

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

auch die Mischcylinder und Masskolben, deren man sich beim Titrieren oder beim Einstellen der Lösungen bedient, mit den Pipetten und Büretten, wie unter sich, übereinstimmen und entweder durch Einwiegen oder Einfüllen mit kontrollierten Apparaten geprüft werden.

Während man bei den Gewichten progressive Fehlergrenzen aufgestellt hat, um die sie von der absoluten Richtigkeit abweichen dürfen, verlangt man von den volumetr. Apparaten, dass sie auf etwa $\frac{1}{10}$ Proz. ihres Gesamtvolumens richtig seien, wenn die Genauigkeit der Resultate nicht zu sehr beeinflusst werden soll. Daraus erklärt sich die weiter vorn aufgestellte Forderung, dass man bei allen titrimetrischen Versuchen auf ein Minimalverbrauch von 10 bis 20 ccm abzielen soll.

Von der gleichen Bedeutung wie die Richtigkeit der Apparate ist die Richtigkeit des Ablesens des Flüssigkeitsstandes. Man bringe stets das Auge in die gleiche Höhe mit dem abzulesenden Teilstrich und achte darauf, dass die untere (nur bei undurchsichtigen Flüssigkeiten die obere) Krümmung des Meniscus mit dem Teilstrich abschneidet. Bei den Stehbüretten bringt man diese durch Emporhalten immer in die gleiche Augenhöhe und, indem man sie am oberen Ende zwischen zwei Fingern fest hält, in die natürliche senkrechte Lage. Bei den auf einem Stativ befestigten Mohrschen Büretten muss man sein Auge dem jeweiligen Flüssigkeitsstande anpassen und sich an ein möglichst horizontales Visieren gewöhnen. War das Reagenz etwas rasch aus der Bürette ausgeflossen, so muss man bis zum Ablesen einige Augenblicke warten, damit die an der Bürettenwandung haftende Flüssigkeit wieder zusammenlaufen kann.

Als Untergrund zum Aufstellen des Becherglases während des Titrierens wähle man, wenn eine Farbenerscheinung den Endpunkt der Reaktion anzeigt, ein weisses Stück Papier oder eine weisse Porzellanplatte, dagegen ein schwarzes Papier oder dergl., wenn das Ende der Reaktion durch das Auftreten einer bleibenden Trübung erkannt wird, wie dies bei der Liebigschen Cyanprobe z. B. der Fall ist.

Urtitersubstanzen.

Die zur Herstellung der volumetr. Flüssigkeiten dienenden Stoffe liegen nur in seltenen Fällen, wie z. B. beim Silbernitrat, in einem solchen Zustande von chemischer Reinheit vor, dass man die betreffenden Lösungen einfach durch Auflösen der genau gewogenen Substanzen zum richtigen Volumen bereiten könnte. Fast ausnahmslos muss man den wahren Wirkungswert der durch Zusammenmischen oder Auflösen der Ingredientien in dem annähernd richtigen (aber etwas stärker zu wählenden) Verhältnisse erzielten Lösungen gegen genau abgewogene Mengen von anerkannt chemisch reinen Substanzen ermitteln und auf Grund dieser Titer erst das Verhältnis feststellen, in welchem solche Lösungen noch verdünnt werden dürfen. Man nennt solche Stoffe die Urtitersubstanzen und hat in einzelnen Fällen eine ziemliche Auswahl darin. So kann man bei den acidimetr. Flüssigkeiten von chemisch reinem Calciumkarbonat, Natriumkarbonat, chem. reiner Oxalsäure, Kaliumtetraxalat etc. ausgehen. Bei der Permanganat- oder Chamäleonlösung dient reines Eisen (Klaviersaite) oder Ferro-Ammoniumsulfat als Urtitersubstanz, für die Jod- und Thiosulfatlösung wählt man chemisch reines,