

Indican (vermehrt),	Melanin,
(Skatol (vermehrt),?)	Gallenfarbstoffe,
Alkaptonsäuren,	Gallensäuren,
(Homogentisinsäure,	Urobilin (vermehrt),
Uroleucinsäure?),	Cholesterin,
Eiweißstoffe, Albumosen,	Lecithin,
Blut, Blutfarbstoffe,	Diamine (Ptomaine),
Hämatoporphyrin,	Schwefelwasserstoff.

4. Endlich können noch als zufällige Bestandteile des Harnes eine Reihe von Körpern auftreten, die als Arzneien oder auch in der Absicht einer Vergiftung dem Körper zugeführt worden sind. Wenn auch nicht bei allen Arzneikörpern deren Nachweis gelingt, so kann doch bei sehr vielen ihr Gebrauch im Harn festgestellt werden; es kann dieser Nachweis für den Arzt von großer Wichtigkeit sein, da er hiedurch nicht nur erfährt, ob die Arzneien resorbiert und im Organismus umgewandelt werden, sondern sich auch überzeugen kann, ob ordinierte Arzneimittel von dem Patienten wirklich eingenommen werden. Penzoldt empfiehlt sogar in Fällen, in denen im Urin nicht nachweisbare Arzneimittel verordnet werden, diesen Arzneien als Erkennungszeichen kleine Mengen von Jodkalium oder Salicylsäure, die im Harn sehr leicht nachweisbar sind, zuzufügen. Ferner kann aus der Form, in der die Arzneien aus dem Körper ausgeschieden werden, ein Rückschluß auf die diesen Stoffen eigentümliche Wirkung gezogen werden. Weiter vermag der Nachweis irgendeines Heilmittels (ich erinnere nur an Rheum, Antipyrin) vor Irrtümern bei dem Nachweise besonders pathologischer Harnbestandteile (Zucker) zu warnen. Endlich hat der Nachweis von Körpern, die als Gifte eingeführt worden sind, auch für den Gerichtschemiker einen Wert, da derartige Stoffe nicht selten gerade im Harn nachgewiesen werden können.

B. Die chemische Untersuchung.

Zur Vornahme der qualitativen wie quantitativen Prüfung des Harnes muß klarer Harn Verwendung finden mit Ausnahme der Prüfung auf Metallgifte. (S. dort.) Ist der Harn nicht vollkommen klar, so wird die für die Untersuchung nötige Menge erst filtriert.

Ich mache darauf aufmerksam, daß Spuren Eiweiß vom Filtrierpapier zurückgehalten werden können. Manche Harn, besonders bakterientrübe, filtrieren nicht klar, das Filtrat ist immer noch getrübt. In solchen Fällen müßte man nach O. Schweissinger¹⁾ am zweckmäßigsten den Harn durch ein Filter filtrieren, auf das man eine kleine Messerspitze Kieselgur (weiße, sog. calcinierte Ware) gebracht hat.

Bei vielen Reaktionen, quantitativen Bestimmungen macht sich im Harn vorhandenes Eiweiß störend bemerkbar; es muß stets entfernt werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke 100 oder 200 ccm Harn in einem Becherglase zum Kochen und fügt zuerst sehr vorsichtig Essigsäure (ein bis einige Tropfen) hinzu, bis eine gute flockige Ausscheidung des Eiweißes erreicht und die über dem Eiweiß-

¹⁾ Pharm. Centrbl. 1899. 40. 88.

niederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar ist. Nach Schorer ist, wie H. Sahli angibt, als guter Indicator für die richtige Säure des Harnes für den in Frage stehenden Zweck Azolithminlösung zu bezeichnen. Wenn die violette Färbung des Harnes durch den Zusatz von Essigsäure in eine rote umschlägt, dann ist der Säurezusatz ein genügender. Man filtriert durch ein kleines Filter in einen Meßzylinder, wäscht Becherglas und Filter mit kleinen Portionen Wasser aus und füllt das Filtrat bei etwa 18° C wieder genau auf 100 oder 200 ccm auf. Oder man wägt besser ungefähr 100—200 ccm Harn mit dem Becherglas auf einer guten Wage, scheidet das Eiweiß, wie angegeben, aus und füllt nach dem Erkalten zum ursprünglichen Gewichte auf. Man verwendet das eiweißfreie Filtrat, das mit Ferrocyankalium und Essigsäure oder mit Sulfosalicylsäure (s. Eiweißreaktionen) keine Trübung geben darf.

J. Bang empfiehlt, Harn mit etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ seines Volumens Kaolinpulver zu schütteln und zu filtrieren oder das Eiweiß, wenn es nicht in zu großen Mengen vorkommt, durch Schütteln des Harnes mit Blutkohle unter Zusatz von etwa bis zu 10% Alkohol zu entfernen.

Andere empfohlene Methoden sind weniger brauchbar; auf die angegebene Weise wird der Harn noch am wenigsten verändert.

Verhalten des normalen Harnes gegenüber Reagenzien.

Das Ergebnis der Prüfung kann in differential-diagnostischer Hinsicht oft wertvollen Aufschluß erteilen.

1. Normaler Harn kann beim Kochen klar bleiben oder sich auch trüben, Erdalkaliphosphatausscheidung; letzteres findet statt bei geringer Acidität bei gleichzeitigem reichem Vorhandensein von Erdalkaliphosphaten. Nach Malfatti kommen normale Harne, die sich beim Kochen trüben, reichlicher vor. Nach dem Zusatze von Essigsäure oder Salpetersäure lösen sich diese Ausscheidungen; ist Eiweiß vorhanden, so tritt dies deutlich in Erscheinung; es bleibt ungelöst (kompakt oder in Form von Gerinnsel). Harn färbt sich, mit Säuren versetzt, mehr oder minder dunkel, auch rot; zugleich scheiden sich nach einiger Zeit Kriställchen von Harnsäure ab.
2. Alkalien (Ätzalkalien, wie Carbonate) fällen Erdphosphate (phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia); auch Ammoniak veranlaßt eine flockige Phosphatausscheidung.
3. Chlorbarium bewirkt eine Fällung von schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt; letzterer löst sich nach dem Zusetzen von verdünnter Salzsäure.
4. Silbernitrat fällt in mit Salpetersäure angesäuertem Harne Chlor als Chlorsilber; in nicht angesäuertem Harne fällt Silberphosphat aus.
5. Eisenchlorid fällt in einem mit essigsaurem Natron versetzten Harne die Phosphorsäure.
6. Bleiacetat, neutrales wie basisches, fällen Phosphate, Sulfate, Chloride und Harnsäure; eine bräunliche Färbung des Niederschlages deutet auf die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff.
7. Oxalsäure und oxalsaures Ammonium fällen Kalk als oxalsauren Kalk, in Essigsäure unlöslich.
8. Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt nach Entfernung der Schwefel- und Phosphorsäure eine anfangs verschwindende Trübung, dann aber eine bleibende Fällung eines weißen Niederschlages (Verbindung von Harnstoff mit Mercurinitrat).

9. Alkohol veranlaßt eine beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindende Trübung.

10. Alkalische Wismutlösung (Boettger-Almén-Nylandersche Probe) darf beim Kochen mit dem Harne keine dunkel werdende Färbung erzeugen.

Quantitative chemische Untersuchung.

Bei der quantitativen Bestimmung eines Körpers bedient man sich hauptsächlich der Gewichtsanalyse oder der Maßanalyse; in einigen Fällen finden die gasvolumetrische Bestimmung eines Körpers, dann die Bestimmung auf colorimetrischem Wege Anwendung.

1. Bei der Gewichtsanalyse wird die Menge des durch eine Umsetzung erzeugten Endproduktes durch Wägen in einer geeigneten Form bestimmt. Entweder werden die abgeschiedenen Niederschläge auf aschefreien, zu diesem Zwecke hergestellten Filtern gesammelt und nach dem Trocknen in Platin- oder Porzellantiegeln gegläht (Kalk-, Magnesia-, Silberbestimmung) oder



Fig. 14.

die abgeschiedenen Niederschläge werden, wenn sie ein Glühen aus verschiedenen Gründen nicht zulassen, auf Filtern gesammelt, die vorher in einem geeigneten offenen Glase von der nebenstehenden Form (Fig. 14) bei einer bestimmten Temperatur (meist 100—110°) 3 Stunden lang getrocknet waren. Die Gläser (Wägegäse) werden mit den Stopfen verschlossen in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Nach dem Auswaschen der auf dem Filter gesammelten Niederschläge bringt man das Filter mit dem Rückstande in das Wägegäse zurück, trocknet das Glas mit Filter offen wieder 3 Stunden und wägt das geschlossene, im Exsiccator verwahrte Wägegäse mit Filter nach dem Erkalten (Bestimmung auf gewogenem Filter). Statt der gewogenen Filter kann man sich des vorzügliche Dienste leistenden Gooch'schen Tiegels bedienen, der auch zum Glühen aller anderen Niederschläge bequeme Anwendung finden kann; er besteht aus Porzellan, hat einen siebartig durchlöchernten Boden und eine ebensolche Einlagplatte (Siebplatte).

Bedingung für gutes Funktionieren ist eine richtige Füllung des Tiegels. Man nimmt schönen, gut gereinigten (mit Lauge und Säure behandelten), langfaserigen Asbest, den man auseinanderbreitet, und legt diesen in dünner Lage über die Siebplatte; man drückt diese erste Lage mit der etwas angefeuchteten Hand an, schneidet das darüber Abstehende ab und legt nun diesmal quer über die erste Lage Asbest eine zweite; dieses Auflegen und Abschneiden wiederholt man noch zweimal. Dann läßt man die Siebplatte mit der Asbestlage, diese nach unten gekehrt, in den Tiegel fallen, drückt nach Herausnahme der leeren Siebplatte die Asbestlage mit einem Glasrohre an den Boden des Tiegels an, stellt diesen in dem bekannten Filtrierrohr mit Gummieinlage auf eine Saugflasche und gießt, ohne aber noch zu saugen, mit Wasser zu einem dicken Brei angeschlühten gereinigten Asbest auf; das Wasser läßt man durchfiltrieren, gießt nochmals von dem Asbest auf und verbindet die Saugflasche mit der Saugpumpe. Man saugt nur schwach und gibt unter schwachem Andrücken des Asbestes mit dem Glasrohre nochmals von dem Asbest zu, bis der Tiegel einige Millimeter damit gefüllt ist. Man spült mit Wasser nach, bis dieses klar durchfiltriert, was bald erreicht ist. Nun trocknet man, nachdem man die Siebplatte auf den Asbest gelegt hat, zuerst vorsichtig auf einem Asbestdeckel mit kleiner, dann größerer Flamme und glüht schließlich den Tiegel aus, wobei man aber — und das ist wohl das einzige, was der Einführung dieses so

bequemen Filters etwas hemmend im Wege steht — ihn in einen größeren Platintiegel einstellt, da auf diese Weise jedem Zerbrechen vorgebeugt wird. Übrigens gibt es jetzt auch Gooch'sche Tiegel von Platin, sog. Neubauer-Tiegel und Porzellanfiltriertiegel mit Platinschwammfilter.

