

sein, da er hierdurch nicht nur erfährt, ob die Arzneien resorbiert und im Organismus umgewandelt werden, sondern sich auch überzeugen kann, ob ordinierte Arzneimittel von dem Patienten auch 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, wohl ein Rückschluß auf die diesen Stoffen eigentümliche Wirkung gezogen werden. Weiter vermag der Nachweis irgend eines 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 sehr häufig gerade im Harn nachgewiesen werden können. —

B. Die chemische Analyse.

Zur Vornahme der qualitativen wie quantitativen Prüfung des Harnes muß klarer Harn Verwendung finden. Ist der Harn nicht vollkommen klar, so wird das für die Untersuchung nötige Quantum erst filtriert.

Ich mache darauf aufmerksam, daß Spuren Eiweiß von Filtrierpapier zurückgehalten werden können. Manche Harne, 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 Kieselguhr (weiße, sog. calcinierte Ware) gebracht hat.

Bei vielen Reaktionen, quantitativen Bestimmungen macht sich im Harn vorhandenes Eiweiß störend bemerkbar; es muß dieses stets entfernt werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke 100 oder 200 ccm Harn in einem Becherglase zum Kochen und fügt sehr vorsichtig Essigsäure (ein bis einige Tropfen) hinzu, bis eine gute flockige Ausscheidung des Eiweißes erreicht und die über dem Eiweißniederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar und hell ist. Man filtriert durch ein kleines Filter in einen Meßzylinder, wäscht Becherglas und Filter mit kleinen Portionen Wasser aus und füllt das Filtrat bei ca. 18° C. wieder genau auf 100 oder 200 ccm auf. Oder man wägt ca. 100—200 ccm Harn mit dem Becherglase auf einer guten Wage, scheidet das Eiweiß, wie angegeben, aus und füllt nach dem Erkalten zum ursprünglichen Gewichte auf. Man verwendet das eiweißfreie Filtrat.

¹⁾ Pharm. Centralh. 1899. 40. 88.

Verhalten des normalen Harnes gegenüber Reagentien.

1. Normaler Harn bleibt beim Kochen klar und färbt sich, mit Säuren versetzt, mehr oder minder dunkel; zugleich scheiden sich nach einiger Zeit Kriställchen von Harnsäure ab.
2. Alkalien (Ätzalkalien, wie Karbonate) fällen Erdphosphate (phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia).
3. Chlorbaryum bewirkt in mit Salzsäure angesäuertem Harn eine Fällung von schwefelsaurem Baryt und phosphorsaurem Baryt.
4. Silbernitrat fällt in mit Salpetersäure angesäuertem Harn Chlor als Chlorsilber; nicht angesäuert fällt Silberphosphat aus.
5. Eisenchlorid fällt in einem mit essigsaurem Natron versetzten Harn die Phosphorsäure.
6. Bleiacetat fällt Phosphate, Sulfate, Chloride und Harnsäure; eine bräunliche Färbung des Niederschlages deutet auf Anwesenheit von Schwefelwasserstoff.
7. Oxalsäure und oxalsaures Ammon fallen Kalk als oxalsauren Kalk.
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 Merkurinitrat).
9. Alkohol bewirkt eine beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindende Trübung.
10. Alkalische Wismutlösung (Nylandersche Probe) darf beim Kochen mit Harn keine dunkel werdende Färbung erzeugen.

Quantitative chemische Analyse.

Bei der quantitativen Bestimmung eines Körpers bedient man sich entweder der Gewichtsanalyse oder der Maßanalyse; bei der ersteren 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 wenn die abgeschiedenen Niederschläge ein Glühen aus verschiedenen Gründen nicht zulassen, werden dieselben auf Filtern gesammelt, die vorher in einem geeigneten Glase von der nebenstehenden Form (Fig. 11) bei einer bestimmten Temperatur (meist 100—110°) 3 Stunden lang getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen waren. Nach dem Auswaschen der auf dem Filter gesammelten Niederschläge trocknet man die Filter mit Rückstand wieder bei gleicher Temperatur und wägt (Bestimmung auf gewogenem Filter). Statt der gewogenen Filter kann man sich des vorzüglichen Dienste leistenden Gooch'schen Tiegels bedienen, der auch zum Glühen aller anderen Niederschläge bequeme Anwendung finden kann; derselbe besteht aus Porzellan, hat einen siebartig durchlöchernten Boden und eben solche Einlagplatte (Siebplatte).



Fig. 11.

