III. Anhang.

A. Einige einfache Übungsbeispiele aus der Gewichtsanalyse.

(Zur Erlernung der wichtigsten Handgriffe bei quantitativen Bestimmungen.)

Über *gravimetrische Analyse (Gewichtsanalyse)*, insonderheit ihr Verhältnis zur *titrimetrischen Analyse (Maßanalyse)* s. S. 140 A, B.

Wägungen. Das wichtigste Instrument bei Ausführung quantitativer chemischer Messungen ist die *Wage*. Einige wohl zu beachtende Regeln über ihre Benutzung und Behandlung mögen hier folgen.

Behandlung der analytischen Wage.

1. Zu analytischen Wägungen verwendet man eine sog. „chemische" Wage, mit Arretierung des Balkens und der Schalen und einer Empfindlichkeit auf Teilmilligramme.

   Man stellt zunächst die Wage mit den Fußschrauben nach dem an der Wage angebrachten Senkel oder einer eingesetzten Dosenlibelle ins Lot. Alsdann reguliert man mittels des drehbaren Fähnchens oder der an den Enden des Balkens befindlichen Laufgewichte den Nullpunkt so, daß der Zeiger in der Ruhelage möglichst auf den mittelsten Teilstrich der Skala sich einstellt. Eine kleine Abweichung um einige Zehntel eines Teilstriches nach rechts oder links ist ohne Belang (siehe unter 4).
2. Gewichtsstücke wie Substanz dürfen nur bei *arretierter* Wage aufgesetzt bzw. abgenommen werden.
3. Die zu wägende Substanz ist stets auf *die gleiche Seite der Wage* zu bringen. Man legt am bequemsten *die Substanz stets auf die linke, die Gewichtsstücke auf die rechte Seite.*

   Durch Befolgung dieser Regel eliminiert sich der Einfluß etwaiger Hebelfehler der Wage.
4. Die Substanz ist *nie unmittelbar auf der Wage* zu wägen, sondern stets in einem passenden Gefäße. Man wägt entweder zuerst das Gefäß, dann Gefäß + Substanz, oder aber zuerst Gefäß + Substanz und dann das Gefäß, nachdem die ganze Substanz oder ein Teil derselben aus demselben entnommen ist. Wie man auch verfährt, die Differenz beider Wägungen ist das Gewicht der zu verwendenden Substanz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0172-3
DFG

Bei Anwendung dieses Verfahrens wird eine falsche Lage oder eine etwaige Verschiebung des Nullpunktes, wofern letztere nur nicht zwischen zwei zusammengehörigen Wägungen erfolgt, einflußlos.

5. Man ermittelt das Gewicht der zu wägenden Substanz zunächst bis auf ein Zentigramm durch direkte Auflage der Gewichtsstücke auf die Schalen. Die Milligramme bzw. Teilmilligramme werden durch Verschiebung des Zentigrammhakens auf dem geteilten Wagebalken bestimmt.

6. Für gewöhnliche chemische Wägungen genügt es, nach aufgelegten Gewichten das Gleichgewicht der Wage als hergestellt anzusehen, wenn der Zeiger nach jeder Seite um eine *fast* gleiche Anzahl Skalenteile ausschlägt. Diesen Zeigerausschlag beschränkt man zur *endgültigen Einstellung* auf die Gleichgewichtslage durch sorgfältiges und ruhiges Wiederauslösen der Wage auf *höchstens drei Skalenteile* nach jeder Seite hin. Hierbei dürfen die Wageschalen nicht pendeln.

7. Tiegel, Gläser u. dgl. dürfen beim Aufbringen auf die Wage nie wärmer sein als die Luft des Wagekastens. Substanz wie Gewichte sind nie mit der Hand, sondern stets mit kleinen Metallzangen anzufassen.

Stets sind zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Man wiederhole die Bestimmungen, falls die Genauigkeit der erzielten Resultate nicht befriedigt.