Nur selten wird die Wägung in einer von den angegebenen Verfahren verschiedenen Weise vorgenommen (Bestimmung des Zuckers, Berechnung desselben aus der im Allihnschen Rohre vorhandenen oxydierten oder reduzierten Kupfermenge).

2. Bei einer großen Menge der Harnbestandteile kann man an Stelle ihrer gewichtsanalytischen Bestimmung die Maß- oder Titrieranalyse in Anwendung bringen, die meist in kürzerer Zeit mit demselben Resultate zu Ende geführt werden kann als die erstere, zumal sie durch ihre Einfachheit es ermöglicht, auch in einem weniger vollständig eingerichteten Laboratorium vorgenommen werden zu können.

Die Maß- oder Titrieranalyse bezweckt, die Menge des Stoffes genau kennen zu lernen, die erforderlich ist, um einen zu bestimmenden Körper in eine neue andere Verbindung überzuführen oder ihn aus einer Lösung auszuschcheiden, von dem Grundsatz ausgehend, daß, wenn zwei chemische Elemente oder Körper nach bestimmten Mengenverhältnissen in Reaktion treten, die Menge des einen Körpers den Mengen des anderen Elementes oder Körpers chemisch gleichwertig oder äquivalent ist. Bei der Maßanalyse müssen deshalb Flüssigkeitsvolumina gemessen werden, die einen bestimmten Gehalt oder Titer haben. Der Punkt der Vollendung einer Umsetzung kann an gewissen Erscheinungen, sei es durch Farbenreaktionen (Anwendung von Indikatoren) oder durch Aufhören einer Ausscheidung erkannt werden.

Zur Herstellung der Maßflüssigkeiten von bestimmtem Gehalte — der Normallösungen — geht man von den Äquivalentgewichten der betreffenden anzuwendenden Titersubstanzen aus.

Eine Normallösung ist eine Flüssigkeit, die so viel an wirksamer Substanz, in Grammen ausgedrückt, im Liter gelöst enthält, als 1,008 g Wasserstoff entspricht. Diese zum Liter gelöste Gewichtsmenge an wirksamer Substanz bezeichnet man als Äquivalentgewicht oder als Normalgewicht.

Bei einsäurigen Basen und einbasischen Säuren ist das Normal- oder Äquivalentgewicht dieser gleich dem Molekulargewichte, bei einer zweisäurigen Base oder zweibasischen Säure ist das Äquivalentgewicht gleich dem halben Molekulargewichte, bei einer dreisäurigen Base oder einer dreibasischen Säure ist dieses Äquivalentgewicht gleich dem dritten Teile des Molekulargewichtes.

Eine Normallösung enthält nun ein ganzes oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Äquivalentgewicht einer Substanz in Grammen ausgedrückt zu einem Liter Wasser bei 15° C gelöst.

Man unterscheidet daher Normal-, $\frac{1}{10}$ Normal- und $\frac{1}{100}$ Normallösung. Die letzten beiden wählt man bei Elementen und Salzen mit hohem Äquivalentgewichte, da die Normallösung eine zu konzentrierte wäre und die Genauigkeit der Titration leiden würde (z. B. bei Silbernitrat, Jod usw.). Man kann diese Lösungen selbstverständlich auch durch Verdünnen der Normallösungen

z. B. 100 ccm:1000 = $\frac{1}{10}$ Normallösung oder 10 ccm:1000 ccm = $\frac{1}{100}$ Normallösung darstellen.

Wie schon erwähnt, hat man bei der Herstellung der Maßflüssigkeiten, der Normallösungen Wasser von 15° zu verwenden. Da ein solches Wasser nicht immer zur Verfügung steht — man könnte es allerdings in einem Temperierbade von 15° auf diese Temperatur bringen oder auch den Meßkolben mit der Lösung in dem gleichen Temperierbade stehen lassen und das Auffüllen zur Marke mit dem nun 15° besitzenden Wasser zu der ebenfalls 15° zeigenden Lösung im Meßkolben vornehmen —, löst man die Titersubstanzen in Wasser von Zimmertemperatur auf, bestimmt die Temperatur des Wassers möglichst genau mit einem richtig zeigenden Thermometer, spült das Thermometer mit dem Wasser in das Meßgefäß ab, bringt die Lösung, nachdem die Substanzen vollkommen gelöst sind, auf 1 Liter oder zur Marke und sieht nun in der nachstehenden Tabelle nach, wieviel ccm Wasser hinzuzufügen sind, um unter der vorgeschriebenen Normaltemperatur zu arbeiten.

Ausdehnung eines Liters Wassers zwischen 15° und 25°.

Volumen des Wassers bei	ccm	Ausdehnung in ccm (abgerundet)	Volumen des Wassers bei	ccm	Ausdehnung in ccm (abgerundet)
15°	1000,000	—	21°	1001,112	1,0
16°	1000,157	0,1	22°	1001,336	1,3
17°	1000,326	0,3	23°	1001,556	1,5
18°	1000,506	0,5	24°	1001,812	1,8
19°	1000,697	0,7	25°	1002,065	2,0
20°	1000,899	0,9			

Hat man z. B. die Bereitung einer Normallösung mit Wasser bei 20° vorgenommen, so sind der 1 Liter betragenden Lösung noch 0,9 ccm Wasser hinzuzufügen, da das Volumen bei der Normaltemperatur 1000, 899 betragen muß.

Ebenso sind die Volumina der angewandten Normallösungen auf 15° umzurechnen, um bei ganz genauen Untersuchungen einwandfreie Ergebnisse zu erzielen. In der folgenden Übersicht sind die Korrekturfaktoren angegeben, mit denen die Zahl der bei t° verbrauchten ccm einer $\frac{1}{10}$ Lösung zu multiplizieren ist, um das einer Temperatur von 15° entsprechende Volumen zu ermitteln.

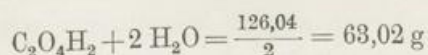
Korrekturfaktoren zur Reduktion des Volumens von $\frac{1}{10}$ Lösungen auf 15° C

Temperatur t°	Faktor	Temperatur t°	Faktor	Temperatur t°	Faktor
15°	1,000000	19°	0,999412	23°	0,998648
16°	0,999870	20°	0,999238	24°	0,998433
17°	0,999728	21°	0,999057	25°	0,998207
18°	0,999576	22°	0,998857	—	—

Beispiele.

Von Jod als einwertigem Element wären, da 126,92 g Jod 1,008 g Wasserstoff entsprechen, 126,92 g Jod unter entsprechendem Zusatz von reinem Jodkalium zu 1 Liter Wasser zu lösen; hier verwendet man aus praktischen Gründen nur $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Normallösungen, also 12,692:1 Liter (+ 20 g KJ) für $\frac{1}{10}$ Lösung und 1,2692:1 Liter für $\frac{1}{100}$ Normallösung.

Von Oxalsäure, Schwefelsäure, Natriumcarbonat würde wegen der Doppelwertigkeit nur die Hälfte des Molekulargewichtes in Gramm als Normalgewicht zu 1 Liter Normallösung abzuwägen sein, also



oder, da man jetzt stets von wasserfreier Säure ausgeht (S. 52).

$$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \frac{90,016}{2} = 45,01 \text{ g};$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ g};$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106,0}{2} = 53,00 \text{ g}.$$

Von Phosphorsäure, einer dreibasischen Säure, müßte man nach dem Gesagten den dritten Teil des Molekulargewichtes $\frac{98,064}{3} = 32,686 \text{ g}$ zur Herstellung einer Normallösung in Anwendung ziehen.

Zu den Bestimmungen, bei denen eine Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffaufnahme erfolgt, ist das für die Herstellung der Normallösung erforderliche Normalgewicht des betreffenden Körpers nach der Sauerstoffmenge, die abgegeben oder aufgenommen wird, unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Sauerstoffes zu berechnen und in Anwendung zu ziehen.

Z. B. würden zu einer $\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung 3,161 g KMnO_4 abzuwägen sein, da 2 Moleküle dieses Salzes 5 Sauerstoff abgeben und $1 \text{ H} = \frac{0}{2}$ ist; also $\frac{2 \text{ KMnO}_4}{5 \cdot 2} = \frac{316,06}{10} = \frac{31,61}{10}$ (normal) = 3,161 $\frac{1}{10}$ normal.

Außer diesen Normallösungen bedient man sich auch Lösungen von bekanntem Gehalte, die auf ihren Gehalt oder auf ihren Titer eingestellt sind oder unmittelbar vor ihrem Gebrauche eingestellt werden. Diese Lösungen — empirische Lösungen — verwendet man hauptsächlich dann, wenn der gelöste Körper leicht Veränderungen ausgesetzt ist. (Einstellung der Kaliumpermanganatlösung mit einer Lösung einer bekannten [genau abgewogenen] Menge Eisen; ferner Einstellen einer Jodlösung mit Kaliumdichromatlösung, einer beliebigen Rhodanammoniumlösung mit der $\frac{1}{10}$ Silberlösung.)

Bei der Maßanalyse unterscheidet man drei größere Gruppen: 1. Sättigungsanalysen, Alkalimetrie und Acidimetrie, 2. Oxydations- und Reduktionsanalysen und 3. Fällungsanalysen.

Die Sättigungsanalysen beruhen auf Neutralisationsvorgängen zwischen Säuren und Basen unter Bildung eines Neutralsalzes (Bestimmung des Säure- oder Alkaligehaltes mit einer Normal- oder $\frac{1}{10}$ Normallauge und umgekehrt).

