

$$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{NaBr}} = \frac{169,97}{103,01} = \alpha = 1,65; \quad \frac{\text{AgNO}_3}{\text{NaCl}} \text{ oder } \frac{169,97}{58,5} = \beta = 2,906.$$

In 3 deg sind also enthalten:

$$x = \frac{0,5354 - 0,8718}{1,65 - 2,906} = \frac{0,3364}{1,256} = 0,2677 \text{ g NaBr.}$$

Die ähnliche Rechnung mit veränderten Werten kann man gebrauchen für die Bestimmung einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumchlorid, Lithiumkarbonat neben Natriumkarbonat, *Ferrum reductum*, Ermittlung des Verhältnisses von metallischem Eisen und Oxyduloxyd etc.

Nicht immer lässt sich das Resultat einer volumetr. Bestimmung direkt erhalten, in zahlreichen Fällen ist es vielmehr nicht zu umgehen, dass man von einem volumetr. Reagenz einen gemessenen Überschuss zusetzt, durch einen „Resttiter“ dann ermittelt, wieviel von dem Reagenz nicht verbraucht wurde und bei der Berechnung des Resultates abzuziehen ist. Es ist dies besonders der Fall, wenn sich bei dem Vorgang ein Nebenprodukt bildet, das das Erkennen der Endreaktion erschwert, wie das Auftreten der Kohlensäure bei der acidimetr. Bestimmung der Carbonate, oder wenn Umsetzungen, die eine längere Einwirkungsdauer erfordern, die Grundlage der Reaktion bilden, wie dies z. B. bei der „Verseifungszahl“, der „Jodzahl“ und der Senfölbestimmung der Fall ist.

Auch wenn die chemische Umsetzung das Entstehen eines Niederschlages zur Folge hat, ist der Endpunkt bisweilen nicht gut direkt zu erkennen und es ist dann bequemer, wenn man die Fällung durch einen Überschuss von Reagenz bewirkt und in einem aliquoten Teile des Filtrates den Rest von Reagenz ermittelt, der sich an der Umsetzung nicht beteiligen konnte. Man bezeichnet solche Analysen oder Titer als Restanalysen oder Resttiter.

Die massanalytischen Instrumente

sind in den speziellen Lehrbüchern über Massanalyse so ausführlich beschrieben und durch Abbildungen veranschaulicht — auch in dem Schlickumschen „Apothekerlehrling“ ist hierüber ein ausführliches Kapitel enthalten — dass hier von Abbildungen gänzlich abgesehen werden kann und nur die wesentlichsten Apparate kurze Aufzählung finden sollen.

Man kann die massanalytischen Instrumente in solche einteilen, die zur Darstellung der volumetr. Flüssigkeiten dienen, und solche, deren man sich bei der Ausführung der volumetr. Analysen selbst bedient.

Zur Bereitung der Normal-Flüssigkeiten hat man solche Gefässe, die nur mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher sie eine bestimmte Raummengde aufnehmen, und solche, welche ausserdem noch der Länge nach Bruchteile dieser Raummengde anzeigen. Die ersteren haben meist die Form der Kochkolben und sind um so brauchbarer, je enger der Durchmesser des Halses ist; ausserdem ist es zweckmässig, wenn sich die Marke nicht allzu nahe an der Mündung befindet, damit man noch bequem durch Schütteln mischen kann. — Als Gefässe, die auch in Bruchteile ihres Rauminhalts eingeteilt sind, bedient man sich der Mischcylinder und zwar am besten solcher, die keinen zu grossen Durchmesser besitzen und oben in einen engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Hals ausgehen. Die gleichweiten, oben offenen graduirten Cylinder eignen

sich nur zum Abmessen von Flüssigkeiten, zum Mischen von solchen sind sie weniger empfehlenswert.

