

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,

über konz. Schwefelsäure getrocknetes Jod oder Kaliumdichromat zum Ausgangspunkt.

An Stelle des Einstellens auf trockene Ursubstanz hält man sich in vielen Fällen mit Vorteil titerbeständige Urtiterlösungen vorrätig, gegen welche man den Wirkungswert einer Titrierflüssigkeit vergleichen kann. Näheres bei den einzelnen Lösungen.

Indikatoren.

Das, was für die Gewichtsanalyse das feine Spiel der Wage, bedeutet für die Massanalyse der Indikator. Ein unzweifelhaftes Erkennen des ersten Tropfens Reagenzüberschuss bildet die Grundlage der Genauigkeit einer Massanalyse. Einer der schönsten Indikatoren ist Stärkelösung auf Jod, deshalb sucht man vielfach den Gang der Analyse auf das Gebiet der Jodometrie hinüberzuziehen.

Für die sehr häufig vorkommenden Sättigungsanalysen ist leider noch kein Indikator gefunden worden, der für alle Fälle den Anforderungen genügt.

Die einzelnen Indikatoren werden bei dem Artikel „Reagentien“ besprochen werden; hier sei erwähnt, dass sich

Lackmums nur für starke Säuren (Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Oxalsäure), sowie für ätzende (kohlenstofffreie) Alkalien eignet. Wegen unsicherer Endreaktionen können mit Lackmus nicht titriert werden: Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff sowie die schwachen Basen, z. B. Alkaloide.

Phenolphthalein eignet sich zur Titration schwächerer Säuren (Essig-, Ameisen-, Oxal-, Wein- und Citronensäure) und freier Alkalien (KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2). Sobald sich bei der Titration Kohlensäure entwickeln kann, ist zu beachten, dass

kohlensaure Alkalien	doppelkohlensaure Alkalien	freie Kohlensäure
z. B. Soda	z. B. Natr. bicarbon.	
wie freie Alkalien	indifferent	wie Säure

auf Phenolphthalein wirkt.
Nicht verwendbar ist Phenolphthalein bei Ammoniak und seinen Salzen, sowie bei den Alkaloiden; letztere lässt das Arzneibuch mit Hilfe von Jodeosin oder Haematoxylin titrieren.

Sättigungsanalysen.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

Dieselbe umfasst alle diejenigen Bestimmungen, die vermittelst der volumetr. Säuren oder Laugen ausgeführt werden können und sich in Neutralisationsvorgängen abspielen oder auf solche zurückführen lassen.

Die hierher gehörenden Titerflüssigkeiten des Arzneibuches sind:

Normalkalilauge	56,16 g	KOH im Liter enthaltend
Zehntel-Normalkalilauge	5,616 g	" " " "
Hundertel-Normalkalilauge	0,5616 g	" " " "