sulfatlösung deren Titer er mit Hülfe einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt einstellt.

Mit Hülfe der Jodometrie bestimmt man Eisen, Phenole, Aceton, Rhodanwasserstoff.

## 3. Einige physikalische Methoden.

### Untersuchung von Krystallen.

21. Die Darstellung der Krystalle der verschiedenen krystallisierbaren Körper ist so verschiedenartig, dass sich allgemeine Regeln kaum geben lassen. Nur für die mikroskopische Untersuchung ist es von Wichtigkeit darauf aufmerksam zu machen, dass man in vielen Fällen am besten tut, die Krystalle des Körpers, die man untersuchen will, auf dem Objektträger sich selbst bilden zu lassen, da feine Krystalle auch bei vorsichtiger Behandlung beim Uebertragen auf den Objektträger meist sehr beschädigt werden. Man bringt zu dem Zwecke einen Tropfen der koncentrierten Lösung der zu prüfenden Substanz auf den Objektträger, legt ein Deckgläschen auf und lässt einige Zeit an der Luft, oder wenn der Körper leicht zerfliessende Krystalle bildet, im Exsiccator stehen, lässt nötigenfalls von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen der ganz koncentrierten Lösung von der Seite hinzufliessen, untersucht schliesslich die gebildeten Krystalle mit dem Mikroskope, während sie allseitig von der koncentrierten Lösung umgeben sind. Um bei unregelmässigen Knollen- oder Kugelformen zu entscheiden, ob sie aus Krystallen oder aus amorphen Stoffen gebildet sind, untersucht man die fraglichen Körper unter Anwendung des Polarisationsmikroskops und eines dünnen Gyps- oder Glimmerblättchens, welches bei gekreuzten Nicols so unter den Objektträger geschoben ist, dass das Licht erst durch das Glimmerblättchen und dann durch die zu prüfenden Krystalle geht. Ist das Glimmerblättchen richtig orientiert, so ist das Gesichtsfeld lebhaft gefärbt und darüber befindliche Krystalle werden, wenn sie nicht dem regulären System zugehören, je nach ihrer Lage gleiche oder andere Farben haben als das übrige Gesichtsfeld, während amorphe Substanzen keine Aenderung oder Färbung des Gesichtsfeldes hervorrufen. Tierische oder pflanzliche Gewebsteile zeigen jedoch so wie die nicht regulären Krystalle Doppelbrechung und lassen sich daher durch die Prüfung im polarisierten Lichte mit dem Glimmerblättchen nicht von letzteren unterscheiden. Auch solche Substanzen, welche in Wasser aufgequollen auf dem Objektträger eintrocknen, zeigen während und nach dem Trocknen Doppelbrechung, da sie beim Trocknen eine unregelmässige Spannung erhalten; so zeigt es sich z. B. beim Leim. Es sind daher alle auf Krystallisation zu prüfenden Körper während der Untersuchung vor dem Trocknen zu schützen, indem man sie stets von Flüssigkeit umgeben erhält.

### Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

22. a) Durch Aräometer. Das Gefäss, in dem die Bestimmung vorgenommen werden soll, muss eine solche Weite haben und so hoch mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt sein, dass das Aräometer, ohne die Wandungen und den Boden zu berühren, schwimmen kann. Das Instrument soll in vollkommen reinem und trockenem Zustande langsam in die Flüssigkeit eingesenkt werden und darf während der Ablesung nicht an die Wandung anstossen. Der Teilstrich der Skala, bei welchem das Niveau der Flüssigkeit die Spindel des schwimmenden Aräometers schneidet, gibt bei zweckmässig hergestellten Instrumenten direkt das spec. Gewicht an.

Die Aräometerspindeln sind gewöhnlich für Flüssigkeiten von 15° bis 17° angefertigt und eine Korrektur ihrer Angabe ist nur dann nötig, wenn die Temperatur der mit ihnen untersuchten Flüssigkeiten hiervon mehr als einige Grade abweicht. Es ist am einfachsten, in solchen Fällen die Flüssigkeit auf die richtige Temperatur zu bringen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts trüber Flüssigkeiten, wie Blut, Milch, Eiter sind Aräometer nicht zu verwenden.

