

Zur Analyse haben wir den Farbstoff 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert, 2-mal rasch nacheinander aus Chloroform-Petroläther umgefällt (die letzteren Mutterlaugen waren farblos) und $\frac{1}{2}$ Tag lang über Phosphorpentoxyd im Kohlendioxyd-Vakuumsiccator getrocknet.

0.0947 g Stbst.: 0.2927 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₄₀H₆₄O₂. Ber. C 84.44, H 9.93. Gef. C 84.29, H 10.17.

Drehungsvermögen in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.25^0) : (2 \times 0.1656) = + 75^0.$$

Spektrum in 96-proz. Äthylalkohol (5 mg Stbst. in 1 l Lösung), Schichtdicke 10 mm: I. 486—472, II. 455.5—442.5, III. ca. 420.

Aus den Blüten der *Calendula officinalis* haben wir ein gut krystallisiertes Carotinoid erhalten; mit der Untersuchung dieses Pigments sind wir beschäftigt.

487. Franz Vieböck und Cornelia Brecher: Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

[Aus d. Pharmaz.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 20. November 1930.)

II. Mikro-Analyse.

Im Anschluß an die kürzlich erschienene Mitteilung¹⁾ über ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe bei Verwendung von 20—50 mg Substanz sei hier eine Beschreibung der Ausführung mit kleinsten Substanzmengen (Mikro-Methode) gegeben.

Bisher wurden zwei von der Makro-Analyse her bekannte Verfahren der mikro-chemischen Arbeitsweise angepaßt, und zwar die Pyridin-Methode von Kirpal und Bühn durch H. Lieb²⁾ und das Verfahren von A. Klemenc durch M. Ripper und F. Wohack³⁾. Verglichen mit der gravimetrischen Ausführung sind diese beiden Titrations-Verfahren schon dadurch im Nachteil, daß an Stelle einer Auswaage von 2.33 mg Jodsilber lediglich ein Verbrauch von 1 ccm 0.01-n. Titerflüssigkeit tritt.

Nach der vorliegenden Methode ist die Verwendung einer 0.01-n. Titer-Lösung überflüssig, mit einer $\frac{1}{30}$ -n. Lösung kommt man vollkommen aus, was auch in Bezug auf die Titer-Beständigkeit einen weiteren Vorteil bedeutet. Nur in den allerseltensten Fällen, in denen lediglich eine Substanzmenge von weniger als 1 mg zur Verfügung steht, ist man gezwungen, mit einer 0.01-n. Lösung zu arbeiten. Unter diesen Umständen müßte man eigentlich eine kleine Korrektur für die Empfindlichkeit des Stärke-Kleisters anbringen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods wird nämlich in einer etwa 10-proz. Essigsäure-Lösung ausgeführt. In einer solchen Lösung sinkt aber die Empfindlichkeit des Indicators auf die Hälfte der normalen, so daß dem gefundenen Thiosulfat-Verbrauch rund 0.02 ccm zuzuzählen wären.

¹⁾ Vieböck u. Schwappach, B. 63, 2818 [1930].

²⁾ Pregls Monographie.

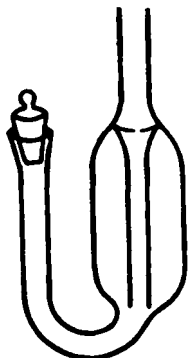
³⁾ M. Ripper u. F. Wohack, Ztschr. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 19, 372, 20, 102.

Da aber der im Blindversuch ermittelte, nicht zu vermeidende Zuwachs ebenfalls von dieser Größenordnung ist, heben sich diese beiden Fehler gegenseitig auf. Beim Arbeiten mit etwa 3—5 mg Substanz kommen natürlich beide Fehlerquellen auch für sich allein absolut nicht in Betracht.

Die Unempfindlichkeit der Methode gegenüber Verunreinigungen der Jodwasserstoffsäure und des Phosphors (Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff) bedeuten natürlich gerade bei einem mikro-analytischen Verfahren einen besonderen Vorteil.

Beschreibung der Versuche.

Der für die Bestimmungen benützte Apparat ist in seiner Form dem von F. Pregl angegebenen ziemlich gleich gehalten. Das Kölbchen ist aber nicht wie bei diesem angeschmolzen, sondern eingeschliffen, da in erster Linie auf die Möglichkeit der Durchführung von Serien-Analysen Rücksicht genommen werden sollte. Sein Durchmesser beträgt etwa 22 mm, so daß es bei normaler Füllung 3—4 ccm Jodwasserstoffsäure faßt. Das Einleitungsrohr für die Kohlensäure ist wie bei den Makro-Apparaten an der Einschmelzstelle capillar verjüngt. Den Kolbenhals halte man nicht zu eng, am besten 9—10 mm weit, wodurch das Einführen der Substanz sehr erleichtert wird. Die Höhe des Apparates beträgt vom Kölbchen-Boden bis zur Krümmung 22 ccm. Der Wäscher weicht insofern von der gewohnten Form ab, als er nicht von untenher, sondern durch ein kommunizierendes Rohr gefüllt wird. Durch Ansaugen mit der Pumpe kann er rasch entleert und neuerdings mit Phosphor-Suspension gefüllt werden. Seine Abänderung ist ohne weiteres aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich.



