

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 Methoxylbestimmung 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 Methoxylbestimmung 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 Nöpfchen 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 Exsiccator 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 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.