23. b) Durch Pyknometer. Diese Bestimmung, am besten in einem mit Thermometer versehenen Pyknometer ausgeführt, ist für genaue Ermittelungen die allein zulässige.

Zur Ausführung ist zuerst das Gewicht des leeren und trocknen Pyknometers zu ermitteln, dann ist dasselbe mit ausgekochtem destilliertem Wasser ganz zu füllen, nach Entfernung etwaiger Luftbläschen das Thermometer einzusetzen und die Oberfläche des Fläschchens schnell abzutrocknen, ohne es hierbei mit der Hand zu erwärmen. Nun hat man die Kappe auf das Kapillarröhrchen aufzusetzen, die Temperatur am Thermometer abzulesen, einen etwa herabgelaufenen Tropfen abzutrocknen und zu wägen. Man giesst dann das Wasser aus und trocknet das Fläschchen, Thermometer usw. sorgfältig, füllt das Fläschchen mit der Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll, in der angegebenen Weise, setzt das Thermometer ein, trocknet aussen gut ab, setzt die Kappe auf das Kapillarrohr, liest die Temperatur ab und wägt. Zieht man das Gewicht des Pyknometers von den beiden gefundenen Gewichten, 1. des Pyknometers mit Wasser und 2. des Pyknometers mit Flüssigkeit ab, so erhält man die Gewichte gleicher Volumina von Wasser und von der zu untersuchenden Flüssigkeit und wenn beide Bestimmungen bei derselben Temperatur vorgenommen waren, so gibt das Gewicht der Flüssigkeit dividiert durch das Gewicht des gleichen Volumen Wasser das spec. Gewicht jener Flüssigkeit. Meist werden jedoch die Füllungen und Wägungen des Pyknometers mit Wasser und mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und das Gewicht des Wassers, welches das Pyknometer füllt, ist entsprechend den Temperaturen, bei denen das Gewicht

der Flüssigkeiten bestimmt wurde, zu korrigieren. Ist z. B. das Gewicht des Wassers, welches das Pyknometer bei 21° füllt, zu 24,1080 g gefunden und ferner das Gewicht einer Flüssigkeit, welche das Pyknometer bei 12° füllt, bestimmt, so ist zunächst zu berechnen, wie gross das Gewicht Wasser ist, welches das Pyknometer bei 12° füllen würde. Tab. I. Col. B. im Anhange gibt die spec. Gewichte des Wassers für die verschiedenen Temperaturen; bei 21° ist dasselbe 0,998065, bei 12° dagegen 0,999544, hiernach ist das Gewicht des Wassers, welches bei 12° das Pyknometer füllen würde, $= \frac{0,999544}{0,998065} \cdot 24,1080 = 24,1431$. Durch dies Gewicht sind nun die Gewichte der bei 12° dieses Pyknometer füllenden Flüssigkeiten zu dividieren und so die spec. Gewichte der letztern zu erhalten. Es ist selbstverständlich, dass mit dem Pyknometer auch die Gewichte von festen Körpern oder von Gemengen, z. B. Flüssigkeiten, welche feine Teilchen suspendiert enthalten (Harne mit Sedimenten, Milch, Blut usw.) ermittelt werden können. — Sehr genaue Bestimmung des spec. Gewichts erreicht man auch mittelst eines von Sprengel angegebenen Apparates[1]).