Oxydations- und Reduktionsanalysen. Stoffe, die Sauerstoff aufnehmen, werden durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titriert. Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, im Überschusse zugesetzte Menge eines reduzierenden Körpers reduziert; der im Überschusse vorhandene Teil des Reduktionsmittels wird durch Zusatz des titrierten Oxydationsmittels bestimmt (Bestimmung von Eisenoxydulsalzen durch übermangansaures Kali, Bestimmung von Jod mit Natriumthiosulfat).

Fällungsanalysen. Hierbei wird aus der zu bestimmenden Substanz und der Titerflüssigkeit ein unlöslicher Körper (Niederschlag) ausgeschieden, dessen vollständige Fällung beendet ist, wenn durch weiteren Zusatz der

Titerflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet oder wenn durch einen zugegebenen anderen Körper eine Farbenänderung des Niederschlages oder der Flüssigkeit verursacht wird, nachdem die Fällung des zu messenden Körpers bereits vollendet ist (Titrieren von Chlorverbindungen mit Silberlösung, Rhodanlösung, von Harnstoff mit Mercurinitrat, von Phosphorsäure mit Uranacetat, von Zucker mit Fehlingscher Lösung).

Weiter hat man noch zu unterscheiden:

Direkte und indirekte oder Restmethoden.

Durch die direkte Methode wird die Menge des aufzusuchenden Körpers direkt ermittelt durch das Hinzugeben einer bestimmten Menge einer Lösung eines Körpers bis zum sichtbaren Eintreten einer Reaktion (Indicator oder Aufhören der Fällung). (Titrieren von Alkalien mit Säuren oder umgekehrt — Phenolphthalein, Lackmus, Cochenille; Titrieren von Eisen mit Kaliumpermanganat — schwache Rosafärbung, Ende; Titrieren von Phosphorsäure mit Uran — Ende rötlichbraune Färbung beim Tüpfeln mit Ferrocyankalium).

Bei der Restmethode wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines anderen Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt, von dem aufzusuchenden Körper nicht ganz verändert oder zerstört worden ist. Mißt man den Überschuß des zugesetzten Körpers zurück, so erhält man nach dem Abzuge dieses Restes das Maß des zu bestimmenden Körpers. (Bestimmung des Chlors nach der Volhardschen Methode; Bestimmung des Acetons mit Jod.)

Erkennung der Endreaktion.

1. Es kann beim Titrieren eine sichtbare Erscheinung durch die Titerflüssigkeit eintreten, daß die Reaktion beendet ist. (Bestimmung des Eisenoxyduls [Eisen] mit Kaliumpermanganatlösung — Auftreten einer Rosafärbung.)
2. Es muß in den meisten Fällen ein Körper zugesetzt werden, um die Endreaktion zu erkennen. Indicator. (Phenolphthalein wird rot beim Überschusse von Alkali und verschwindet bei Säureüberschuß; Stärkelösung wird blau bei Jodüberschuß und verschwindet, wenn das im Überschusse vorhandene Jod durch Thiosulfat weggenommen wird; chromsaures Kali gibt mit Silbernitrat eine rote Fällung von Chromsilber, aber erst in dem Momente, in dem alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist.)
3. Das Ende der Reaktion wird nicht in der Flüssigkeit, sondern außerhalb durch sogenanntes Tüpfeln vorgenommen — Tüpfelanalyse. (Bei Phosphorsäurebestimmung mit Uranacetat, Indicator Ferrocyankalium; bei Harnstoffbestimmung mit Mercurinitrat, Indicator doppeltkohlensaures Natron.)

Meßgeräte.

Zur Ausführung von titrimetrischen Bestimmungen hat man Instrumente zum Abmessen der Flüssigkeiten notwendig, sog. Meßgefäße, die teils be-

stimmte Mengen Wasser fassen oder mit denen bestimmte Mengen Flüssigkeiten abgemessen werden können. Man verwendet hiezu:

1. Graduierte Zylinder (Fig. 15) und Meßkolben (Fig. 16) von 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt.
2. Pipetten, und zwar geteilte Meßpipetten (Fig. 17) und Vollpipetten (Fig. 18). (Die ersten sind am zweckmäßigsten noch in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt.)
Vollpipetten zu 5, 10, 20, 25, 50, 100 ccm, Meßpipetten zu 10 und 20 ccm Inhalt.
3. Büretten, und zwar Quetschhahnbüretten (Mohr) für Säure, Alkali, Fehlingsche Lösung (Fig. 19); sie sollen 50 ccm fassen.
Gay-Lussacsche Büretten für Silber, Rhodan, Kaliumpermanganat (Fig. 20);
Glashahnbüretten für Silber, Permanganat, Jodlösung, Rhodan (Fig. 19 und Fig. 21); sie sollen 50 ccm fassen.
Praktisch bewähren sich die sog. automatischen Büretten nach Dr. H. Goeckel¹⁾; die Bürette ist in die Standflasche eingeschliffen; Stative und Konsolen werden entbehrlich (Fig. 22).

Die zur Verwendung kommenden Meßgefäße müssen selbstverständlich genauestens geeicht sein und müssen unter sich vollkommen zusammenstimmen, da bei manchen Bestimmungen schon 0,1—0,2 ccm zuviel oder zu wenig bei der Berechnung des Prozentgehaltes nicht belanglose Fehler verursachen können.²⁾ Weiter müssen alle Meßgefäße peinlich sauber gehalten, besonders frei von Fett und Staub sein.

Gebrauch der Büretten und Pipetten. Ablesen der Flüssigkeiten in den Büretten.

Beim Gebrauche wird man die Büretten gewöhnlich bis zum Nullpunkte füllen und zuviel hinzugegebene Flüssigkeit wieder entfernen; vor dem Einfüllen empfiehlt es sich, die Vorratsflaschen mit den Normallösungen umzuschütteln, um das abdunstende Wasser, das man in Tropfen im oberen leeren Teile der Flasche kondensiert beobachten kann, mit der Lösung zu vereinigen.

Man achte darauf, daß in der Gummiverbindung keine Luftblasen hängen bleiben; man läßt bei geöffnetem Quetschhahne am besten etwa 10 ccm der Lösung aus der Bürette rasch abfließen und füllt dann bis zum Nullpunkte.

Beim Gebrauche von Pipetten, Vollpipetten mit Auslauf, vermeide man das Ausblasen; man lasse frei ablaufen mit nachherigem Abstreifen des Tropfens; als Wartezeit genügt bei Pipetten z. B. $\frac{1}{4}$ Minute (man zählt bis 15).

Beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes bringe man das Auge genau in die Höhe des Flüssigkeitsniveaus und lese entweder den oberen Meniscus (bei dunklen Flüssigkeiten) oder den unteren (bei hellen Flüssigkeiten) ab. Im allgemeinen gilt bei allen Meßgeräten als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniscus. Zum recht genauen Ablesen des Meniscus sind die mit weißbelegter Rückwand und schmalem dunkelblauem Emaillestreifen

¹⁾ Von dieser Firma, Berlin NW. 6, Luisenstraße 21, zu beziehen.

²⁾ Man erhält genau justierte und geprüfte Geräte im Handel, die von der Reichs-Normal-Eichungskommission geprüft und mit Stempel versehen sind.

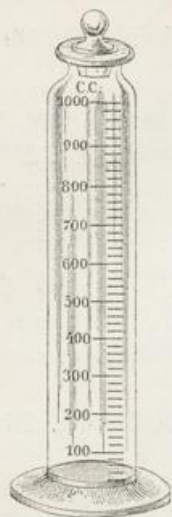


Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.

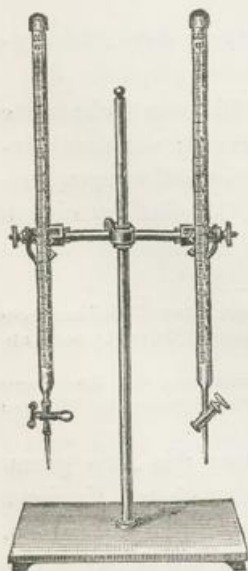


Fig. 19.

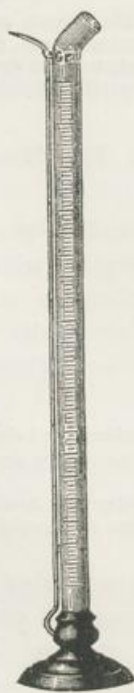


Fig. 20



Fig. 21.

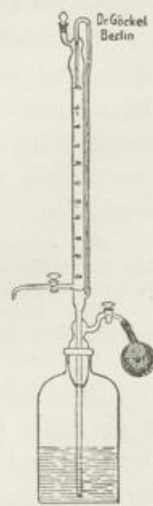


Fig. 22.

versehenen Büretten nach Schellbach sehr zu empfehlen. Besonders bewährt sich die Anwendung der von H. Goeckel erfundenen Visierblende.

Beim titrimetrischen Arbeiten verwende man reinweiße Unterlagen, am besten einen reinen Bogen weißen Papiers.

Für Herstellung und Einstellung der Lösungen, sowie Ausführung der Bestimmungen folgen bei den betreffenden Körpern genaue Angaben; im folgenden findet sich die Herstellung der Normalsäuren und der Normallaugen, ferner der Indicatoren angegeben.

Die Herstellung von Normalsäuren und Normallaugen.

Als Urtitersubstanz für die Acidimetrie und Alkalimetrie ist nach der einen Anschauung die Verwendung des chemisch reinen, wasserfreien Natriumcarbonates, das allen anderen zu diesem Zwecke angegebenen Substanzen weit voraussteht, zu empfehlen. Von anderer Seite wird als Urtitersubstanz die Anwendung der vollkommen entwässerten Oxalsäure empfohlen.

Die beiden Verfahren der Einstellung der Normalsäure und Normallauge, der $\frac{1}{10}$ Normalsäure und der $\frac{1}{10}$ Normallauge werden im nachstehenden eingehend besprochen werden; sie sind beide nach meiner Ansicht einwandfrei und gleichwertig.

Bei der Verwendung des reinen wasserfreien Natriumcarbonates als Urtitersubstanz hat man eine empirisch hergestellte Normalsäure (Normalsalzsäure, Normalschwefelsäure) oder $\frac{1}{10}$ Säure in Anwendung zu ziehen und diese dann auf Grund des Einstellungsergebnisses als genaue Normalsäure oder als $\frac{1}{10}$ Normalsäure herzustellen. Gegen die ganz genaue Normalsäure stellt man sich die Lauge ein.