Bestimmung des Baryums, des Chlors, des Wassers im Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2\,aq.$

Man pulvert eine größere Menge (etwa 5—7 g) reines, kristallisiertes, unverwittertes Salz in einer Reibschale, preßt das Pulver zur Entfernung der in den Kristallen etwa eingeschlossenen Feuchtigkeit mehrmals stark zwischen trockenem Fließpapier ab und bringt dasselbe dann sofort in ein kleines, mit Glasstopfen wohl zu verschließendes leichtes Wägegläschen. Aus diesem Gläschen werden die zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Substanzmengen durch Ausgießen und Zurückwägen des vorher gewogenen Gläschens entnommen. Dieses Verfahren verbürgt bei einer aufeinanderfolgenden Reihe von Bestimmungen die völlige Gleichmäßigkeit des Untersuchungsmaterials. *Es ist bei allen quantitativen Analysen einzuschlagen.*

a) Bestimmung des Baryums. Man löst etwa 0,6—0,7 g Salz in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser und erhitzt auf dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0173-8 DFG

Wasserbade oder einer Asbestplatte fast zum Sieden. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure, die in einem Reagierzylinder vorher zum Kochen erhitzt wurde, unter Umrühren in die Flüssigkeit. Nachdem die Mischung noch etwa eine Viertelstunde in mäßiger Wärme auf der Asbestplatte gestanden hat, wird der Niederschlag, der sich schwer kristallinisch und vollständig abgesetzt haben muß, auf ein mit Salzsäure und Flußsäure ausgezogenes Filter gebracht. Sodann wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige, in einem Reagierglas gesondert aufzufangende Tropfen des Filtrats mit Baryumchlorid keine Reaktion mehr ergeben.

Man trocknet das Filter im Trichter im Wasserbadtrockenschrank und verascht dasselbe dann mit Inhalt in einem gewogenen, etwas hohen Porzellantiegel. Die Verbrennung des Filters ist vorzunehmen mittels nicht zu großer Flamme und bei *schräggelegtem* Tiegel. Nach dem vollständigen Erkalten des Tiegels im Exsiccator (etwa $^1/_4$ Stunde) wird das Gewicht des Glührückstandes bestimmt.

b) Bestimmung des Chlors. Etwa 0,3—0,4 g Salz werden in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser gelöst; die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und so lange eine Lösung von Silbernitrat unter starkem Umrühren hinzugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, daß unter Klärung der Flüssigkeit der Niederschlag sich zusammenballt. Man setzt dann 1 cc Salpetersäure hinzu, läßt das gefällte Chlorsilber *im Dunkeln* mehrere Stunden lang absitzen, filtriert ab, ebenfalls unter möglichstem Ausschluß des Lichts, und wäscht mit heißem Wasser nach, bis im ablaufenden Wasser Salzsäure keine Trübung mehr hervorbringt.

Nach dem Trocknen des Filters im Wasserbadtrockenschranke bringt man die Hauptmenge des Chlorsilbers in ein auf einem schwarzen Glanzpapier stehendes Uhrglas, bedeckt letzteres mit einem trockenen Becherglase und verascht zunächst das Filter nebst den anhängenden Spuren von Chlorsilber in einem gewogenen Porzellantiegel über kleiner Flamme. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten im Tiegel mit je zwei Tropfen konzentrierter Salpeter- und Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter dem Abzuge verdampft. Alsdann bringt man die im Uhrglase befindliche *Hauptmenge des Chlorsilbers* sowie etwa auf dem Glanzpapier verstreute Anteile desselben in den Tiegel, erhitzt denselben vorsichtig so lange, bis die Masse *eben zu schmelzen beginnt* und wägt nach dem Erkalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0174-4 DFG

c) Bestimmung des Kristallwassers. 1—1,5 g Substanz bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel, wägt wieder und erhitzt dann Tiegel mit Inhalt über einer kleinen Flamme sehr gelinde etwa 20 Minuten lang, so daß der Boden des Tiegels nicht zum Glühen kommt. Man läßt erkalten, wägt und wiederholt das Erhitzen und Wägen, bis *keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr zu konstatieren* ist. Der Gewichtsverlust ist Wasser.

