten Wasserverschluß herzustellen. Der Apparat wird nun mit dem Kork in einer Stativklemme befestigt, die bauchige Eprouvete nach sorgfältigem Ausspülen mit Wasser auch mit Alkohol ausgespült, um das Wasser zu entfernen und mit alkoholischer Silbernitratlösung so weit gefüllt, daß das Niveau derselben etwas über ihren verjüngten Teil reicht. Durch Senken der Klemme führt man das Gaseinleitungsrohr bis auf den Grund der bauchigen Eprouvete ein, die man am besten in ein Becherglas auf die Tischplatte stellt. Die aufsteigenden Blasen werden dort infolge Raumbehinderung flachgedrückt und es kommt somit zu einer reichlichen flächenhaften Berührung derselben mit der alkoholischen Silberlösung, womit sich die Vollständigkeit der Absorption erklärt.

Den Apparat beschickt man nun von seinem Ansatzröhrchen aus der Reihe nach zuerst mit etwa 1,5 ccm reiner Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen ($d = 1,70$) und setzt entweder 2 Tropfen Essigsäureanhydrid oder einige Kristalle Phenol¹⁾ oder manchmal auch beides zu, denn beides hat sich sehr bewährt, und schließlich die abgewogene Substanz. Durch Einführen des gekrüpfen beiderseits geschlossenen Glasröhrchens in das Ansatzröhrchen wird er verschlossen und die Verbindung mit einem Kipp-schen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd mit einem Kautschukschlauch hergestellt, der über das vorragende Ende des besagten Verschlußstückes und über das Ansatzröhrchen darüber gestülpt wird. Vom anderen Ende des Schlauches hat man

¹⁾ F. Weishut, Monatshefte f. Chemie 33 (1912), S. 1165; 34 (1913), S. 1549.

zuvor ein Watteflöckchen oder einige weiche Bindfadenstücke mit einem Draht eingeschoben. Über dieser Stelle bringt man einen Schraubenquetschhahn an. Durch diesen Kunstgriff ermöglicht man eine außerordentlich feine Regulierung des Gasstromes und erreicht es mit Leichtigkeit, daß in der Silberlösung nie mehr als 2 Gasblasen auf einmal im Aufsteigen begriffen sind.

Nun bringt man in einer Entfernung von etwa 15 mm unterhalb des Siedekölbchens eine ganz klein gedrehte, entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners an. Es ist selbstverständlich, daß durch die Erwärmung eine Beschleunigung des Gasstromes stattfindet, und es wäre ein Fehler, jetzt den Quetschhahn zu handhaben, denn nach Eintritt des Siedens stellt sich von selbst das ursprüngliche Tempo der aufsteigenden Blasen wieder ein. Nach längstens 3 Minuten sieht man die ersten Anfänge einer Niederschlagsbildung am unteren Ende des Einleitungsrohres. In der Regel ist nach der 8. bis 10. Minute eine weitere Vermehrung des mittlerweile grobflockig kristallinisch gewordenen Niederschlages nicht mehr zu beobachten. Nichtsdestoweniger läßt man, um die letzten Reste von Jodmethyl in die Vorlage überzutreiben, die Flüssigkeit bis nach Ablauf der 20. Minute sieden.

Um den Versuch zu beenden, entfernt man den Brenner, stellt den Apparat mit der Klemme so hoch, daß das untere Ende des Einleitungsrohres in den leeren Teil der bauchigen Erweiterung der Vorlage hineinreicht, entfernt den Kork vom Wasserverschluß und spült das Einleitungsrohr zuerst außen und dann mit einem kurzen Stoß von oben her aus einer Spritzflasche mit Wasser ab. Sollten trotzdem noch einige Teilchen von Jodsilber daran haftengeblieben sein, so wiederholt man dieses Abspülen mit einigen Tropfen Alkohol, um darauf sofort wieder das Abspülen in der geschilderten Weise mit Wasser vorzunehmen. Die aufeinanderfolgende Benutzung von Alkohol und Wasser als Spülflüssigkeit löst auch hartnäckig fest-sitzende Niederschlagsteilchen, falls die Glasfläche ursprünglich rein und fettfrei gewesen ist, infolge des bekannten Oberflächen-spannungsphänomens mit Leichtigkeit los. Sollte trotz aller Vorsicht an irgendeiner Stelle ein größeres Teilchen nicht zu entfernen sein, so kann man mit vollem Erfolg dasselbe durch Benutzung des „Federchens“ loslösen. Der Inhalt der bauchigen Eprouvete hat sich beim Abspülen so weit vermehrt, daß das Niveau etwas über die Mitte der bauchigen Erweiterung reicht. Nach Zusatz von

