

bestimmung, auf Jodsilber weiterverarbeitet wird. So wie bei der Makroanalyse ist es auch bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methylgruppen erforderlich, die Zersetzung und Destillation zu wiederholen. Zu diesem Zwecke stülpt man über das Röhrechen für die Einleitung des Kohlendioxydes einen Schlauch und saugt die in der Vorlage angesammelte Jodwasserstoffsäure vorsichtig in das Kölbchen zurück. Die bauchige Erweiterung über dem Waschapparat hindert den Übertritt von Phosphorsuspension in die für die Jodwasserstoffsäure allein bestimmte Vorlage. Nun beginnt der Versuch von neuem; tatsächlich erhält man bei Erreichung der Zersetzungstemperaturen eine zweite Abscheidung der Jodsilberdoppelverbindung in der Vorlage, und bei manchen Körpern ist noch eine dritte Destillation erforderlich, um bis ans Ende der Reaktion zu gelangen, das dann erst erreicht ist, wenn die Jodsilbermenge unter 0,5% beträgt.

Auch bei der Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen hat Herr Dr. Lieb die Absorption in Pyridin versucht. Sie wird hier ebenso ausgeführt, wie sie bei der Methoxybestimmung beschrieben ist, hat aber für diese Bestimmung eine größere Bedeutung als für die Methoxybestimmung, 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 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% $CH_3$ .
			<hr/>
			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 <sub>3</sub> .
		2. „	3,64 mg AgJ = 5,82% CH <sub>3</sub> .
		3. „	1,66 mg AgJ = 2,62% CH <sub>3</sub> .
		4. „	0,73 mg AgJ = 1,19% CH <sub>3</sub> .
			<hr/>
			10,25 mg AgJ = 16,37% CH <sub>3</sub> .
			2 CH <sub>3</sub> ber.: = 16,68% CH <sub>3</sub> .

Atropin: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>.

	5,740 mg:	1. Destillation	4,16 mg AgJ = 4,64% CH <sub>3</sub> .
		2. „	0,54 mg AgJ = 0,60% CH <sub>3</sub> .
			<hr/>
			4,70 mg AgJ = 5,24% CH <sub>3</sub> .
			1 CH <sub>3</sub> ber.: = 5,20% CH <sub>3</sub> .

Kokain-Hydrochlorid: HCl. N(CH<sub>3</sub>)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>
 $\begin{matrix} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

	4,633 mg:	3,20 mg AgJ = 4,42% CH <sub>3</sub> am Sauerstoff.
		3,13 mg AgJ = 4,34% CH <sub>3</sub> am Stickstoff.
		1 CH <sub>3</sub> ber.: 4,42%

b) maßanalytisch:

Theobromin: C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

5,628 mg:	1. Destillation	5,76 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO <sub>3</sub> = 15,37% CH <sub>3</sub> .
	2. „	0,64 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO <sub>3</sub> = 1,71% CH <sub>3</sub> .
		<hr/>
		6,40 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO <sub>3</sub> = 17,08% CH <sub>3</sub> .
		2 CH <sub>3</sub> ber.: = 16,68% CH <sub>3</sub> .

### 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, Molekulargewichtsbestimmungen 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