Zum Verschuß des Einleitungsrohres und des Wäschers wendet man am besten Glasstopfen, da so winzige Korkstöpsel sehr bald unbrauchbar werden. Der gasdichte Verschuß durch einen Wassertropfen am oberen Ende des Einleitungsrohres bleibt natürlich erhalten.

Als Absorptionsgefäß wird die bauchige Epruvette beibehalten, nur daß an ihrem unteren Ende ein Glashahn angebracht wird, der ein leichteres Ausspülen ermöglicht. Die lichte Weite des Einleitungsrohres betrage 1,5—2 mm. Genau so halte man die übrigen Rohrverbindungen und das Einleitungsrohr in den Wäscher (also nicht verjüngen).

Die Reagenzien sind die gleichen wie früher angegeben: Die $\frac{1}{30}$ -n. Thiosulfat-Lösung wird durch Auflösen von 8,3—8,4 g Natriumthiosulfat „zur Analyse mit Garantie-schein“ (Kahlbaum) in 1 l ausgekochten Wassers hergestellt und zur Erhöhung der Haltbarkeit mit 0,5 g reinem Kaliumfluorid versetzt. Eine Verätzung der Glasgefäße ist absolut nicht zu befürchten. Zweckmäßigerweise stellt man sich auch eine ebenso starke Kaliumjodat-Lösung her, mit der man den Titer der Natriumthiosulfat-Lösung von Zeit zu Zeit kontrollieren kann.

Ausführung der Analyse.

Die Substanz wird in 5—6 mm weiten und ebenso hohen Glasnäpfchen, die man sich leicht aus dünnwandigen Glasröhren herstellen kann, eingewogen. Als normale Menge wähle man 3—5 mg. Den Wäscher füllt man mit einer sehr dichten Aufschlammung des feinen Phosphor-Pulvers (man spare nicht mit dem Phosphor, denn ein Großteil setzt sich wieder im gekrümmten Rohr ab). In das Absorptionsgefäß bringt man 3—4 ccm des Essigsäure-Acetat-Gemisches und fügt 2—3 Tropfen Brom hinzu⁴⁾. In das

⁴⁾ Zum Schutze gegen mitgerissenen Brom-Dampf kann man über die Vorlage-Epruvette einen mit sehr verdünnter Ameisensäure befeuchteten Wattebausch legen.

Siedekölbchen füllt man nun die Jodwasserstoffsäure und eine Messerspitze grobes Phosphor-Pulver. Den Gasstrom reguliert man so, daß immer nur eine Blase durch die Flüssigkeit streicht⁵⁾. Nach dem Einbringen der Substanz erhitzt man und erhält die Jodwasserstoffsäure 20–30 Min. im Sieden. Nach dieser Zeit wird die Vorlage abgenommen und das Einleitungsrohr mit Wasser ausgespült. Den Inhalt der Vorlage spült man nun mit Wasser in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyer-Kölbchen, in dem man bereits $\frac{1}{2}$ –1 g Natriumacetat gelöst hat. Man achte sorgfältig darauf, daß kein festes Salz an den Wandungen haftet, weil es zu Bromat-Bildung führen könnte. Nun setzt man 4–5 Tropfen Ameisensäure hinzu und schwenkt 1 Min. lang um, um auch den Brom-Dampf zur Absorption zu bringen. Nach dem Abspülen wartet man noch 1–2 Min. Von der völligen Vernichtung des Broms kann man sich nun durch eine Spur Methylrot überzeugen, das schon durch die geringsten Mengen Brom zerstört wird. Man vermeide aber eine zu starke Anfärbung, weil sonst bei der Titration die Erkennung des Endpunktes erschwert wird. Die brom-freie Lösung wird mit 0.1–0.2 g Jodkalium versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod in gewohnter Weise mit Thiosulfat-Lösung aus einer Mikro-Bürette bestimmt.