5 Tropfen konzentrierter halogenfreier Salpetersäure stellt man die Vorlage in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Erscheinungen beginnenden Siedens bemerkbar sind. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sich das Abdampfen des Alkohols, wie es die Makroanalyse vorschreibt, als vollkommen überflüssig erwiesen hat und daß in der kurzen Zeit der Erwärmung von 1—2 Minuten die Halogensilberdoppelverbindung völlig bis zum Ende zersetzt worden ist. Das abgeschiedene Jodsilber wird nach erfolgter Abkühlung unter dem Wasserstrahl oder in einem mit kaltem Wasser gefüllten Becherglas auf einem Filterröhrchen in der bekannten Weise abgesaugt und nach entsprechender Zeit gewogen.

Die Vorbereitung der Substanz für die Methoxybestimmung.

Ursprünglich habe ich die Wägung der Substanz in 1 mm weiten, 12 mm langen Glaskapillaren vorgenommen, indem die Kapillare zuerst leer und dann nach senkrechtem Aufstoßen derselben in die entsprechend getrocknete Substanz, wieder gewogen wurde. Bei dieser Einfüllungsart durch Einbohren der Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelang es, 3—5 mg derselben unterzubringen. Nach allseitigem Abwischen konnte für die 2. Wägung die Kapillare so auf die Wagschale gebracht werden, daß ihr gefülltes Ende über dieselbe vorragte. Um bei den weiteren Hantierungen Verluste zu vermeiden, wurde ein quadratisches Stückchen Stanniol von 6 mm Seite auf das Analysenheft gelegt und die Kapillare in horizontaler Lage auf dasselbe so übertragen, daß ihr gefülltes Ende in die Mitte des Quadrates zu liegen kam und durch Zusammenlegen und Zusammendrehen des Stanniolblättchens jeder weitere Verlust vermieden werden konnte. Schon diese ersten Versuche machten mich mit den Vorteilen bekannt, die diese kleinen Mengen von Zinn bei der Ausführung der Methoxybestimmung haben: die sonst so sehr zum Stoßen neigende Jodwasserstoffsäure siedet infolge des ausgeschiedenen Stannojodids andauernd ruhig, ohne zu stoßen, deshalb ist auch die Einbringung von Porzellanscherben und ähnlichen den Siedeverzug hintanhaltenden Mitteln bei der Ausführung der Methoxybestimmung in der beschriebenen Form völlig überflüssig.

Seit dem Jahre 1913 verwende ich für die Abwägung der Substanz nicht mehr Glaskapillaren, sondern Stanniolhütchen. Ein

quadratisches Stück Stanniol von etwa 16 mm Seite wird durch Abschneiden der Ecken in die Form eines regelmäßigen Achteckes gebracht und über dem Ende eines Glasstabes von 5 mm Durchmesser, dessen Kanten abgelaufen sind, durch Zusammenrollen zwischen den Fingern und Aufpressen auf das Analysenheft zu einem Näpfchen geformt, welches sich durch entgegengesetztes Drehen leicht vom Glasstab entfernen läßt, worauf es gewogen wird. Es hat sich gezeigt, daß die Methoxylbestimmungen zu niedrig ausfallen, wenn diese Stanniolhütchen übermäßig groß und zu schwer sind. Dies ist auch begreiflich, denn die Konzentration der Jodwasserstoffsäure wird durch größere Zinnmengen merklich herabgesetzt. Seit wir regelmäßig darauf achten, daß das Hütchen nie mehr als 20 mg wiegt, und seitdem das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung sorgfältigst getrocknet wird, sind keine Mißerfolge bei Methoxylbestimmungen mehr zu verzeichnen gewesen.