Erläuterungen zu obigen Vorschriften. Zu a) Die beschriebene Art der Fällung des Baryumsulfats bezweckt die Erlangung eines grobkörnigen Niederschlags; aus *kalter* Flüssigkeit scheidet nämlich Baryumsulfat so feinpulverig aus, daß dasselbe durch die Filterporen hindurchgeht. Wir finden hier einen Spezialfall einer allgemeinen, für die quantitative Analyse sehr wichtigen Erscheinung: *Die Korngröße feiner Niederschläge wächst durch längeres Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit und Erhitzen.* — Die Veraschung des Filters bei möglichst niedriger Glühtemperatur soll eine Reduktion des SO_4Ba zu BaS durch die Filterkohle hintanhalten. Fürchtet man, daß eine solche doch eingetreten sei, so wird der Glührückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Schwefelsäure, um Verspritzen und Verlust zu vermeiden, vorsichtig in einem v. Baboschen Luftbade abgeraucht.

Zu b) Durch das Licht wird AgCl zu Ag reduziert, und es entsteht dadurch Gewichtsverlust; eine geringfügige Reduktion, die sich fast nie vermeiden läßt, ist jedoch ohne nachweisbaren Einfluß. Wohl jedoch wird beim Veraschen des Filters durch die Filterkohle das dem Filter anhängende Chlorsilber fast völlig zu metallischem Silber reduziert, daher ist die nachträgliche Behandlung der Filterasche mit Salpetersalzsäure vorgeschrieben.

Zu c) Die Wasserbestimmung ist hier nicht eine direkte Wägung des abgeschiedenen Wassers, vielmehr eine Bestimmung des erlittenen Gewichtsverlustes. Derartige „*Differenzbestimmungen*" kommen in der quantitativen Analyse häufiger vor; der endgültige Ablauf des Vorganges läßt sich in solchen Fällen nur, wie auch oben vorgeschrieben, durch wiederholte Kontrollwägungen feststellen.

Berechnung der Analysen.

Die Berechnung quantitativer Analysen auf Grund der Beobachtungsresultate gestaltet sich im allgemeinen recht einfach.

Wir haben z. B. aus p g *kristallisiertem Baryumchlorid* bei obiger Baryumbestimmung P g *Baryumsulfat* abscheiden können. Es fragt sich zunächst, wieviel *Gramm Baryum*, das wir ja bestimmen wollen, *in den gefundenen P g Baryumsulfat* enthalten sind.

Da das Molekulargewicht des SO_4Ba 233,44 beträgt (siehe IV, Taf. 1) und in einer Grammolekel SO_4Ba ein Grammatom Ba

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0175-0 DFG

(Atomgewicht 137,37) enthalten ist, so erhalten wir die gesuchte Baryummenge x aus dem Ansatze

$$\overbrace{233{,}44}^{SO_4Ba} : \overbrace{137{,}37}^{Ba} = P : x$$

$$x = P\frac{137{,}37}{233{,}44}. \qquad (1)$$

Man will aber meist nicht die in den *abgewogenen* p g enthaltene Menge Baryum wissen, sondern die in *100 g Chlorbaryum* enthaltene, mit anderen Worten, man will den *Prozentgehalt y des kristallisierten Chlorbaryums an Baryum* kennen lernen.

Diesen findet man weiter mit Hilfe der einfachen Beziehung

$$p : x = 100 : y$$

also

$$y = 100\frac{x}{p}. \qquad (2)$$

In dieser Weise lassen sich mit Hilfe der im Tabellenanhang aufgeführten Atom- bzw. Molekulargewichte der hier in Betracht kommenden Stoffe auch für die nachfolgenden Analysen die nötigen Rechnungen bequem durchführen.

Zahlenbeispiel.

Ein Zahlenbeispiel diene zur Erläuterung und gleichzeitig auch als Muster für die bei quantitativen chemischen Analysen gebräuchliche *Art der Aufzeichnung der Beobachtungen.*

$BaCl_2 + 2$ aq.

