

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.

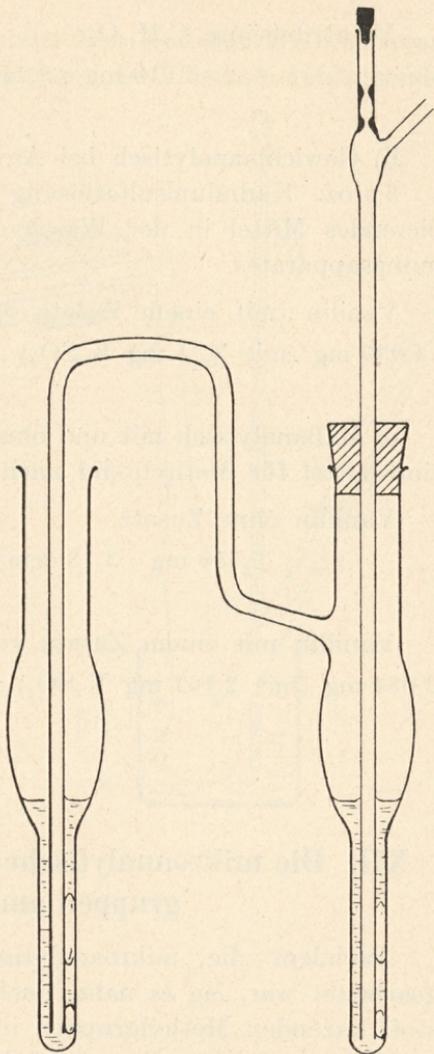


Fig. 31. Vorlage zur Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung.

a) Gewichtsanalytisch bei Abwesenheit von Schwefel.

Vanillin:

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

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