Die Einteilung in Bruchteile des Rauminhalts richtet sich nach der absoluten Grösse des letzteren. Bei den Mischcylindern von 500 und 1000 *ccm* genügt eine Abtheilung von 10 zu 10 *ccm*, während bei den kleineren Cylinderchen von 25 bis 100 *ccm* Inhalt auch noch die einzelnen Kubikzentimeter ablesbar sein müssen. Ein Blick auf diese Apparate genügt, um zu zeigen, dass das Ablesen um so richtiger vorgenommen werden kann, je kleiner der Durchmesser derselben ist, denn in dem gleichen Verhältnis kommen die Abtheilungsstriche weiter auseinander zu stehen.

Bei der Ausführung der volumetr. Bestimmungen kommen von Apparaten die Pipetten und Büretten zur Anwendung, die beide in verschiedenartiger Ausführung in Gebrauch sind.

Büretten. Die ältesten und bekanntesten sind die Mohrschen oder Quetschhahnbüretten. Es sind gerade, beiderseits offene, der Länge nach in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Glasröhren, die am unteren Ende vermittelst eines mit Quetschhahn verschliess- und öffenbaren Gummischlauchstückes mit einem zur Spitze ausgezogenen gläsernen Ausflussröhrchen verbunden sind. Der Quetschhahn lässt sich mit Vorteil durch ein kurzes Stückchen Glasstab (längliche Glasperle) ersetzen, das man in den Gummischlauch einführt, wo man dann durch Drücken mit den Fingern die Bürette zum tropfenweisen Ausfliessen öffnen und durch Entfernung der Finger wieder schliessen kann. Da sich diese Büretten für solche Flüssigkeiten nicht gebrauchen lassen, die man mit Kautschuk nicht in Berührung bringen darf (wie Silber, Permanganat, Jod), der Kautschukschlauch auch bei längerer Unthätigkeit unbrauchbar wird, hat man die Büretten auch mit Glashahn hergestellt. Um ein Festsetzen der Glashähne zu vermeiden, reibt man dieselben hin und wieder mit etwas Paraffinsalbe ein.

Die Gay-Lussacschen Büretten, welche übrigens immer mehr durch die Glashahnbüretten verdrängt werden, umgehen den etwas zerbrechlichen Glashahn und den nicht für alle Zwecke dienlichen Kautschukschlauch durch ein seitliches, parallel der Bürette, aufsteigendes kommunizierendes Steigrohr von geringerem Durchmesser, welches zum bequemen Tröpfen am oberen Ende schnabelartig gekrümmt ist. Sie sind in einen Holzfuss eingepasst und brauchen so kein Stativ, wie die Mohrschen Büretten. — Bei den Blasebüretten ist das Steigrohr in die Bürette selbst eingeführt, es wird durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel eingepasst, durch dessen zweite Bohrung ein winklig gebogenes Blaseröhrchen geht, ähnlich der Spritzflaschen-Einrichtung. — Die englischen oder Binksschen Büretten besitzen kein besonderes Auslaufrohr, sondern sind oben nach einer Seite in eine umgebogene Ausflussspitze ausgezogen, während an die entgegengesetzte Seite ein kurzes Einfüllrohr von annähernd dem Durchmesser der Bürette angesetzt ist. Für genaue Bestimmungen sind dieselben nicht verwendbar.

Pipetten. Man unterscheidet Messpipetten und Vollpipetten. Die Messpipetten sind gleichweite, beiderseits offene, gerade Glasröhren, unten zu einer Ausflussspitze ausgezogen, oben zum bequemeren Schliessen mittelst des Fingers etwas verjüngt und gut rund geschmolzen. Sie sind der Länge nach in ganze und zehntel Kubikzentimeter geteilt und haben, wie die Büretten, an deren Stelle sie sich in manchen Fällen mit Vorteil verwenden lassen, den Nullpunkt am obersten Teilstrich; auch der unterste Teilstrich sollte, wie bei den Büretten, etwas über der Ausflussspitze liegen, so dass man sie nicht leerzulaufen lassen braucht