1. **Baryumbestimmung.**

Wägeglas mit Salz vorher	25,2342		
„ „ „ nachher	24,6125		
Angewendete Substanz . .	0,6217		
Tiegel + Deckel + SO_4Ba	15,8490		
„ + „ leer	15,2560	entspricht	**Ba 0,3490**
Gefunden SO_4Ba	0,5930		**% Ba 56,1.**

2. **Chlorbestimmung.**

Wägeglas mit Subst. vorher	24,6125		
„ „ „ nachher	24,3020		
Angewendetes $BaCl_2$ . . .	0,3105		
Tiegel + Deckel + AgCl	14,6220		
„ + „ leer	14,2595	entspricht	**Cl 0,08963**
Gefunden AgCl	0,3625		**% Cl 28,9.**

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0176-5 DFG

3. **Wasserbestimmung.**

Tiegel + Substanz	16,1540		
„ leer	14,5215		
Angewendete Substanz	1,6325		
Tiegel + Substanz vor dem Glühen			16,1540
„ + „ nach „ „		1. 15,9236	
		2. 15,9120	
		3. 15,9120	15,9120
		Gefunden Wasser	0,2420
		entspricht % **Wasser**	**14,8.**

Die

Ausrechnung der Prozentzahlen

ist, wie auch in diesem Beispiele geschehen, stets nicht weiter als bis auf die erste Dezimale auszudehnen bzw. auf diese abzurunden. Es entspricht dies der Erfahrung, daß mit mittlerer Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführte Analysen bei mehrfacher unabhängiger Wiederholung einer und derselben Bestimmung Abweichungen untereinander bereits in der ersten Dezimale des Prozentgehaltes aufzuweisen pflegen. —

Die

Kontrolle der Richtigkeit

der gefundenen Analysenwerte kann auf verschiedene Weise erfolgen.

1. Analysiert man Salze von konstanter und *bekannter Zusammensetzung*, wie oben das kristallisierte Baryumchlorid, so läßt sich aus der *Formel* des Salzes der *wirkliche* Prozentgehalt an Einzelbestandteilen berechnen und mit den *gefundenen* Prozentgehalten vergleichen.

	Berechnet für $BaCl_2 + 2\,aq$	*Gefunden*
Ba	56,24	56,1
Cl	29,02	28,9
H_2O	14,74	14,8
	100,00	99,8

2. Kennt man die Zusammensetzung der Substanz *nicht*, so versagt natürlich dieses Mittel. Werden in solchem Falle *alle Bestandteile* der Substanz bestimmt, so muß bei richtigem Verlauf der Analyse die Summe der gefundenen Prozentzahlen die Zahl 100 ergeben; die Abweichungen von dieser Zahl liefern ein Maß für die Genauigkeit der Analyse. Werden aber nicht alle, sondern nur *einzelne Bestandteile* bestimmt, so kann lediglich eine bei mehrmaliger Wiederholung der gleichen Bestimmung erzielte Übereinstimmung der Befunde eine gewisse Gewähr für die Richtigkeit der Analyse bieten.

Bestimmung des Kupfers im Kupfersulfat. $SO_4Cu + 5\,aq$.

Man löst etwa 1—1,5 g kristallisiertes Kupfersulfat in einer Porzellanschale in etwa 200 cc Wasser, erhitzt die Lösung auf einer Asbestplatte beinahe zum Sieden und fügt dann unter Um-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0177-1 DFG

rühren einige Kubikzentimeter reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Es fällt schwarzbraunes, sich rasch absetzendes Kupferoxyd. Man gießt die überstehende Flüssigkeit, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter tunlichst weit ab, durchmischt den Niederschlag in der Schale mit etwa 100 cc heißen Wassers, gießt nach dem Absitzen wieder durch das Filter und wiederholt dieses Auswaschen noch ein- oder zweimal. Endlich bringt man das Kupferoxyd auf das Filter und beendigt dort das Auswaschen mit heißem Wasser.

Sollten sich, was zuweilen vorkommt, Teilchen des Kupferoxyds durch Reiben mit einer Gummifahne aus der Schale nicht entfernen lassen, so löse man dieselben in einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, spüle diese Lösung unter Nachwaschen mit wenig Wasser in den *gewogenen* Porzellantiegel, in welchem man später das Glühen des Kupferoxyds vorzunehmen gedenkt, und verdampft die geringe Flüssigkeitsmenge *auf dem Wasserbade* zur Trockne. Beim späteren Glühen gehen die kleinen Mengen Kupfernitrat ohne weiteres in Kupferoxyd über.

