

chromat, am besten mit einer haarfeinen Glaskapillare zuge-
 setzt und hierauf mit 0,01-Nor-
 malsilberlösung bis zum Ein-
 tritt der ersten Spuren eines
 schwach bräunlichen Tones ti-
 triert. Dieser Farbumschlag ist
 bei Tageslicht nach einiger Übung
 gut, bei künstlicher Beleuchtung
 etwas schwer wahrzunehmen. Ob-
 wohl die Resultate außerordent-
 lich befriedigend sind und über-
 dies die Pyridinmethode auch bei
 schwefelhaltigen Körpern ein-
 wandfrei anwendbar ist, emp-
 fiehlt sich doch die gravimetrische
 Methode der Methoxylbestim-
 mung mehr, weil sie jederzeit,
 auch bei künstlichem Licht und
 ebenso schnell wie die titrimet-
 rische auszuführen ist. In
 schwefelhaltigen Körpern läßt
 sich ebenso genau der Methoxyl-
 gehalt nach der mikro-
 gravimetrischen Methode
 bestimmen, wenn man statt
 der wässrigen Phosphorsuspension
 in die Waschvorrichtung
 des Apparates eine Suspension
 von rotem Phosphor in 5 proz.
 Kadmiumsulfatlösung ein-
 füllt.

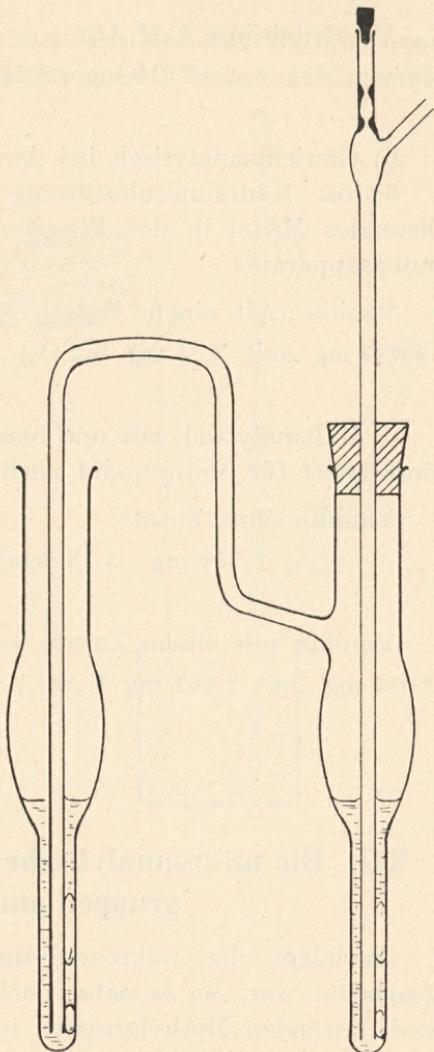


Fig. 31. Vorlage zur Ausführung der
 Methoxyl- und Methylimidbestimmungen
 unter Verwendung von Pyridin als Ab-
 sorptionsmittel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

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.)