Das gewogene Hütchen bringt man aus der Wage auf das Analysenheft, füllt die für die Bestimmung erforderliche Substanzmenge von 3—5 mg mit der Federmesserspitze ein und rollt schließlich das Hütchen zwischen den drei Fingern der rechten Hand zu einem kleinen Wickel zusammen, der nach kurzer Wartezeit gewogen und danach auf einem Kupferblock im Exsikkator zum Apparat übertragen werden kann.

Der rote Phosphor.

Das käufliche Handelspräparat eignet sich nicht ohne weiteres für die Methoxylbestimmung. Zum Zwecke seiner Reinigung wird es auf dem siedenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit stark ammoniakalischem Wasser digeriert, abgesaugt, 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 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 ist, zu niedrige Methoxylwerte lieferte, offenbar weil die Konzentration der unzersetzten Jodwasserstoffsäure unter den Werte 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 95 proz. Alkohol und kocht 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 abgossen 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 die sonst angewendete Silberlösung, nicht genügt, um das gebildete Methyljodid völlig zu absorbieren. Aus diesem Grunde wurde die erste bauchige Eprouvette mit einem zweiten seitlich angesetzten Gaseinleitungsrohr, welches in eine zweite ebenso gestaltete bauchige Eprouvette bis zum Boden hineinragte, versehen und mit Hilfe eines dicht schließenden Korkes an das Gaseinleitungsrohr des Methoxylapparates angesteckt (Fig. 31). 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 Kalium-

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

chromat, am besten mit einer haarfeinen Glaskapillare zugesetzt und hierauf mit 0,01-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 Pyridinmethode auch bei schwefelhaltigen Körpern einwandfrei anwendbar ist, empfiehlt sich doch die gravimetrische Methode der Methoxylbestimmung mehr, weil sie jederzeit, auch bei künstlichem 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 wässrigen Phosphorsuspension in die Waschvorrichtung des Apparates eine Suspension von rotem Phosphor in 5 proz. Kadmiumsulfatlösung einfüllt.

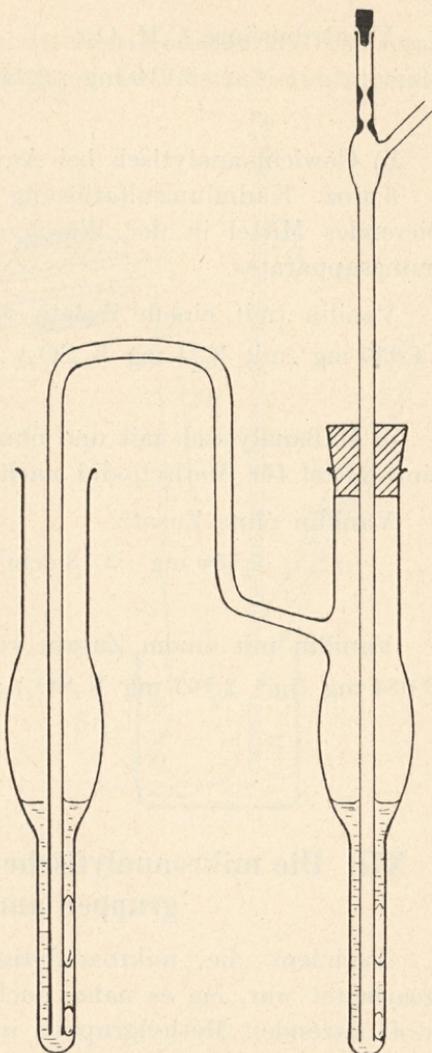


Fig. 31. Vorlage zur Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

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 $C_9H_{10}O_4$:

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

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

b) Gewichtsanalytisch bei Anwesenheit von Schwefel.

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

Vanilin (mit einem Zusatz von Kaliumsulfat).

$$4,030 \text{ mg (mit } 3,71 \text{ mg } K_2SO_4) : 6,23 \text{ mg AgJ} = 20,43\% \text{ OCH}_3$$

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

c) Maßanalytisch mit und ohne Schwefel. Pyridin als Absorptionsmittel 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.

$$6,084 \text{ mg (mit } 2,167 \text{ mg } K_2SO_4) : 3,94 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-AgNO}_3$$

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

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

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. (Fig. 32.)