Nach dem Trocknen des Filters nebst Inhalt wird, wie oben bei der Chlorsilberfällung beschrieben, die Hauptmenge des Kupferoxyds auf einem Uhrglase aufgehoben und zuerst im Tiegel das Filter verascht. Dann fügt man die Hauptmenge des Kupferoxyds hinzu und glüht gelinde (bei schwacher Rotglut). Die Wägung des CuO muß etwas rasch erfolgen, eventuell wiederholt werden, da Kupferoxyd leicht etwas Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Erläuterungen. Bei Fällung mit Natronlauge ist ein größerer Überschuß des Alkalis zu vermeiden, da in einem großen Überschuß von Alkali das Kupferoxyd zum Teil sich löst. — Das Auswaschen erfolgt in der Schale durch öfteres Abgießen, „Dekantieren", da das durch Alkali gefällte Kupferoxyd hartnäckig etwas Alkali zurückhält, von welchem es durch bloßes Auswaschen *auf dem Filter* kaum befreit werden kann. — Das Glühen darf nicht bei zu hoher Temperatur vorgenommen werden, weil bei zu starkem Glühen sich leicht etwas Kupferoxydul, Cu_2O, bildet. — Die Fällungsoperation führt man in einer Porzellanschale, nicht in Glas aus, weil alkalische Flüssigkeiten das Porzellan viel weniger angreifen als das Glas; saure Lösungen verhalten sich gegenüber den beiden Gefäßmaterialien umgekehrt.

Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberchlorid. $HgCl_2$.

Das Quecksilber soll in Quecksilbersulfid, HgS, übergeführt und als solches gewogen werden. Man löst etwa ein Gramm

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0178-7 DFG

reines Quecksilberchlorid in etwa 200 cc Wasser, am besten in einem Erlenmeyerschen Kolben, leitet Schwefelwasserstoff ein und erhitzt nach eingetretener Fällung unter ständigem Weitereinleiten von Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit sich geklärt und das Schwefelquecksilber sich völlig abgeschieden hat. Alsdann filtriert man auf einem, am besten „gehärteten", *vorher getrockneten und gewogenen Filter* ab (s. unten). Nach dem völligen Auswaschen des Filterinhaltes (Prüfung des Waschwassers mit NO_3Ag) wird das im Niederschlag befindliche Wasser durch mehrmaliges Auffüllen des Filters mit absolutem Alkohol verdrängt. Endlich wird Filter und HgS-Inhalt bei 105° zum konstanten Gewicht gebracht.

Eine Entwässerung des Niederschlags durch Glühen, wie bei den früheren Bestimmungen, ist in diesem Falle wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindungen natürlich ausgeschlossen.

Erläuterungen. Das Trocknen des zu wägenden Filters erfolgt mit Hilfe von zwei passenden, aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern, die durch eine federnde Messingdrahtklemme zusammengepreßt werden können, oder auch in einem größeren weiten, mit Schliffstopfen versehenen Wägegläschen. Man trocknet im Luftbad bei 105°, etwa eine halbe Stunde, auf einem der Uhrgläser oder im offenen Wägeglas und schließt beim Herausnehmen sofort mit der Klemme oder dem Stopfen. Nach dem Erkalten im Exsiccator pflegt man summarisch das Gewicht des ganzen Systems zu bestimmen; die ganze Operation des Trocknens, bei welcher wegen der *Hygroskopizität des Filtrierpapiers* mit besonderer Sorgfalt zu verfahren ist, wird sodann bis zur Erzielung der Gewichtskonstanz wiederholt.