Bedingung für richtiges Funktionieren ist eine richtige Füllung des Tiegels. Man nimmt schönen, gut gereinigten, 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 Glasrohr 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 angeschüttelten gereinigten Asbest auf; das Wasser läßt man durchfiltrieren, gießt nochmals von dem Asbest auf und verbindet die Saugflasche dann mit der Saugpumpe. Man saugt nur schwach und gibt unter schwachem Andrücken des Asbestes mit dem Glasrohr 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 — denselben in einen größeren Platintiegel einstellt, da auf diese Weise jedem Zerbrechen vorgebeugt wird. Übrigens gibt es jetzt auch Gooch'sche Tiegel von Platin.

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

Bei einer großen Menge der Harnbestandteile kann man an Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung derselben die-

jenige vermittelt der Maß- oder Titrieranalyse in Anwendung bringen, welche 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, welche 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 (Indikatoren) oder durch Aufhören einer Ausscheidung erkannt werden.

Zur Herstellung der Lösungen von bestimmtem Gehalte — der Normallösungen — geht man von den Äquivalentgewichten der betreffenden anzuwendenden Titersubstanz aus und zwar enthält hiervon eine solche Titerflüssigkeit oder Normallösung ein ganzes oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Äquivalent, in Gramm ausgedrückt (Normalgewicht), zu einem Liter Wasser gelöst. Man unterscheidet dann Normal-, $\frac{1}{10}$ Normal- und $\frac{1}{100}$ Normallösung. Die letzten beiden wählt man bei Elementen und Salzen mit hohem Äquivalentgewicht, da die Normallösung eine zu konzentrierte wäre und die Genauigkeit der Titration leiden würde (z. B. bei Silbernitrat, Jod u. s. w.). Man kann diese Lösungen selbstverständlich auch durch Verdünnen der Normallösungen z. B. 100 ccm : 1000 ccm = $\frac{1}{10}$ Normallösung oder 10 ccm : 1000 ccm = $\frac{1}{100}$ Normallösung darstellen.

Beispiele.

Von Jod als einwertiges Element wären dem Äquivalentgewicht entsprechend 126,85 g unter entsprechendem Zusatz von Jodkalium zu 1 Liter Wasser zu lösen; hier verwendet man nur $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Normallösungen, also 12,685 : 1 Liter

(+ 20 g KJ) für $\frac{1}{10}$ Lösung und 1,2685 : 1 Liter für $\frac{1}{100}$ Normallösung.

Von Oxalsäure, Schwefelsäure, Natriumkarbonat würde wegen der Doppelwertigkeit nur die Hälfte des Äquivalentgewichtes in Grammen als Normalgewicht zu 1 Liter Normallösung abzuwägen sein, also

$$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ g}$$

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

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106,10}{2} = 53,05 \text{ g.}$$

Zu den Bestimmungen, bei denen eine Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffaufnahme erfolgt, ist das für die 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 3,163 g KMnO_4 abzuwägen sein, da 2 Moleküle dieses Salzes 5 Sauerstoff abgeben und $1 \text{ H} = \frac{\text{O}}{2}$ ist; also

$$\frac{2\text{KMnO}_4}{5 \cdot 2} = \frac{316,30}{10} = \frac{31,63}{10} \text{ (normal)} = 3,163 \frac{1}{10} \text{ Normal.}$$

Außer diesen Normallösungen bedient man sich auch Lösungen von bekanntem Gehalt, die auf ihren Gehalt oder auf ihren Titer eingestellt sind oder unmittelbar vor ihrem Gebrauch eingestellt werden. Diese 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 Rhodanammonlösung mit der $\frac{1}{10}$ Silberlösung.)

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

Die Sättigungsanalysen beruhen auf Neutralisationsvorgängen zwischen Säuren und Basen (Bestimmung des Säure- bzw. 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 überschüssige Menge eines reduzierenden Körpers reduziert und dann der überschüssig vorhandene Teil des Reduktionsmittels 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 Merkurinitrat, Phosphorsäure mit Uranacetat, Zucker mit Fehling).

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 (Indikator 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 Abzug 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 Titrierflüssigkeit 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. Indikator. (Phenolphthalein wird rot bei Überschuß von Alkali und verschwindet bei Säureüberschuß; Stärkelösung wird blau bei Jodüberschuß und verschwindet, wenn das überschüssige 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, Indikator Ferrocyankalium; bei Harnstoffbestimmung mit Merkurinitrat, Indikator doppeltkohlensaures Natron.)