Soll die reine wasserfreie Oxalsäure (Winklers Verfahren) als Urtitersubstanz in Anwendung kommen, dann muß man von einer empirisch hergestellten stärkeren Normallauge oder $\frac{1}{10}$ Lauge ausgehen, deren Gehalt durch die Oxalsäure, wie später beschrieben werden wird, feststellen und auf Grund dieses Ergebnisses die Einstellung der Lauge als Normallösung vornehmen. Gegen die ganz genaue Normallauge stellt man dann die Säure (Normalsalzsäure usw.) ein.

Einstellung und Kontrolle der Normalsäure mit reinem wasserfreiem Natriumcarbonat.

Darstellung des wasserfreien reinen Natriumcarbonates.

Man gewinnt oder stellt dieses am einfachsten aus dem käuflichen, möglichst reinen doppeltkohlensauren Natron in folgender Weise dar:

Etwa 25 g Natriumbicarbonat zerreibt man in einem Mörser mit wenig Wasser zu einem dicken feinen Brei, bringt diesen in einen Trichter, der in der Spitze ein kleines Filter enthält und wäscht den Trichtereinhalt so lange mit kaltem destilliertem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf Chlor noch auf Schwefelsäure reagiert. Das ausgewaschene Salz wird in einer Platinschale ausgebreitet und im Luftbade (Trockenkasten) bei etwa 250–270° (nicht über 300°) eine Stunde lang getrocknet, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies einfach kohlensaures Salz zu verwandeln.

Man kann das zuerst bei 180–200° getrocknete Salz auch in einem mit Deckel versehenen Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz schwach glühen.

Das erstgenannte Verfahren möchte ich aber mehr empfehlen, da eine Bildung von Natriumoxyd durch etwa zu starkes Glühen vermieden wird.

Das gewonnene wasserfreie Natriumcarbonat bringt man nach dem Zerreiben in ein Wägegglas und verwahrt dieses gut verschlossen im Exsiccator über Schwefelsäure auf; dieses Salz dient als Urtitersubstanz zur Einstellung der Normal- oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure in der im folgenden beschriebenen Weise.

Das ganz reine wasserfreie Natriumcarbonat kann man natürlich auch von den bekannten Großfirmen E. de Haën, Kahlbaum, Merck u. a. beziehen.¹⁾

Herstellung der Normalsalzsäure und Normalschwefelsäure.

Normalsalzsäure enthält im Liter 36,46 g HCl;

Normalschwefelsäure enthält im Liter 49,04 g $\text{H}_2\text{SO}_4 = 40,03 \text{ g SO}_3$.

Zur Herstellung der Normalsalzsäure bestimmt man in chemisch reiner Salzsäure mit dem Aräometer das spezifische Gewicht und berechnet daraus den Gehalt an Salzsäure oder man titriert 1—2 ccm der Säure mit der Normallauge und berechnet daraus den Gehalt, wobei 1 ccm Normallösung = 0,03646 g Salzsäure entspricht. Angenommen die Salzsäure habe einen Gehalt an HCl von 40%, so wägt man 92 g oder mißt 77 ccm ab und verdünnt zu 1000 ccm. Die etwas zu starke Säure wird, wie später angegeben, eingestellt.

Nach F. W. Küster²⁾ ist die Herstellung der Normalsäuren und der Normallaugen eine einfache; unter Benützung der Tafeln I und II S. 48 und 49 kann man diese Lösungen bis auf $\frac{1}{10}$ Prozent genau herstellen; man bestimmt das spezifische Gewicht der konzentrierten Säure³⁾ oder Lauge bei 15° auf die vierte Dezimale genau (am besten durch die Bestimmung im Pyknometer, auch mit der Westphalschen Wage).

Benützt man die Tabelle I, dann liest man auf Grund des gefundenen spezifischen Gewichtes ab, wieviel Volumen Wasser man 1 Volumen der Säure oder Lauge zusetzen muß, um die Normallösung zu bekommen.

Benützt man die Tabelle II, dann ersieht man, wieviel Kubikzentimeter der Säure oder Lauge auf 1 Liter aufzufüllen sind, um die Normallösung zu erhalten.

Z. B. Die zur Verwendung kommende Salzsäure zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,200; nach Tabelle I hätte man 1 Vol. auf 12,87 Vol. oder 10 ccm auf 128,7 oder 100 ccm auf 1287 ccm mit Wasser bei 15° aufzufüllen, um die Normallösung zu erhalten.

¹⁾ Von E. de Haën werden „Fixarnal-Substanzen“ in Ampullen für die Bereitung von Normallösungen (genau $\frac{1}{10}$ Äquivalente) empfohlen und geliefert.

²⁾ Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Leipzig 1902. Veit & Comp.; siehe auch neue Aufl. Berlin 1922. Vereinigung wissenschaftl. Verleger.

³⁾ Wäre das spezifische Gewicht der konzentrierten Säure, z. B. bei Schwefelsäure, größer als 1,35, so verdünnt man eine entsprechende Menge mit Wasser bis zu einem unter 1,35 liegenden spezifischen Gewichte; von dieser verdünnten Säure bestimmt man genau das spezifische Gewicht und verdünnt weiter nach der Tabelle.

Oder die Salzsäure zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,126; nach Tab. I ist für das Volumgewicht von 1,120 1 Vol. auf 7,317, für das Volumgewicht 1,130 1 Vol. auf 7,981 aufzufüllen; für das gefundene von 1,126 berechnet sich $7,317 + \frac{60}{100} \cdot 0,664 = 7,7154$; es ist also 1 Vol. der Säure auf 7,7 ccm aufzufüllen.

Nach Tabelle II würde man 77,69 ccm der Salzsäure mit Wasser zu 1 Liter aufzufüllen haben.

Oder bei der Verwendung der Salzsäure mit 1,126 spez. Gewichte:

$$136,7 - 11,4 \cdot \frac{60}{100} = 129,86;$$

es würden also 129,9 ccm zu einem Liter aufzufüllen sein.

Da es nun leichter ist, eine etwas zu starke Normalsäure als eine zu schwache auf den richtigen Gehalt zu bringen, so ist es geratener, eine etwas stärkere Säure herzustellen, also nach dem obigen Beispiele 100 ccm nur auf 1280 ccm zu verdünnen oder 78 ccm der gleichen Säure zu 1 Liter aufzufüllen.

Diese Normallösung muß nun mit Hilfe des reinen wasserfreien Natriumcarbonates ganz genau kontrolliert und eingestellt werden. Zu diesem Zwecke bringt man je 2—2,5 g von dem reinen Natriumcarbonat (man wägt mit einer gewöhnlichen Wage oder mit einer kleinen Handwage diese Menge ab) in drei vollkommen trockene, im Exsiccator verwahrt gewesene, genau gewogene kleine Wägegläser, trocknet die Wägegläser mit dem Inhalte offen bei 80° noch einige Stunden, wägt die geschlossen im Exsiccator erkalteten Gläser genau und entleert den nun genau der Menge nach bekannten Inhalt der einzelnen Wägegläser in Bechergläser oder Erlenmeyerkolben, spült die Wägegläser mehrmals mit Wasser mit Hilfe der Spritzflasche aus, löst die Sodamengen durch Umschütteln nötigenfalls nach weiterer Zugabe von Wasser auf, gibt zu der Lösung 1—2 Tropfen des Indicators (Methylorange) und titriert nun mit der in eine reine, vollkommen trockene Bürette gefüllten einzustellenden Salzsäure so lange, bis eine eintretende orangebraune bis bräunlichrote Färbung das Ende der Reaktion, die stattgehabte Neutralisation anzeigt. Man wiederholt die Probe nochmals mit einer zweiten abgewogenen und im Wasser gelösten Menge der Soda.

Um den Ablesungsfehler an der Bürette möglichst zu verringern, soll man das kohlensaure Natron in der angegebenen Menge, nicht unter 2 g und nicht über 2,5 g, zur Anwendung bringen, da man zur Neutralisation dann den größten Teil der Büettenfüllung, zwischen 40—50 ccm Säurelösung, verbrauchen wird; man verwende also eine 50 ccm fassende Bürette, nicht eine weniger aufnehmende, da bei einer Nachfüllung statt zwei vier Ablesungen vorzunehmen wären.

Man könnte nun auch genau 13,25 g des reinen Natriumcarbonates abwägen, durch einen Trichter in einen 250 ccm fassenden Meßkolben bringen, den Trichter mit Wasser nachspülen, durch Umschütteln das Salz lösen, ganz genau bei 15° (Einstellen des Kolbens in Wasser von 15°) mit Wasser von 15° zur Marke auffüllen und abermals umschütteln; von dieser Normalsodalösung könnte man genau 25—50 ccm mit einer Bürette oder Pipette abmessen und wie angegeben mit der Salzsäure titrieren. Die Salzsäure stellt man dann gegen diese Normallösung ein. Das Einstellen mit den genau abgewogenen Mengen von Soda ist indessen genauer und ist vorzuziehen.

Aus der für die genau abgewogene Menge der Soda verbrauchten Anzahl der Kubikzentimeter der noch empirischen Salzsäurelösung, die noch keine

Tabelle I.

Herstellung von Normallösungen aus konzentrierten Lösungen.