Bestimmung der Phosphorsäure im Natriumphosphat. $PO_4HNa_2 + 12\,aq.$

Die *Phosphorsäure* soll in Form von wasserfreiem Magnesiumpyrophosphat, $P_2O_7Mg_2$, gewogen werden. Man löst etwa 0,6 bis 0,7 g unverwittertes Salz in etwa 50 cc Wasser auf und versetzt mit so viel Molybdänlösung, daß die in letzterer Lösung vorhandene Molybdänsäure etwa das 30fache der zu fällenden Phosphorsäure (P_2O_5) beträgt (s. Erläuterungen). Die Flüssigkeit wird mit dem gelben Niederschlage (Versuch 167) mehrere Stunden nicht höher als auf 60° erwärmt. Dann zieht man vorsichtig von der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit etwa 10 cc heraus und erwärmt dieselben nach Zusatz von 5 cc Molybdänlösung in einem Reagierzylinder noch einige Zeit. Scheidet sich dann kein Niederschlag mehr ab, so genügte die Molybdänlösung und die Fällung ist beendet; andernfalls müßte der Inhalt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0179-5 DFG

des Reagierzylinders zur Hauptmenge zurückgegeben und diese von neuem mit Molybdänlösung versetzt werden. Man filtriert den Ammoniumphosphomolybdatniederschlag ab und wäscht ihn mit der zur Fällung benutzten Molybdänlösung, die man vorher auf das Fünffache ihres Volums mit Wasser verdünnt hat, aus.

Alsdann wird derselbe auf dem Filter in erwärmtem, etwa 2—3 prozentigem Ammon aufgelöst, das Filter gut ausgewaschen, wobei man durch jedesmaliges vollständiges Ablaufenlassen Sorge trägt, mit möglichst wenig Waschflüssigkeit auszukommen, und das gesamte Filtrat *tropfenweise* mit einer zur Ausfällung der Phosphorsäure genügenden Menge Magnesiamischung (Versuch 166) versetzt. Während des Ausfällens ist stets umzurühren, jedoch ohne daß die Wände des Fällungsgefäßes mit dem Glasstab berührt werden. Man bringt dann noch etwa $^1/_4$ des Volums der gesamten Flüssigkeit an starker Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,91, Ammongehalt 25%) hinzu und überläßt das wohlbedeckte Gemisch 12 Stunden sich selbst. Der schwere kristallinische Niederschlag ($PO_4NH_4Mg + 6$ aq) wird abfiltriert, mit Hilfe der bereits durchgelaufenen Flüssigkeit vollständig auf das Filter übergeführt und dann mit etwa 2 prozentiger Ammonlösung ausgewaschen, bis im Filtrat nach Übersättigung mit Salpetersäure Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr liefert.

Nach dem Trocknen bringt man Niederschlag mit Filter in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt das Ganze mit zuerst recht kleiner Flamme längere Zeit und steigert erst allmählich die Temperatur zur vollen Glühhitze. Sollte das restierende Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ nicht vollständig weiß sein, so ist dasselbe mit konzentrierter Salpetersäure zu befeuchten, auf dem Wasserbade einzutrocknen und mit aufgelegtem Deckel von neuem zu glühen. Eine Wiederholung dieses Verfahrens führt sicher zum Ziele.

Aus dem Gewicht des Magnesiumpyrophosphats, $P_2O_7Mg_2$, kann die vorhandene Phosphorsäure entweder als *Anhydrid*, P_2O_5, *berechnet* werden, wie meist üblich, oder auch als PO_4, als *Phosphatjon*.

Erläuterungen. Ein Gramm kristallisiertes Natriumphosphat mit etwa 0,2 g P_2O_5 würde, wie sich aus der Formel des *Ammoniumphosphomolybdates* ergibt, von einer Ammonmolybdatlösung, die, wie üblich, im Liter 60 g dieses Salzes, also etwa 50 g Molybdänsäure enthält, rund 100 cc zur Fällung gebrauchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0180-7 DFG

B. Einige in der Medizin häufiger angewendete physikalisch-chemische Messungen.

I. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösungen.

Allgemeines über den osmotischen Druck.

Osmotischer Druck. Bringt man die Lösung irgendeines chemischen Körpers mit ihrem reinen Lösungsmittel so zusammen, daß beide durch eine „*semipermeable*" Scheidewand getrennt sind, d. h. durch eine Scheidewand, die nur das reine Lösungsmittel durchläßt, nicht aber den gelösten Stoff, so beobachtet man eine eigentümliche Druckerscheinung. Dieser Druck tritt an der absperrenden Scheidewand manometrisch meßbar auf; man nennt ihn den *osmotischen*.