1 ccm $\frac{1}{30}$ -n. Natriumthiosulfat entspricht 0.17235 mg CH_3O .
 1 „ $\frac{1}{30}$ -n. „ „ „ 0.25020 „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Die Jodwasserstoffsäure kann ohne weiteres für 7–8 Analysen verwendet werden. Wenn sich aber mehr als 3 Einwaage-Gefäße am Kölbchen-Boden befinden, neigt die Flüssigkeit stark zum Stoßen; man entleert dann am besten die Jodwasserstoffsäure in das zweite Kölbchen und fügt neuerdings etwas Phosphor hinzu.

Diese Methode steht der gravimetrischen in keinem Punkte nach und ist ihr in manchem sogar überlegen. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß es uns gelang, mit Substanzmengen von 0.4–0.5 mg noch korrekte Resultate zu erhalten.

Methoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ccm Thiosulfat	Gef. % CH_3O	Ber. % CH_3O
Pyrogallol-trimethyläther	4.494	14.44 $\frac{1}{30}$ -n.	55.39	
	3.629	11.62 „	55.19	
	2.828	9.05 „	55.15	
	2.961	9.52 „	55.41	
	2.065	6.65 „	55.50	
	2.991	9.62 „	55.43	
	2.591	8.30 „	55.21	55.37
	1.454	4.65 „	55.12	
	0.578	1.87 „	55.76	
	0.754	8.04 $\frac{1}{100}$ -n.	55.13	
	0.378	4.06 „	55.54	
	0.665	7.13 „	55.44	
	0.562	5.98 „	55.02	
	0.914	9.80 „	55.44	
	0.468	5.01 „	55.35	

⁵⁾ Das Kohlendioxyd braucht lediglich mit Wasser gewaschen zu werden.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ccm Thiosulfat	Gef. % CH ₃ O	Ber. % CH ₃ O
Hempinsäure	4.569	7.28 ¹ / ₃₀ -n.	27.46	
	4.601	7.26 ..	27.19	
	4.271	6.85 ..	27.64	
	1.855	2.96 ..	27.50	27.45
	3.044	4.87 ..	27.57	
	2.257	3.59 ..	27.41	
	0.510	2.72 ¹ / ₁₀₀ -n.	27.58	
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure- methylester	4.267	4.23 ¹ / ₃₀ -n.	17.09	
	4.320	4.36 ..	17.39	17.12
	3.400	3.38 ..	17.13	
	0.980	3.24 ¹ / ₁₀₀ -n.	17.09	
Dibrom-veratrumsäure..	5.788	6.13 ¹ / ₃₀ -n.	18.25	18.25
	4.929	5.21 ..	18.22	

Äthoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ccm Thiosulfat	Gef. % C ₂ H ₅ O	Ber. % C ₂ H ₅ O
Äthyl-urethan	6.224	8.37 ¹ / ₃₀ -n.	50.47	
	3.151	4.28 ..	50.98	50.57
	6.675	13.46 ..	50.46	
Phenacetin	9.809	9.82 ¹ / ₃₀ -n.	25.05	
	4.754	4.76 ..	25.05	
	3.994	4.01 ..	25.12	
	2.582	2.59 ..	25.10	25.15
	6.858	6.88 ..	25.10	
	0.647	2.17 ¹ / ₁₀₀ -n.	25.18	
	1.025	3.42 ..	25.05	

488. J. Reilly und H. Pringsheim: Die vermeintliche Depolymerisation des Glykogens.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Cork u. Berlin.]

(Eingegangen am 20. November 1930.)

Vor kurzem hat E. Berner¹⁾ die Behauptung aufgestellt, daß die von uns²⁾ und anderen³⁾ für kryoskopische Bestimmungen verwandten Inulin-Präparate reichlich mit Alkohol und Acetamid bzw. Glycerin verunreinigt waren. Zuerst hat sich Schlubach⁴⁾ gegen die Bernersche Kritik gewandt, und bald darauf haben wir⁵⁾ in einer eingehenden experimentellen Arbeit unter Nachprüfung durch verschiedene Mitarbeiter unabhängig in Cork und Berlin die Unhaltbarkeit der Bernerschen Ausstände erwiesen und unsere Molekulargewichts-Bestimmungen an Inulin-Präparaten bestätigt⁶⁾.

¹⁾ B. **63**, 1356 [1930].

²⁾ B. **62**, 2378 [1929].

³⁾ Vogel u. Pictet, *Helv. chim. Acta* **11**, 215 [1928]; B. **62**, 2980 [1929]; Schlubach u. Elsner, B. **63**, 362 [1930].

⁴⁾ Schlubach u. Elsner, B. **63**, 2302 [1930].

⁵⁾ B. **63**, 2636 [1930].

⁶⁾ Für die Ausführbarkeit kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen am Inulin tritt auch Staudinger, B. **63**, 2319, 2902 [1930], ein.