V.-G. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	1 Vol.-Lösung ist aufzufüllen auf . . . Vol.						V.-G. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Vol. NH ₃
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	KOH	NaOH	Na ₂ CO ₃		
1,010	—	—	—	—	—	—	0,995	—
1,020	—	1,155	—	—	—	—	0,990	1,224
1,030	—	1,737	—	—	—	—	0,985	1,934
1,040	1,264	2,328	1,197	—	—	—	0,980	2,637
1,050	1,578	2,929	1,497	1,146	1,135	—	0,975	3,343
1,060	1,896	3,544	1,796	1,393	1,368	1,141	0,970	4,043
1,070	2,223	4,158	2,092	1,631	1,603	1,341	0,965	4,740
1,080	2,555	4,784	2,389	1,860	1,863	1,545	0,960	5,453
1,090	2,887	5,414	2,685	2,092	2,128	1,753	0,955	6,208
1,100	3,219	6,037	2,985	2,329	2,397	1,955	0,950	6,966
1,110	3,556	6,673	3,287	2,569	2,655	2,172	0,945	7,722
1,120	3,885	7,317	3,594	2,814	2,922	2,392	0,940	8,480
1,130	4,219	7,981	3,902	3,062	3,204	2,609	0,935	9,251
1,140	4,559	8,648	4,215	3,315	3,492	2,798	0,930	10,03
1,150	4,903	9,327	4,531	3,571	3,784	3,039	0,925	10,81
1,160	5,249	10,03	4,850	3,821	4,080		0,920	11,59
1,170	5,600	10,74	5,174	4,052	4,381		0,915	12,39
1,180	5,958	11,45	5,499	4,278	4,686		0,910	13,19
1,190	6,319	12,15	5,828	4,507	4,997		0,905	13,99
1,200	6,685	12,87	6,159	4,739	5,332		0,900	14,80
1,210	7,052		6,490	4,975	5,657		0,895	15,61
1,220	7,424		6,827	5,214	5,963		0,890	16,42
1,230	7,803		7,175	5,476	6,279		0,885	17,30
1,240	8,162		7,531	5,721	6,612		0,880	18,26
1,250	8,521		7,894	5,970	6,949		—	—
1,260	8,882		8,261	6,208	7,291			
1,270	9,248		8,635	6,445	7,640			
1,280	9,623		9,016	6,685	8,017			
1,290	10,00		9,401	6,930	8,372			
1,300	10,39		9,792	7,176	8,762			
1,310	10,78		10,20	7,443	9,156			
1,320	11,17		10,62	7,683	9,526			
1,330	11,57		11,05	7,933	9,900			
1,340	11,95		11,49	8,186	10,28			
1,350	12,34		11,95	8,433	10,68			

Tabelle II

Herstellung von Normallösungen aus konzentrierten Lösungen.

V.-G. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	... ccm der Lösung aufzufüllen auf 1000 ccm						V.-G. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	NH ₃
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	KOH	NaOH	Na ₂ CO ₃		
1,01	—	—	—	—	—	—	0,995	—
1,02	—	865,5	—	—	—	—	0,990	816,7
1,03	—	575,6	—	—	—	—	0,985	517,0
1,04	791,0	429,6	835,1	—	—	—	0,980	379,3
1,05	633,6	341,4	667,9	872,5	881,1	—	0,975	299,1
1,06	527,3	282,2	556,9	717,9	731,0	876,4	0,970	274,4
1,07	449,9	240,5	477,9	613,2	624,0	745,6	0,965	211,0
1,08	391,4	209,0	418,5	537,8	536,8	647,2	0,960	183,4
1,09	346,3	184,6	372,5	477,9	470,0	570,6	0,955	161,1
1,10	310,6	165,7	335,0	429,4	417,2	511,4	0,950	143,6
1,11	281,2	149,9	304,4	389,2	376,7	460,4	0,945	129,5
1,12	257,4	136,7	278,3	355,4	342,2	418,0	0,940	117,9
1,13	237,0	125,3	256,3	326,5	312,1	383,2	0,935	108,1
1,14	219,4	115,6	237,3	301,7	286,4	357,4	0,930	99,70
1,15	203,9	107,2	220,7	280,0	264,3	329,0	0,925	92,54
1,16	190,5	99,72	206,2	261,7	245,1		0,920	86,25
1,17	178,6	93,13	193,3	246,8	228,3		0,915	80,71
1,18	167,9	87,31	181,9	233,8	213,4		0,910	75,81
1,19	158,3	82,30	171,6	221,9	200,1		0,905	71,46
1,20	149,6	77,69	162,4	211,0	187,5		0,900	67,55
1,21	141,8		154,1	201,0	176,8		0,895	64,05
1,22	134,7		146,5	191,8	167,7		0,890	60,91
1,23	128,2		139,4	182,7	159,3		0,885	57,82
1,24	122,5		132,8	174,8	151,2		0,880	54,77
1,25	117,4		126,7	167,5	143,9		—	—
1,26	112,6		121,0	161,1	137,2			
1,27	108,1		115,8	155,2	130,9			
1,28	103,9		110,9	149,6	124,7			
1,29	99,96		106,4	144,3	119,4			
1,30	96,26		102,1	139,4	114,1			
1,31	92,78		98,09	134,3	109,2			
1,32	89,52		94,20	130,2	105,0			
1,33	86,43		90,52	126,0	101,0			
1,34	83,67		87,02	122,2	97,29			
1,35	81,05		83,72	118,6	93,61			

Normallösung darstellt, berechnet man den Gehalt der Säure leicht, wie im Beispiele angegeben ist.

Gesetzt, es wurden 2,453 g des Salzes für die Bestimmung angewendet; diese angewandte Menge würde, da bekanntlich 53,00 g Na_2CO_3 $\left(\frac{106 \cdot 00}{2}\right)$ im Liter die Normallösung darstellen, $\frac{2,453 \cdot 1000}{53,00} = 46,28$ ccm Normalnatriumcarbonatlösung entsprechen und die Salzsäure würde normal sein, wenn genau die gleiche Menge verbraucht worden wäre. Es wurden aber zur Neutralisation nur 42,15 ccm statt 46,28 ccm der Salzsäure verbraucht, diese Säure ist deshalb noch zu stark und ist zur Verwendung als Normalsäure noch entsprechend zu verdünnen, was in folgender Weise berechnet werden kann.

Statt 46,28 ccm sind nur 42,15 ccm verbraucht worden; 42,15 ccm der Säure müssen demnach noch mit 4,13 ccm Wasser versetzt werden, um eine Normalsalzsäure darzustellen.

Die 910 ccm der im Meßkolben vorhandenen Säure müssen daher nach der Gleichung: $42,15:4,13 = 910:x$ mit 89,1 ccm Wasser verdünnt werden, die man mit der Pipette oder noch besser aus einer Bürette vorsichtig dazubringt. Man schüttelt gut um und stellt diese Normalsäure nochmals mit einer der schon genau abgewogenen weiteren Mengen von der reinen wasserfreien Soda ein.

Für die abgewogene 2,335 g betragende Sodamenge, die nach der Gleichung $\frac{2,335 \cdot 1000}{53,00} = 44,05$ ccm Normalsodalösung entsprechen, wurden von der, wie angegeben, noch verdünnten Salzsäure in der Tat 44,05 ccm zur Neutralisation verbraucht; die Salzsäure war somit nun eine ganz genaue Normallösung. Es empfiehlt sich, die Einstellung immer mindestens doppelt vorzunehmen, um sich auf die Richtigkeit der Normalsäure verlassen zu können.

Bemerkt mag sein, daß natürlich eine Säure, die nicht ganz normal ist, deren Titer man aber genau kennt — empirische Lösung —, ebenfalls verwendet werden kann. Es wurden z. B. bei der ersten Einstellung der Säure für die angewendete Menge von 2,453 g Natriumcarbonat, entsprechend 46,28 ccm Normalsodalösung, bekanntlich 42,15 ccm der Salzsäure verbraucht. In diesen 42,15 ccm sind nun ebenfalls soviel Gramme Salzsäure enthalten, wie in 46,28 ccm der Normalsalzsäure; die 42,15 ccm enthalten demnach $46,28 \cdot 0,03646 = 1,6874$ g HCl; 1 ccm der Salzsäure ist demnach $\frac{46,28}{42,15} = 1,098$ ccm Normalsäure; 1 ccm der Salzsäure enthält infolgedessen $1,098 \cdot 0,03646 = 0,04003$ g HCl.

Bereitung der Normalschwefelsäure.

Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man 50 g oder 27,5 ccm reine konzentrierte englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter verdünnt, oder indem man sich der angefügten Tabellen in der S. 46 angegebenen Weise bedient. Man titriert diese Säure, die man sich ebenfalls

etwas stärker herstellen wird, in derselben Weise, wie bei der Einstellung der Normalsalzsäure ausgeführt wurde, mit genau abgewogenen Mengen von der reinen Soda (etwa 2—2,5 g) und stellt die Normalschwefelsäure in der ausführlich angegebenen Weise ein. Die Normalschwefelsäure ist im allgemeinen besser haltbar, als die N-Salzsäure.

1 ccm der Normalschwefelsäure = 0,04904 g H_2SO_4 .

Durch entsprechendes Verdünnen, z. B. 100 ccm der Normallösung zu 1 Liter (bei 15° vornehmen), erhält man die $\frac{1}{10}$ Lösungen, die man mit der reinen wasserfreien Soda ebenfalls wie angegeben kontrollieren muß; von der Soda wägt man hier, weil es sich um $\frac{1}{10}$ Lösungen handelt, natürlich nur den zehnten Teil der oben angegebenen Menge, also zwischen 0,2—0,25 g genau ab.

Will man direkt nur $\frac{1}{10}$ Lösungen herstellen, so wird man selbstverständlich unter Anwendung des zehnten Teiles der angegebenen Mengen der Säuren genau in derselben Weise bei der Einstellung verfahren, wie angegeben wurde. Die Einstellung erfolgt mit dem reinen Natriumcarbonat, wie erörtert, unter Abwägen von 0,2—0,25 g der Soda.

Gegen diese ganz genaue Normalsäure oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure stellt man sich die Lauge ein (S. 153).

Einstellung und Kontrolle der Normallauge.

Zur Urprüfung der alkalischen Normalflüssigkeit, wenn man von dieser ausgeht, dient, wie schon erwähnt, absolut reine Oxalsäure, die man sich selbst herstellen oder von den schon genannten Firmen beziehen kann. Man muß zum Umkrystallisieren als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern Salzsäure anwenden, wobei die vorhandenen oxalsauren Salze als leichtlösliche Chloride in der Mutterlauge bleiben.

Nach Cl. Winkler¹⁾ löst man $\frac{1}{2}$ kg gewöhnliche käufliche Oxalsäure in gleichem Gewichte siedender Salzsäure von 1,07 spezifischem Gewichte, stellt sodann die Porzellanschale, in der die Lösung vorgenommen wurde, in Eiswasser und läßt ihren Inhalt unter stetigem Umrühren erkalten. Das erhaltene feine Krystallmehl bringt man auf einen Glastrichter und läßt es auf einer lockeren Unterlage von Glaswolle vollkommen abtropfen, worauf man es durch wiederholte kleine Aufgüsse von Salzsäure deckt. Sodann löst man es aufs neue in siedender reiner Salzsäure, kühlt abermals unter fortgesetztem Umrühren ab, deckt das Krystallmehl nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser und bewirkt nun zum dritten Male seine Auflösung, diesmal jedoch unter Anwendung einer eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Auch jetzt wird wieder bis zum Erkalten umgerührt, das abgetropfte und gedeckte Krystallmehl aber noch zwei- bis dreimal der nämlichen Behandlung unterworfen. Sämtliche Mutterlaugen und Washwässer vereinigt man, konzentriert sie durch Abdampfen und gewinnt auf solche Weise

¹⁾ Praktische Übungen in der Maßanalyse. Leipzig 1902.

die darin enthaltene Oxalsäure, deren Menge übrigens keine beträchtliche ist, zurück, um sie einer späteren Verarbeitung zuzugeben.