wie die Vollpipetten. Letztere sind gleichfalls Glasröhren, die unten in eine Ausflussspitze ausgezogen, aber ausserdem entweder am unteren Ende oder in der Mitte bauchig aufgeblasen sind. Sie sind oft nur mit einer Marke am oberen dünnen Teil der Glasröhre geaicht und tragen die Inhaltsbezeichnung meist an der bauchigen Erweiterung eingezätzt. Man hält sich von ihnen eine ziemliche Anzahl in entsprechenden Abstufungen vorrätig und benützt sie vorzugsweise zum Abmessen der in Arbeit zu nehmenden Substanz. Man bedient sich ihrer zum Abmessen der Titrierflüssigkeiten, zum Korrigieren „überstürzter“ Titer oder bei den Resttitern.

Kontrolle der Richtigkeit der massanalytischen Instrumente und Regeln beim Ablesen.

So notwendig es ist, dass man sich vor der Ingebrauchnahme eines Gewichtsatzes von der absoluten Richtigkeit der Gewichte und der relativen Übereinstimmung der einzelnen Gewichtsstücke überzeugt, so notwendig ist es auch, die sämtlichen Massgefässe, die man zum Titrieren verwenden will, auf ihre Genauigkeit und in erster Linie auf ihre gegenseitige Übereinstimmung zu untersuchen. Man kann bekanntlich mit Gewichten, die nicht ganz absolut richtig mit der Gewichtseinheit übereinstimmen, genaue Analysenresultate durch die Wage erhalten, wenn die Gewichte unter sich im richtigen Verhältnis stehen, vorausgesetzt, nur dass man sowohl die Substanz, als auch alle während der Analyse sich ergebenden Körper mit dem gleichen Gewichtsatz wägt. Das Gleiche gilt von den Massgefässen. — Man beginnt die Prüfung am besten mit den kleinsten Vollpipetten, indem man diese bis zur Marke mit destilliertem Wasser füllt, den Inhalt in ein genau tarirtes Bechergläschen auslaufen lässt und das Gewicht des Wassers ermittelt. Es ist dabei darauf zu achten, dass sowohl die Temperatur des Wassers, als auch die der Umgebung auf etwa 15° C. erhalten bleibt. Auch ist es von Belang, ob die Pipetten die ihrer Bezeichnung entsprechende Gewichtsmenge Wasser beim ruhigen Auslaufen, oder erst beim Abstrich an die Gefässwandung, oderschliesslich erst beim Ausblasen abgeben. Dementsprechend hat man die Pipetten zu bezeichnen und beim Titrieren zu gebrauchen; es ergibt sich auch hieraus, dass das Nachspülen einer Pipette mit Wasser, wie es bisweilen geübt wird, unter allen Umständen unstatthaft ist. Von Vollpipetten sollte man in Übereinstimmung mit den Vorschriften für geaichte Instrumente nur noch solche auf Abstrich verwenden. — Bei den in einzelne Kubikzentimeter und Teile davon eingeteilten Büretten und Messpipetten hat man sich zunächst zu überzeugen, ob sie vom obersten bis zum tiefsten Teilstrich so viel enthalten, als ihre Graduierung angiebt. Ausserdem müssen aber auch die zwischen diesen Grenzpunkten gelegenen Abteilungen auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Bei den Messpipetten kontrolliert man dies am einfachsten durch die Wage wie bei den Vollpipetten, bei den Büretten kann man statt dessen auch, nachdem man sie bis zum tiefsten Teilstrich hat leerlaufen lassen, wiederholt eine, etwa dem 10. Teil des Bürettenvolumens entsprechende, als richtig erkannte Vollpipette mit Wasser oder dünner Sodalösung einfließen lassen und konstatieren, ob der stets gleiche Zuwachs von Flüssigkeit den Bürettenangaben entspricht. In der gleichen Weise müssen