Meßgeräte.

Zur Ausführung von Titrierungen hat man Instrumente zum Abmessen der Flüssigkeiten notwendig, sogen. Maßgefäße, die teils bestimmte Mengen Wasser fassen oder mit denen bestimmte Mengen Flüssigkeiten abgemessen werden können. Man verwendet hierzu:

1. Graduierte Zylinder (Fig. 12) und Meßkolben (Fig. 13) von 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm.
2. Pipetten und zwar geteilte Meßpipetten (Fig. 14) und Vollpipetten (Fig. 15). (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.
3. Büretten, und zwar Quetschhahnbüretten (Mohr) für Säure, Alkali, Fehlingsche Lösung (Fig. 16). Gay-Lussacsche Büretten für Silber, Rhodan, Kaliumpermanganat (Fig. 17); Glashahnbüretten für Silber, Rhodan (Fig. 16 und Fig. 18).

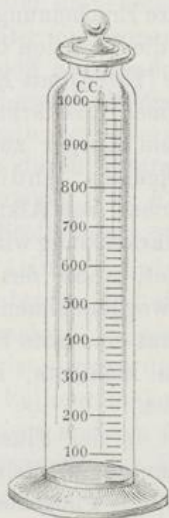


Fig. 12.



Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.

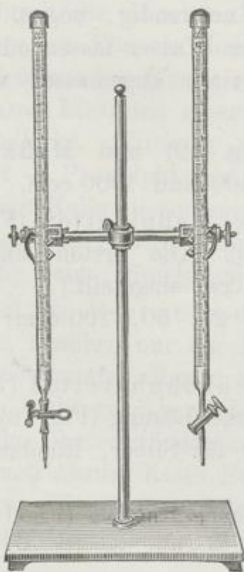


Fig. 16.

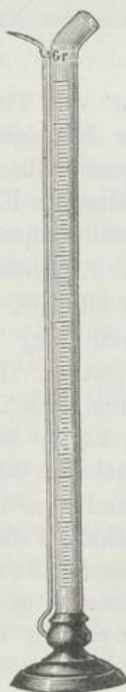


Fig. 17.



Fig. 18.

Die zur Verwendung kommenden Maßgefäße müssen selbstverständlich genauestens geeicht sein und müssen unter sich vollkommen zusammenstimmen, da bei manchen Bestimmungen schon 0,1—0,2 ccm zu viel oder zu wenig bei der Berechnung des Prozentgehaltes nicht belanglose Fehler verursachen können.

Ablezen der Flüssigkeiten in den Büretten.

Beim Gebrauch wird man die Büretten gewöhnlich bis zum Nullpunkt füllen und zu viel hinzugegebene Flüssigkeit wieder entfernen.

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

Beim Ablezen des Flüssigkeitsstandes bringe man das Auge genau in die Höhe des Flüssigkeitsniveaus und lese entweder den oberen Meniskus (bei dunklen Flüssigkeiten) oder den unteren (bei hellen Flüssigkeiten) ab. Zum recht genauen Ablezen des Meniskus sind die mit weißbelegter Rückwand und schmalem dunkelblauem Emaillestreifen versehenen Büretten sehr zu empfehlen.

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

Herstellung von Normalsäuren und Normallaugen.

Bei der Herstellung und Einstellung von Normalsäure und Normallauge geht man entweder von einer Normaloxalsäure oder Normalschwefelsäure aus.

Normaloxalsäure.

Die kristallisierte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) eignet sich besonders deshalb zur Urtiterstellung, weil dieselbe sehr rein hergestellt werden kann und weil sie luftbeständige Kristalle darstellt, nicht zerfließt und nicht verwittert.

63,03 g reinste kristallisierte Oxalsäure werden auf einem Uhrglase oder in einem Becherglase abgewogen, mittels eines weiten Trichters in den Meßkolben (Literkolben) mit Wasser gespült und nach vollendeter Lösung auf 1000 ccm bei 15° C. aufgefüllt.

Titerstellung der Oxalsäure mit reinem Natriumkarbonat.