Die auf solche Weise gereinigte Oxalsäure bildet, nachdem man sie in einem kühlen Raume auf einer wiederholt gewechselten Unterlage von Filtrierpapier der freiwilligen Trocknung überlassen hatte, ein zartes, schimmerndes Krystallpulver.

Vor der Anwendung der Oxalsäure muß diese entwässert werden, da die Kryställchen trotz ihrer Kleinheit nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen sind, die Verbindung $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ muß in $C_2H_2O_4$ verwandelt werden. Dies bewerkstelligt man am besten durch Trocknen bei etwa $60-80^\circ$ 5—6 Stunden lang. Diese entwässerte Oxalsäure bewahrt man in dicht-schließenden Glasgefäßen auf.

Bei der Verwendung der Oxalsäure zur Titerstellung der alkalischen Normalflüssigkeit bringt man in je drei genau auf der Wage gewogene Wägegäser etwa 1,8—2,0 g der Oxalsäure — diese 2 g können auf einer kleinen Handwage abgewogen werden —, trocknet die Wägegäser mit Inhalt offen nochmals mehrere Stunden bei $60-80^\circ$ im Luftbade, läßt verschlossen im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten und wägt die Gläser mit ihrem Inhalte wieder ganz genau auf der Wage.

Die gewogenen Oxalsäuremengen bringt man aus den Wägegäsern in je drei Bechergläser aus gutem, nicht Alkali abgebendem Glase, spült die Gläser mit Hilfe der Spritzflasche vorsichtig und mehrere Male mit Wasser aus und gibt zur vollständigen Lösung der Oxalsäure noch etwas Wasser in die Bechergläser. Nun titriert man mit der in eine 50 ccm fassende Bürette gebrachten noch empirischen Normallauge (Darstellung siehe S. 53, 54) unter Zusatz von Phenolphthalein bis zum Eintritte der Neutralisation (Auftreten von Rotfärbung). Wie schon bei der Urtiterstellung der Säure mit reinem kohlen saurem Natron erwähnt wurde, soll man auch hier, um den Ablesungsfehler an der Bürette möglichst zu verringern, die Oxalsäure in der angegebenen Menge zu 1,8—2 g zur Anwendung bringen, da man dann zur Neutralisation den größten Teil der Büettenfüllung — die Bürette muß 50 ccm fassen — verbrauchen wird.

Aus dem Normalgewichte der Oxalsäure und zwar der wasserfreien — es wird ja vollkommen wasserfreie verwendet —, also $C_2H_2O_4 = \frac{90,0152}{2} = 45,01$ entsprechend 1000 ccm Normallauge, berechnet man, ebenso wie bei der Urtiterstellung der Säure mit Soda, die Menge an Kubikzentimetern Normallauge, die jede der abgewogenen Menge Oxalsäure zur Neutralisation verbrauchen würde.

Gesetzt, es wurden 2,15 g der genau im Gläsern abgewogenen wasserfreien Oxalsäure verwendet; diese Menge würde, da 45,01 g $C_2H_2O_4$ im Liter die Normaloxalsäurelösung darstellen, $\frac{2,15 \cdot 1000}{45,01} = 47,7$ ccm der Normaloxalsäurelösung entsprechen und die Normallauge würde also normal sein, wenn genau die gleiche Menge verbraucht worden wäre. Es wurden aber

zur Neutralisation nur 38,22 ccm statt 47,77 ccm der Lauge verbraucht, die Lauge ist deshalb noch zu stark und ist entsprechend zu verdünnen, und zwar um die gefundene Differenz $47,77 - 38,22 = 9,55$ ccm; es sind also je 38,22 ccm der Lauge noch mit je 9,55 ccm Wasser zu verdünnen, um eine Normallauge zu erhalten. Es wären demnach, wenn z. B. noch 423,6 ccm Lauge im Meßkolben vorhanden sind, diese nach der Gleichung $38,22:9,55 = 423,6:x$ mit 105,85 ccm Wasser zu verdünnen, die man vorsichtig am besten aus einer Bürette zufließen läßt. Man schüttelt um und stellt die Normallauge nochmals mit einer der schon genau abgewogenen Mengen der reinen wasserfreien Oxalsäure ein.

Gesetzt, es wurden 1,8 g Oxalsäure angewendet und zur Neutralisation dieser 40 ccm der Normallauge verbraucht, dann ist diese wirklich eine ganz genaue Normallauge, denn nach $\frac{1,8 \cdot 1000}{45,01} = 39,99$ müssen für die 1,8 g 39,99 ccm verbraucht werden.

Man kann auch die ganz reine krystallisierte Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zur Einstellung der noch empirischen Lauge verwenden; man stellt sich die Normallösung dar, indem man genau 63,024 ccm dieser Oxalsäure mit Wasser bei 15° zu 1 Liter löst. Man titriert 10 ccm der einzustellenden Lauge unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung mit der n-Oxalsäurelösung und verdünnt die noch zu starke Lauge mit der berechneten Menge Wasser, worauf man nochmals einige Bestimmungen vornimmt. 10 ccm der n-Oxalsäurelösung müssen genau 10 ccm der n-Lauge sättigen.

Herstellung der Normalkali- und Normalnatronlauge.

Normalkalilauge = 56,11 g KOH im Liter,

Normalnatronlauge = 40,01 g NaOH im Liter.

Das Ätzkali und das Ätznatron können niemals direkt verwendet werden, da sie kohlen saures Alkali enthalten.

Man löst zur Herstellung der Laugen ungefähr 60 g Natrium- oder etwa 70 g Kaliumhydroxyd in ungefähr 200 ccm Wasser und gibt zur Entfernung der Kohlensäure Ätzbarytlösung im geringen Überschuß hinzu. Man läßt in einem gut verschlossenen Zylinder absetzen, hebert die Flüssigkeit ab, erhitzt diese und fällt den Überschuß an Ätzbaryt durch vorsichtigen Zusatz (ein geringer Überschuß schadet nicht) von schwefelsaurem Natrium oder Kalium vollständig aus. Man läßt wieder absetzen, hebert die vollkommen klare Lauge in einen graduierten Meßzylinder von 1 Liter Inhalt, füllt mit Wasser bis auf 500 ccm auf und mischt durch Schütteln des Kolbeninhaltes.

Ist man bei der Herstellung der Normallösungen von den Normalsäuren ausgegangen und hat man sich auf Grund der genauen Kontrolle mit dem reinen wasserfreien Natriumcarbonat genaue Normalsäuren hergestellt, dann stellt man die empirische Lauge einfach mit Hilfe dieser Säuren ein.

Man läßt aus einer Bürette 10 ccm der empirischen Lauge in ein Becherglas fließen, verdünnt mit der gleichen bis dreifachen Menge Wasser und

titriert nach Zusatz von Phenolphthalein oder Methylorange mit der ebenfalls in einer Bürette befindlichen Normalsäure bis zum Eintreten der Reaktion.

Gesetzt, 10 ccm der Kalilauge hätten nach einem wiederholten Versuche 12,5 ccm Normalsäure verbraucht, so wäre die Lauge noch zu stark und müßten je 10 ccm der Lauge auf 12,5 ccm verdünnt werden. Beträgt die vorhandene Menge Kalilauge beispielsweise 480 ccm, so erfährt man die noch zuzusetzende Wassermenge nach folgender Gleichung:

$$10:12,5 = 480 \text{ ccm} : x; \quad x = 600 \text{ ccm.}$$

Die 480 ccm wären demnach auf 600 ccm zu verdünnen. Es ist aber zweckmäßig, bei dem Einstellen von Normallauge stets etwa 5–10 ccm Wasser weniger zuzusetzen, als der Berechnung entspricht und dann nach wiederholter Prüfung die noch fehlende Wassermenge nach der oben angeführten Berechnung vorsichtig aus der Bürette zuzugeben. Die Normallösung ist genau, wenn 25 ccm derselben genau durch 25 ccm der Normalsäure gesättigt werden.

Ist man aber bei der Herstellung der Normallösungen von der empirischen Normallauge ausgegangen, dann hat man von dieser Lauge den Gehalt durch die genau abgewogenen Mengen von reiner wasserfreier Oxalsäure in der geschilderten Weise festzustellen und auf Grund dieses Ergebnisses die Einstellung der Lauge als Normallösung vorzunehmen.

Zweckmäßig stellt man sich eine konzentriertere Lauge wie angegeben dar, bestimmt von dieser das spezifische Gewichte und berechnet aus der Tabelle von Küster (S. 48, 49) die vorzunehmende Verdünnung (s. Einstellung der Normalsalzsäure). Man stellt die Normallauge aus den dort angegebenen Gründen ein wenig zu stark her und bestimmt mit der Oxalsäure in der angegebenen Weise den Gehalt und die noch endgültig vorzunehmende Verdünnung.

Durch entsprechendes Verdünnen, z. B. 100 ccm der Normallösung zu einem Liter (bei 15°), erhält man die $\frac{1}{10}$ Normallauge, die man mit der reinen wasserfreien Oxalsäure ebenfalls nochmals kontrollieren muß; man wägt von der Oxalsäure, weil es sich um $\frac{1}{10}$ Lösung handelt, nur den zehnten Teil der oben angegebenen Menge, also zwischen 0,18–0,2 g genau ab.

Selbstverständlich können die $\frac{1}{10}$ Lösungen auch mit Hilfe der Küster'schen Tabelle hergestellt werden, indem man die Zahlen entsprechend anwendet; von der Salzsäure mit 1,20 spezifischem Gewichte würde man 1 Vol. auf $12,87 \cdot 10 = 128,7$ usw. verdünnen oder 7,769 ccm zu 1 Liter auffüllen.

Die so hergestellten Lösungen muß man natürlich in der angegebenen Weise erst noch kontrollieren.

Wie Seite 53 angegeben, kann man auch von der reinen krystallisierten Oxalsäure ausgehen, aus dieser die Normallösung (63,024 ccm der $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$:1 Liter Wasser bei 15°) herstellen und damit die Lauge einstellen.