### Bestimmung des Schmelz-, Koagulations- und Siedepunkts.

24. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts (Smp. oder F.) bringt man eine kleine Menge der völlig trocknen Substanz in ein Kapillarröhrchen und befestigt dies mit einem Gummiring oder besser mit Hülfe eines kleinen Tröpfchens Schwefelsäure (durch Adhäsion) an ein Normalthermometer in der Weise, dass die Substanz sich in der Höhe des Quecksilbergefässes befindet. Das Thermometer steckt in einem Korkstopfen und taucht in einen zu $^4/_5$ mit konc. Schwefelsäure gefüllten Jenaer Kolben bis zur Mitte der Flüssigkeit ein, indem es durch den locker auf der Mündung des Kolbenhalses aufsitzenden Stopfen gehalten wird. Der Kolben steht auf einem Drahtnetz und wird durch eine unterstehende Flamme erhitzt. Man beobachtet, bei welcher Temperatur die Substanz schmilzt, ob dem Schmelzen ein Zusammensintern vorangeht, ob sich die Substanz verfärbt, zersetzt usw. Der so gefundene Schmelzpunkt ist der sog. unkorrigierte. Er ist etwas zu niedrig, da der Quecksilberfaden des Thermometers zum grossen Teil ausserhalb der Schwefelsäure sich befindet. Um den richtigen Schmelzpunkt zu ermitteln, bedient man sich abgekürzter (Zincke'scher) Thermometer, welche nur ein kleines Temperaturintervall umfassen. Am bequemsten ist es, von vorneherein für eine ganze Anzahl von Temperaturgraden durch Vergleich der Zincke'schen mit dem zu benutzenden Normalthermometer für dieses

1) Siehe bei Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898, S. 406; vergl. hier auch die Angaben über die für möglichst genaue Bestimmungen erforderlichen Korrekturen.

die entsprechenden richtigen Werte festzustellen und in einer Tabelle zusammenzustellen. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes hochschmelzender Substanzen (über 300) siehe Kutscher und Otori[1]).

Zur Bestimmung der Koagulationstemperatur von Eiweissstoffen bringt man die Eiweisslösung in ein Reagenzglas, fixiert dieses in einem mit Wasser gefüllten und auf einem Drahtnetz stehenden Becherglas in der Weise, dass das Flüssigkeitsniveau im Becherglas höher steht, als im Reagenzglas, bringt in das Reagenzglas ein Thermometer, welches, durch einen auf dem Reagenzglas lose ruhenden Stopfen gehalten, bis in die Mitte der Flüssigkeit eintaucht und erwärmt nun langsam unter gleichzeitigem Umrühren des Wassers mit einem Rührer, bis in der klaren Eiweisslösung eine Abscheidung erfolgt. Nun wird die Temperatur abgelesen, abfiltriert und das klare Filtrat weiter erhitzt, beim Erscheinen einer neuen Abscheidung in derselben Weise verfahren und so fort.

Zur Bestimmung des Siedepunktes (Sdp. oder K.) bringt man die Flüssigkeit in einen kleinen Rundkolben mit langem Hals, in dessen oberem Teil ein schräg nach abwärts geneigtes Ansatzrohr eingeschmolzen ist (Destillierkölbchen). Das Ansatzrohr führt in eine Vorlage. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten ist zwischen Ansatzrohr und Vorlage ein längeres Rohr oder ein Liebig'scher Kühler einzuschalten. Das Destillierkölbchen ist durch einen Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Thermometer steckt. Das Thermometer soll sich möglichst seiner ganzen Länge nach im Kolbenhals befinden, aber nicht in die Flüssigkeit eintauchen, damit der Quecksilberfaden während des Siedens ganz vom Dampf umgeben ist.

### Bestimmung der Löslichkeit.

25. Man schüttelt die möglichst fein gepulverte Substanz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser oder eines andern Lösungsmittels in einer Flasche stundenlang, am besten in einem Schüttelapparat, filtriert, verdunstet einen abgewogenen Teil des klaren Filtrats, trocknet den Rückstand und wägt. Um die Löslichkeit bei Siedetemperatur zu bestimmen, kocht man längere Zeit, etwa 1 Stunde, am Rückflusskühler, filtriert kochend heiss, wägt nach dem Erkalten, verdunstet, trocknet den Rückstand und wägt wieder.

## 4. Optische Methoden.

Die Benutzung optischer Untersuchungsmethoden hat sich für die Lösung theoretisch- wie praktisch-chemischer Fragen bekanntlich ausserordentlich hülfreich erwiesen. Ein hervorragendes Interesse auch für medizinisch-chemische Zwecke verdienen ohne Zweifel die Methoden der Spek-

1) H.-S. **42**. 193. (1904).