Man stellt sich aus käuflichem, möglichst reinem doppeltkohlensaurem Natron reines wasserfreies kohlensaures Natrium her. Man zerreibt ca. 25 g Natriumbikarbonat in einem Mörser mit wenig Wasser zu einem dicken feinen Brei, bringt diesen in einen Trichter, welcher in der Spitze ein kleines Filter enthält und wäscht so lange mit destilliertem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf Chlor noch auf Schwefelsäure reagiert. Die ausgewaschene Masse wird auf einer Platinschale ausgebreitet, getrocknet und mäßig (nicht über 200°) über der Flamme erhitzt, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies, einfach kohlensaures Salz zu verwandeln. Von diesem zerriebenen, wasserfreien kohlensauren Salz wägt man genau 5,305 g ab, bringt es in ein 100 ccm fassendes Meßkölbchen, löst es in Wasser und füllt bis zur Marke auf. Man mißt von dieser Lösung mit der Meßpipette genau 10 ccm in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit Wasser, setzt Lackmustinktur hinzu und erhitzt; nun fügt man aus einer Bürette soviel von der Normaloxalsäure zu, bis die Flüssigkeit rötlichviolett geworden ist; man erhitzt wieder zum Kochen, erhält einige Zeit im schwachen Sieden, wobei durch Entweichen der Kohlensäure die Flüssigkeit wieder blau wird, und setzt nochmals von der Oxalsäure hinzu, bis beim Kochen die Flüssigkeit violettrot bleibt und ein Tropfen Säure eine Rotfärbung, ein Tropfen der Karbonatlösung eine Blaufärbung der Flüssigkeit hervorruft. Es müssen genau 10 ccm der Karbonatlösung 10 ccm der Oxalsäurelösung entsprechen.

Herstellung der Normalkali- oder Normalnatronlauge.

Normalkalilauge = 56,16 g KOH im Liter, Normalnatronlauge = 40,06 g NaOH im Liter.

Das Ätzkali oder Ätznatron kann niemals direkt verwendet werden, da es viel kohlensaures Alkali enthält.

Man löst zur Herstellung 60–70 g Natrium- oder Kaliumhydroxyd in ca. 200 ccm Wasser und gibt zur Entfernung der Kohlensäure im geringen Überschuß Ätzbarytlösung hinzu. Man läßt in einem gut verschlossenen Zylinder absitzen, hebert ab, erhitzt und fällt den Überschuß an Ätzbaryt durch vorsichtigen Zusatz (ein geringer Überschuß Schwefelsäure schadet nicht)

von Schwefelsäure vollständig aus. Man läßt wieder absitzen, hebert die vollkommen klare Lauge in einen graduierten Maßzylinder von 1 Liter Inhalt und füllt bis auf 500 ccm mit Wasser auf. Man mischt gut, nimmt mit der Meßpipette 10 ccm Lösung heraus, verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein mit der Oxalsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Gesetzt: 10 ccm der Kalilauge hätten nach einem wiederholten Versuch 12,5 ccm Normaloxalsäure verbraucht, bis eben die rote Farbe verschwunden ist, so wäre die Lauge 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:

$$10 : 12,5 = 480 \text{ ccm (vorhandene Menge)} : x \\ x = 600 \text{ ccm.}$$

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 mit der Pipette zuzugeben. Die Normallösung ist genau, wenn 25 ccm derselben genau durch 25 ccm Oxalsäure gesättigt werden.

Herstellung der Normalschwefel- oder Normal-
salzsäure.

Schwefelsäure enthält im Liter 49,04 g H_2SO_4 oder 40,03 g SO_3 ,
Salzsäure " " " 36,46 g HCl.

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. Man titriert diese Säure mit der genau eingestellten Lauge und berechnet eine notwendige Verdünnung in der oben angegebenen Weise.

Man kann den Gehalt der stärkeren Säurelösung auch dadurch feststellen, daß man den Gehalt an Schwefelsäure gewichtsanalytisch ermittelt. 10 oder 20 ccm (genau abgemessen) der Lösung werden mit Wasser verdünnt, erst ammoniakalisch und dann salzsauer gemacht, erhitzt und mit heißer Chlorbaryumlösung versetzt. Man läßt absitzen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht gut aus und glüht den Rück-

stand im Platintiegel; man nimmt den Rückstand noch mit einigen Tropfen Salpetersäure auf, verdampft und glüht nochmals. Aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen nimmt man das Mittel.

Hätten 10 ccm 0,43 g Schwefelsäure (SO_3) ergeben, so enthielten 1000 ccm 43 g. Es müßten dann nach folgender Gleichung

$$40 : 1000 = 43 : x; x = 1075 \text{ ccm}$$

je 1000 ccm durch Zusatz von Wasser zu 1075 ccm gebracht werden.

Die Richtigkeit der Normalschwefelsäure kann man leicht durch nochmalige quantitative Schwefelsäurebestimmung prüfen; man verwendet eine 5% Baryumchloridlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses.