Die Normallaugen bewahrt man in Flaschen aus widerstandsfähigem Glase (aus Jenaer oder aus rheinischem Geräteglas), deren Öffnung mit einem Natronkalk enthaltenden Rohre verschlossen ist, auf. Vollständig kohlenstofffrei erhält man die Laugen nicht.

Wenn irgendwie möglich, nehme man auch die maßanalytischen Bestimmungen in Geräten aus dem erwähnten Glase vor; weiche Glassorten können an wässrige Flüssigkeiten nicht unwesentliche Mengen Alkali abgeben.

Indikatoren.

Unter Indikatoren versteht man Substanzen, Farbstoffe, die bei der Sättigungs- oder Neutralisationsanalyse in Anwendung kommen und die den Endpunkt der Sättigung oder Neutralisation, der sonst unsichtbar verläuft, dadurch erkennbar machen, daß sie durch freie Säuren oder Basen eine charakteristische und auffallende Farbenveränderung erleiden.

Die Farbstoffe, Indikatoren, sind entweder saurer oder basischer Natur und besitzen dissoziiert, im Ionenzustande, eine andere Farbe, als in nicht dissoziiertem Zustande; es tritt also entweder auf Zusatz von Basen (Hydroxylionen) oder auf Zusatz von Säuren (Wasserstoffionen) die bekannte Farbenänderung auf oder sie verschwindet, und zwar erfolgt der charakteristische Farbumschlag erst bei einem bestimmten Überschuß der Hydroxyl- oder Wasserstoffionen.¹⁾

¹⁾ In kurzen Mitteilungen soll der neueren chemischen Theorien gedacht sein.

Die in Wasser besonders leicht löslichen chemischen Verbindungen, die Säuren, Basen und Salze zeigen die besondere und wichtige Eigenschaft, daß sie in ihren wässrigen Lösungen den elektrischen Strom leiten, wobei sie ganz oder zum Teil in ihre Bestandteile, Teilstücke zerfallen, die infolge der durch sie bewirkten Leitung des elektrischen Stromes ebenfalls elektrisch geladen sind.

Diese in wässriger Lösung den elektrischen Strom leitenden erwähnten Stoffe bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen „Elektrolyte“, die aus den in Lösung befindlichen Molekeln entstandenen zerfallenen elektrisch geladenen Teilstücke nennt man „Ionen“. Von diesen Ionen unterscheidet man positive Ionen (Metallion), auch Kationen genannt (Träger der positiven Elektrizitätsmenge) und als $+$ bezeichnet, und negative (Säureion), auch Anionen benannt (Träger der negativen Elektrizitätsmenge) und als $-$ bezeichnet. Das Kochsalz oder Natriumchlorid, NaCl , wird z. B. in wässriger Lösung gespalten in das Natriumion, positives Ion, Metallion, Kation $+$ und in das Chlorion, negatives Ion, Salzsäureion, Anion $-$.

Diesen Vorgang der Spaltung bezeichnet man als „elektrolytische Dissoziation“. Wie bei den Salzen (in dem angeführten Beispiel) liegen die Verhältnisse bei den Säuren und Basen, die ebenfalls als Salze in gewissem Sinne aufzufassen sind; in der Säure spielt der Wasserstoff die Rolle des Metalls, in den Basen spielt die Hydroxylgruppe OH die Rolle des Säurerestes.

Es werden also die Säuren gespalten in das H -Ion, positives Ion, Kation und in das Säureion; z. B. zerfällt HCl in H^+ (positives Ion) und in Cl^- (negatives Ion).

Die Salpetersäure dissoziiert in das positive H -Ion $+$ und in das negative NO_3 -Ion $-$.

Die Natronlauge zerfällt in das positive Na -Ion und in das negative OH -Ion oder in Natrium- und Hydroxylionen.

In diesem Ionenzustande zeigen diese Stoffe, da mit elektrischen Ladungen versehen, andere Eigenschaften, wie im gewöhnlichen elementaren Zustande; während z. B. Kaliumion im Wasser ohne Feuererscheinung verbleibt, wirkt Kaliummetall unter Feuererscheinung auf das Wasser. Die Lösungen der genannten Verbindungen sind elektrisch neutral, es sind in ihnen also äquivalente Mengen positiver und negativer Ionenladungen enthalten.

Eine Säure ist demnach eine chemische Verbindung, die in Lösung zum Teil in positive Wasserstoffionen (H -Ionen) und in negative Säureionen zerfällt, die also neben einem Anion Wasserstoffionen, die den Säurecharakter der Verbindung bedingen und blaues Lackmuspapier röten, abzuspalten vermögen.

Eine Base ist dann die chemische Verbindung, die in wässriger Lösung zum Teil in negative Hydroxylionen (OH -Ionen) und in positive Basenionen zerfällt, die also neben einem Kation Hydroxylionen, die den basischen Charakter der Verbindung bedingen, abzuspalten vermögen.

Starke Säuren und Basen bezeichnet man diejenigen, die weitgehend dissoziiert werden; je stärker der Zerfall der in Lösung befindlichen Substanz in Ionen ist, desto stärker ist die Säure oder Base. (Hierher Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Schwefelsäure — Kalilauge, Natronlauge usw.) Mäßig starke Säuren sind Phosphorsäure, schweflige Säure, Essigsäure u. a. Schwache Säuren und Basen nennt man diejenigen, die in nur wässriger Lösung nur zum geringeren Teile in Ionen gespalten werden (Schwefelwasserstoffsäure, Kohlensäure, Blausäure, Kieselsäure, Borsäure — Ammoniumhydroxyd, die meisten Alkaloide). Durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kann die Stärke der Säuren und Basen ermittelt werden.

Durch Überführung der Ionen in charakteristische meist schwer lösliche oder gasförmige Verbindungen erkennt man analytisch die Natur derselben.

Zu den Kationen bildenden Elementen zählen die Metalle, zu den Anionen bildenden die Metalloide.

Von den Kationen ($+$ elektrisch) unterscheidet man:

1. Einwertige $+$, so H (in den Säuren), K , Na , Li , Ag , NH_4 , die Mercur- und die Cuproverbindungen usw.,

Lackmus. Azolitmin.

Der eigentliche Farbstoff stellt das blaue Kaliumsalz der roten Azolitminsäure dar.

Der Lackmusfarbstoff ist im nicht dissoziierten Zustande rot, dissoziiert im Ionenzustande blau gefärbt. Beim Eintreten der Neutralisation entsteht Violettfärbung.

Der käufliche Lackmus wird fein zerrieben, mit heißem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und zum Absetzen hingestellt; dieser erste Auszug wird weggegossen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser erschöpft, die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbade verdampft, mit Essigsäure übersättigt, sodann weiter bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingeeengt. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung geht. Man filtriert, wäscht mit Weingeist aus und verwendet den getrockneten pulverigen Rückstand in Wasser gelöst als Indicator.

Man bereitet sich am besten beim Gebrauche der Tinktur diese stets frisch, indem man eine geringe Menge des gereinigten Farbstoffes oder des im Handel sehr rein zu habenden Lackmusfarbstoffes (Azolitmins) in Wasser löst. Länger aufbewahrte Lösungen, zumal in festverschlossenen Flaschen, werden unbrauchbar. Man bewahrt deshalb Lösungen in nur halbgefüllten und nur lose mit Baumwolle verschlossenen Gefäßen auf.

Die Lackmustinktur ist gut, wenn sich Wasser damit deutlich gefärbt auf Zusatz eines Tropfens einer ganz verdünnten Säurelösung rot und auf Zusatz einer Spur Alkali blau färbt. Für das Titrieren von schwefligsauren, phosphorsauren, borsauren Salzen ist der Lackmus unbrauchbar. Kohlensäure beeinflusst die Schärfe der Reaktion.

Man verwendet von der Lackmustinktur bei der Titration so viel, daß die Flüssigkeit deutlich gefärbt ist.

Phenolphthalein. (p-Dioxydiphenylphthalid.)

1 g Phenolphthalein wird in 100 g 90—95%igem Alkohol gelöst. Ist dissoziiert intensiv rot gefärbt. Mit Säuren farblos, mit Alkalien intensiv rot; konzentrierte Alkalilaugen sind vor dem Titrieren stark zu verdünnen;

2. Zweiwertige „, so Ca, Mg, Ba, Sr, Ferro-, Cupri-, Mercurverbindungen, Co, Ni, Zn, Cd,
3. Dreiwertige „, so Sb, Al, Bi, Ferriverbindungen,
4. Vierwertige „, so Sn.

Von den Anionen (— elektrisch) unterscheidet man:

1. Einwertige ', so OH in den Basen, Cl, Br, J, Fl, NO₃, ClO₃, ClO₄, MnO₄ (in Permanganaten), die Anionen aller einbasischen Säuren,
2. Zweiwertige „, so S, Se, Te, SO₄, MnO₄ (in Manganaten), die Anionen aller zweibasischen Säuren,
3. Drei-, sechswertige, nur die Ionen der entsprechenden basischen Säuren.

Beispiele.

Kalium oder Kaliumionen geben mit dem negativen Ion, dem Anion der Platinchloridwasserstoffsäure (Platinchlorid) den bekannten charakteristischen Niederschlag von K₂PtCl₆.

Bariumchlorid in Lösung — Bariumionen — gibt mit Sulfationen (negativen Ionen), Anionen der Schwefelsäure, Bariumsulfat.

In dem mit Salpetersäure angesäuerten Harne werden durch Silberionen die Chlorionen gefällt. — Bildung von Chlorsilber. Eiweißharn gibt mit Wasserstoffionen (verdünnten Mineralsäuren) Koagulation; Zuckerharn gibt mit Hydroxylionen, Kochen mit Natronlauge, Braunfärbung.

nicht zu verwenden bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Gegen Kohlensäure ist der Indicator sehr empfindlich; Carbonate können nur titriert werden, wenn die freie Kohlensäure durch Erhitzen entfernt ist.

Auf ungefähr 100 ccm Flüssigkeit verwendet man 1 bis 2 Tropfen. Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure, daher sehr empfindlich.

Methylorange. (Dimethylamidoazobenzolsulfosäure oder deren Natriumsalz.) Lunges Indicator.

Wässrige Lösung 1 g Natriumsalz : 1000 ccm Wasser. Wird durch Säuren rot, durch Alkalien gelb gefärbt. Nur in der Kälte anwendbar. Zum Titrieren von organischen Säuren nicht zu gebrauchen, da diese wegen ihrer geringen Wasserstoffionenkonzentration nicht mit der nötigen Schärfe auf den Indicator einwirken. Kohlensäure übt keinen Einfluß aus.

