

ersten Rotfärbung 0,3 bis 0,5 ccm Säure zu, kocht auf und titriert wieder mit Lauge auf die erste, einige Sekunden bestehenbleibende Rotfärbung zurück. War das Lösungsmittel, wie vorangehend beschrieben, vorher aufgeköcht und neutralisiert, ehe es der eingewogenen Substanz zugefügt wurde, so kann man die Titration auch *ohne Ansäuern* in einem Zuge zu Ende führen, vorausgesetzt, daß die Lauge nicht carbonathältig ist. Bei flüchtigen Säuren oder leicht zerlegbaren Acetylverbindungen bzw. Estern unterläßt man das Aufkochen mit Säure und titriert nur mit Lauge bis zum Neutralpunkt.

Sehr zweckdienlich ist es, während der Titration eine passende Reibschale unter das Titrationskölbchen zu stellen und bei Beurteilung des ersten Farbenumschlages das Kölbchen in die Reibschale zu halten. Der erste Farbton läßt sich so sehr leicht erkennen, besonders am Abend, wenn man mit einer Tageslichtlampe arbeitet.

Eine Reihe aromatischer Oxysäuren kann mit Phenolphthalein als Indikator nicht titriert werden, da durch die saure Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppen ein Mehrverbrauch an Lauge bedingt ist.

Titration von Aminosäuren nach A. Graßmann und W. Heyde.¹⁾

Nach Willstätter und Waldschmied-Leitz²⁾ kann in Aminosäuren die Carboxylgruppe direkt bestimmt werden, wenn die Titration in alkoholischer Lösung erfolgt, wodurch die Bildung von Hydroxylionen völlig verhindert wird. Für die Mikromethode wird Thymolphthalein (alkoholische Lösung) als Indikator verwendet. Die Titration erfolgt mit n/100 alkoholischer Kalilauge (90%iger Alkohol), deren Titer am besten täglich durch Stellung gegenüber n/10 Säure kontrolliert wird.

Der Eintritt hellblauer Färbung, nicht die erste Farbänderung gilt als Endpunkt der Titration. Zur Beurteilung des richtigen Farbtones wird eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte 1/400 molare Kupferchloridlösung als Vergleichslösung verwendet, welche mit der Titrationslösung in einem innen weiß ausgekleideten Kasten (um fremdes Licht abzublenden) bei Anwendung einer 200kerzigen Tageslichtlampe verglichen wird.

Da aber der Umschlag des Indikators in alkoholischer

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **183**, 32 (1929).

²⁾ B. **54**, 2988 (1921).

Lösung nicht so scharf ist wie in wäßriger Lösung und zur Erreichung des gewünschten Farbtones eine alkoholische Lösung mehr Lauge verbraucht als eine wäßrige Lösung, ist die Menge des angewendeten Alkoholes sehr wesentlich. Für die zur Titration erforderliche Menge Alkohol wird der Blindwert bestimmt und vom Titrationsergebnis in Abzug gebracht.

Zur Durchführung der Bestimmung wird die Substanz in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen gelöst, davon eine gemessene Menge entnommen, mit 0,1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung versetzt (für 0,2 ccm Lösung 2 Tropfen Thymolphthaleinlösung) und auf Blaufärbung titriert. Dann wird die 9fache Volumsmenge der ursprünglich verwendeten Lösung an absolutem Alkohol zugefügt, worauf die Blaufärbung wieder verschwindet und die Titration bis zum neuerlichen Eintreten des hellblauen Farbtones fortgesetzt wird.

Die Methode gibt ungemein genaue Resultate und ermöglicht Titrationen kleinster Substanzmengen; sie entspricht jedoch nicht bei extrem verdünnten Lösungen. Aminosäuren, in der Konzentration einer $n/100$ Säure, mit der 10fachen Alkoholmenge versetzt, lassen sich noch gut titrieren. Bei größerer Verdünnung der Aminosäure gibt man weniger Alkohol; die kleinste zulässige Konzentration der alkoholischen Lösung liegt bei 80%.

Mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Für die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen stehen drei Methoden zur Verfügung: Die gravimetrische Methode nach F. Pregl, die maßanalytische Bestimmung nach H. Lieb und die maßanalytische Bestimmung nach F. Vieböck und C. Brecher. Von diesen Methoden ist die letztgenannte wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen.

Gravimetrische Methode nach F. Pregl.

(Mikro-Zeisel.)

Der Mikro-Methoxyl-(Äthoxyl-)Bestimmung liegt die Makromethode von J. Zeisel zugrunde. Prinzip: Methoxyl- und Äthoxylgruppen werden durch kochende Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 unter Bildung von Methyljodid bzw. Äthyljodid gespalten. Das flüchtige Alkyljodid wird durch einen