Zur Herstellung der Normalsalzsäure bestimmt man in chemisch reiner Salzsäure mittels des Aräometers 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 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 bringt man nach wiederholter Prüfung mit Normallauge durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Wasser auf den richtigen Gehalt.

Durch entsprechendes Verdünnen z. B. 100 ccm Normallösung: 1 Liter erhält man die $\frac{1}{10}$ -Lösungen.

Indikatoren.

Lackmus.

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

Man bereitet sich am besten beim Gebrauche der Tinktur diese stets frisch, indem man eine geringe Menge des gereinigten Farbstoffes in Wasser löst. Länger aufbewahrte Lösungen, zumal in festverschlossenen Flaschen, werden unbrauchbar.

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. Kohlensäure beeinflusst die Schärfe der Reaktion.

Phenolphthalein.

1 g Phenolphthalein wird in 100 g Alkohol gelöst. Mit Säuren farblos, mit Alkalien intensiv rot; nicht zu verwenden bei Gegenwart von Ammonsalzen.

Methylorange.

Wässrige Lösung 1:1000. Wird durch Säuren rot, durch Alkalien gelb gefärbt. Nur in der Kälte anwendbar. Beim Titrieren mit Oxalsäure nicht zu gebrauchen.

Alizarinrot (Alizarinmonosulfosäure).

Wässrige Lösung 1:1000. Die braune gelbe Lösung wird durch Alkalien purpurviolett gefärbt; diese Färbung geht bei Säurezusatz in Rot und plötzlich in Gelb über. Kohlensäure ist fast ohne Einfluß.

Kongorot.

Wässrige Lösung 1:1000. Die hochrote Lösung wird durch Säuren violett, durch überschüssige Säure blau, durch Alkalien wieder rot gefärbt. Kohlensäure stört die Reaktion.

Luteol.

Man verwendet eine 0,2% alkoholische Lösung des Luteols (Autenrieth). Bei der Titration des Destillates nach Kjeldahl sehr gut brauchbar. Man verwendet für je 50 ccm Flüssigkeit 4—5 Tropfen des Indikators. Bei einer Spur Alkali — Gelbfärbung.

Cochenilletinktur.

6 g gepulverte gute Cochenille wird mit 500 ccm eines Gemenges von 300 ccm destillierten Wassers und 200 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert und sodann filtriert. Oder man löst reine Karminsäure (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-karminrot.

II. Teil. Chemische Untersuchung des Harnes. Die normalen und abnormen Harnbestandteile.

A. Die anorganischen Bestandteile des Harnes.

1. Natrium und Kalium. Na und K.

Von diesen beiden Basen erscheint im normalen Harn das Natrium stets in etwas größerer Menge, als das Kalium, besonders bei eiweißarmer Nahrung, so daß im normalen Harn nicht ganz doppelt soviel Natron als Kali zur Ausscheidung kommt. Ein Erwachsener scheidet in 24 Stunden im Durchschnitt 4—7 g Natriumoxyd und 2,3—4 g Kaliumoxyd aus, wozu jedoch zu bemerken ist, daß die Menge dieser Alkalien in hohem Maße von der genommenen Nahrung abhängig ist. Je mehr Fleisch genossen wird, um so höher ist die Ausscheidung von Kali, der entgegengesetzte Fall tritt ein bei Brotnahrung. Zitronensaures und kohlensaures Kali steigert erheblich die Ausscheidung von Natron, kohlensaures und zitronensaures Natron aber nur in geringerer Menge die des Kalis. Muskeltätigkeit vermehrt die Ausscheidung von Kali. Während das Natrium zum größten Teile in Form von Chlornatrium vorhanden ist, so daß bei der gewöhnlichen Prüfung mit der Chlorbestimmung eine annähernde Natriumbestimmung ausgeführt ist, ist das Kalium in Verbindung mit der Phosphorsäure als phosphorsaures Kali zugegen; ein nur kleiner Teil kommt als Chlorkalium zur Ausscheidung.

In pathologischen Fällen wird von Fiebernden mehr Kali wie Natron, von Rekonvaleszenten mehr Natron wie Kali ausgeschieden. Durch Medikamente kann durch Kaliumsalze die Kaliausscheidung, durch Natronsalze die Abscheidung von Natron gesteigert werden, im Falle diese abführend wirken. Im Hunger sinkt die Alkaliausscheidung und wird mehr Kali