Man verwende beim Gebrauche nur 1—2 Tropfen auf 100 ccm Flüssigkeit; bei zu starker Färbung wird der Übergang nicht scharf. Die Endreaktion beim Titrieren ist eine bräunlichrote (orangerote) Färbung. Bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ n-Lösungen, was wohl bei den Harnuntersuchungen kaum vorkommt, ist der Umschlag unsicher.

Alizarinrot (Alizarinmonosulfosäure). (Höchster Marke Alizarinrot I WS.)

Wässrige Lösung 1:1000. Die verdünnte gelbe Lösung wird durch Alkalien purpurviolett gefärbt; diese Färbung geht bei Säurezusatz in Rot und plötzlich in Gelb über. Kohlensäure ist fast ohne Einfluß. Der Umschlag ist auch bei Siedehitze scharf. Borsäure und Borax heben die Empfindlichkeit des Indicators auf.

Kongorot.

0,5 g Farbstoff in 90 ccm Wasser und 10 ccm 96%igem Alkohol gelöst. Die hochrote Lösung wird durch Säuren violett, durch im Überschusse zugesetzte Säure blau, durch Alkalien wieder rot gefärbt. Kohlensäure stört die Reaktion. Ist als Indicator von zweifelhaftem Werte.

Luteol. (Chloroxydiphenylchinoxalin.)

Man verwendet eine 0,2%ige alkoholische Lösung des ganz reinen Luteols (Autenrieth). Bei der Titration des Destillates nach Kjeldahl (auch bei den Ammoniakbestimmungen) sehr gut brauchbar. Die zu titrierende Flüssigkeit muß farblos sein. Man verwendet für je 50 ccm Flüssigkeit 4—5 Tropfen des Indicators. Bei einer Spur Alkali — Gelbfärbung.

Cochenilletinktur.

6 g gepulverter guter Cochenille werden mit 500 ccm eines Gemenges von 300 ccm destillierten Wassers und 200 ccm Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert, worauf man filtriert. Oder man löst reine Carminsäure (Merck) in einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Wasser.

Nicht zu verwenden bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisen- und Tonerdesalzen.

Wird mit Säuren gelbrot, mit Alkalien violett-carminrot. Für schwache Säuren nicht brauchbar.

Stärkelösung.

1 g Kartoffelstärke wird mit wenig Wasser zum Brei verrieben, mit 250 ccm Wasser tüchtig gekocht und die Mischung heiß filtriert.

Am zweckmäßigsten verwendet man aber eine Auflösung der im Handel befindlichen sogenannten löslichen Stärke in siedendem Wasser. Um die Stärkelösung haltbarer zu machen, gibt man eine geringe Menge Quecksilberjodid hinzu; man verreibt 2 g der löslichen Stärke mit 0,01 g Quecksilberjodid und mit Wasser und gießt die trübe Flüssigkeit in 1 Liter siedendes Wasser; man erhält eine klare haltbare Stärkelösung.

3. Gasvolumetrische Bestimmungsmethoden.

Bei der Untersuchung des Harnes kommen verschiedene Prüfungsmethoden in Anwendung, die auf gasvolumetrischem Wege die Bestimmung irgendeines wichtigen Stoffes ermöglichen.

Unter Gasvolumetrie versteht man die Operationen, bei denen ein Bestandteil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird.

Die Entwicklung, wie das Auffangen des Gases erfolgt in Apparaten, die meist für den angegebenen Zweck besonders konstruiert sind (Azotometer, Ureometer). Solche Bestimmungsmethoden verwenden wir z. B. bei der Bestimmung des Harnstoffes, der Harnsäure (Berechnung des Harnstoffes, der Harnsäure aus der entwickelten und gemessenen Stickstoffmenge — doch sind diese Bestimmungen bei den eben genannten Stoffen nicht genau —), bei der Bestimmung des Zuckers durch Gärung (Berechnung des Zuckers aus dem gemessenen Kohlensäuregas).

4. Colorimetrische Bestimmungsmethoden zieht man häufiger in Anwendung besonders für Bestimmungen, die für praktische Zwecke in kurzer Zeit und mit ausreichender Genauigkeit erledigt werden können. Mit Vorteil werden solche colorimetrischen Bestimmungen da ausgeführt, wo es sich um die Ermittlung sehr kleiner Mengen der Substanzen handelt. Man vergleicht den Grad der bei den Reaktionen auftretenden Färbung mit den Färbungen, die unter Anwendung bekannter Mengen des in Frage stehenden Stoffes beobachtet werden. Z. B. Indicanbestimmung nach Strauß, Bouma, Kreatininbestimmung nach Folin u. a.

Früher zu diesem Zwecke empfohlene Apparate waren teils kostspielig, teils war die Ausführung der Bestimmung eine ziemlich umständliche, auch nicht so genaue. Es ist das Verdienst von W. Autenrieth und J. Koenigsberger¹⁾, daß solche Bestimmungen schnell und sicher vorgenommen werden können und daß die quantitative Ermittlung von verschiedenen Stoffen auf diesem Wege eine vielseitigere Anwendung finden wird. Die Genannten

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1910. 57. 998.

haben ein neues Colorimeter konstruiert, das sich durch Einfachheit, durch eine vielseitige Verwendbarkeit und durch leichte Handhabung, nicht minder durch die damit erhaltenen brauchbaren Ergebnisse auszeichnet und das bei der Untersuchung des Harnes auf Traubenzucker, Milchsücker, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin, Indikan, Eiweiß, Stickstoff, Jod u. a. praktische Anwendung finden kann. Die Ausführung der Untersuchungen, die Handhabung des Colorimeters finden sich in den dem Colorimeter beigegebenen Vorschriften genau besprochen.

Prinzip.

Das Prinzip des Apparates beruht nach K. Süpfler darauf, daß die Farbenreaktion der zu untersuchenden Lösung verglichen wird mit einer entsprechend gefärbten, in einem keilförmigen Glasgefäß befindlichen Testflüssigkeit. Der planparallele Vergleichskeil, der naturgemäß mit zunehmender Schichtdicke alle Intensitätsnuancen der Reaktionsfarbe in vollkommener Weise zeigt, ist mit einer optisch gleichwertigen, haltbaren Lösung gefüllt. Es gibt auch offene Vergleichskeile, die man sich selbst mit der entsprechenden wirklichen Vergleichslösung bei jedemmaligen Gebrauche füllen kann. Durch Verschieben des Keils vermag man eine Schichtstelle zu finden, die mit der Untersuchungsflüssigkeit farbengleich ist. Da mit der Schichtdicke die Farbenintensität gleichmäßig zunimmt, so läßt sich aus der Höhe derjenigen Keilstelle, bei der die Farbengleichheit eingetreten ist, die Konzentration der zu untersuchenden Lösung ermitteln.

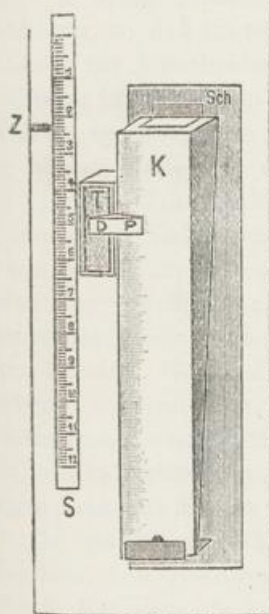


Fig. 23.

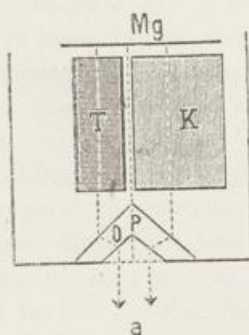


Fig. 24.

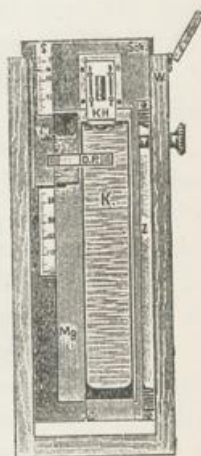


Fig. 25.

Autenrieth-Koenigsbergersches Kolorimeter.

Die ganze optische Apparatur¹⁾ (Fig. 23, 24 u. 25) ist in einem kleinen Kästchen untergebracht, das an seiner Vorderseite eine spaltförmige Öffnung aufweist. Durch diesen Spalt blickt man links auf die in einem parallelwandigen Trog T befindliche Untersuchungsflüssigkeit, rechts auf den mit Testflüssigkeit gefüllten Keil K.²⁾ Die beiden Farbbänder fließen unmittelbar ineinander über, weil durch Einschaltung einer Helmholtzschen Doppelplatte DP die sonst unvermeidliche

¹⁾ Das Colorimeter liefert die Firma F. Hellige & Co., Freiburg i. B.

²⁾ Die Keile können fertig geeicht (jeder für die entsprechende Bestimmung) mit der Eichungskurve von der angegebenen Firma bezogen werden; nur für ganz genaue Messungen ist es nach Autenrieth und Koenigsberger empfehlenswert, die Keile selbst zu eichen.

Trennungslinie zwischen den beiden zu vergleichenden Gefäßen vollkommen zum Verschwinden gebracht wird; dadurch wird die Genauigkeit des Vergleiches auf das Doppelte bis Dreifache erhöht. Mit einer an der rechten Seitenwand des Kästchens angebrachten Schraube läßt sich die rahmenförmige Hinterwand des Apparates, die den Keil, sowie eine Millimereinteilung S trägt, im Ganzen verschieben.

Die Untersuchung ist eine einfache und rasche. Nachdem der Trog mit der in Reaktion gesetzten Untersuchungslösung gefüllt worden ist, wird der Keil bis zur Farbgleichheit verschoben und der so gefundene Skalenwert durch Ablesen auf einer beigegebenen graphischen Kurve in den entsprechenden Prozentgehalt übersetzt.

5. Die Capillaranalyse bei Harnuntersuchung hat F. Goppelsröder¹⁾ in Anwendung gezogen. Auf die Ergebnisse der schönen Arbeiten sei verwiesen.

¹⁾ Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. Basel 1904. 17; Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1910. 6. 42. F. Goppelsröder, Über die Anwendung der Capillaranalyse bei Harnuntersuchungen in C. Neuberg, Der Harn usw. Berlin 1911. J. Springer.