Der osmotische Druck folgt erfahrungsgemäß genau den Gasgesetzen von Boyle und Gay Lussac. Eine in einem bestimmten Volum Lösungsmittel gelöste Stoffmenge übt in der Lösung genau denselben *osmotischen* Druck aus, wie ihn dieselbe Stoffmenge als *Gasdruck* ausüben würde, wenn man sie innerhalb eines leeren Raumes von der Größe des Volums der Lösung vergasen würde.

Die für gasförmige Körper aufgestellte Avogadrosche Hypothese kann man daher ohne weiteres auf gelöste Körper übertragen: *In gleichen Räumen der Lösungen verschiedener Körper sind gleiche Anzahl Molekeln enthalten,* vorausgesetzt, daß diese Lösungen mit gleichem Lösungsmittel hergestellt sind und gleichen osmotischen Druck und gleiche Temperatur haben.

Löst man daher umgekehrt in gleichen Mengen eines bestimmten Lösungsmittels von verschiedenen chemischen Körpern eine gleiche Anzahl Molekeln auf, oder was dasselbe bedeutet, gleiche Submultipla eines Mols, so zeigen alle diese verschiedenen Lösungen gleichen osmotischen Druck.

Gefrierpunktserniedrigung. Dem in der Lösung herrschenden osmotischen Druck ist nun proportional die Änderung des Gefrierpunktes, die man an einer Lösung gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels beobachtet. Deswegen gilt der vorige Satz ebensogut, wenn man an Stelle des „gleichen osmotischen Drucks" setzt „*gleiche Gefrierpunktsänderungen*".

So sinkt der Gefrierpunkt von wässerigen Lösungen, wenn in *einem Liter* Wasser *ein Mol irgendeiner Substanz* gelöst wird, stets gleichmäßig um 1,85°. Diese Konstante, die für andere Lösungsmittel andere Werte annimmt, bezeichnet man als die „*molekulare Gefrierpunktserniedrigung*" für Wasser.

Anwendungen der Sätze. Beide Eigenschaften, der *osmotische Druck* wie die *Gefrierpunktserniedrigung* einer Lösung, sind also ihrer Höhe nach nur *abhängig von der Zahl,* sie sind *unabhängig von der chemischen Natur* der gelösten Molekeln. Eine Messung des osmotischen Drucks oder eine, bequemer als diese ausführbare *Bestimmung* der *Gefrierpunktserniedrigung* läßt daher allgemein, gleichgültig um

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0181-3 DFG

welchen chemischen Körper es sich handelt, entweder die *Zahl* der in einem bestimmten Volum Lösung gelösten Molekeln finden, die *Molekularkonzentration der Lösung*, oder auch, wenn man die Gesamtmasse der gelösten Molekeln kennt, das relative *Gewicht der Einzelmolekel* des gelösten Stoffes erschließen, dessen *Molekulargewicht*.

Ausführung der Bestimmung.

Wie die Gasgesetze, so sind auch die Gesetze des osmotischen Drucks „*Grenzgesetze*", und wie jene streng nur für „ideale" Gase gelten, also für solche Gase, die von ihrem Verflüssigungszustande weit entfernt sind, so gelten diese nur für verdünnte Lösungen. Will man daher aus Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen Schlüsse auf die Molekelzahl des gelösten Stoffes ziehen, so können nur *verdünnte Lösungen* in Betracht kommen. Bei diesen ist aber die Gefrierpunktserniedrigung, die ja ihrer absoluten Höhe nach im allgemeinen proportional der Konzentration der Lösung ist, nur klein, und man bedarf zu ihrer Bestimmung feiner Temperaturmessungen und zweckmäßig angeordneter Apparate. Solcher Hilfsmittel gibt es nun viele; für den gewöhnlichen Gebrauch sind die von Beckmann angegebenen Apparate bzw. Thermometer die empfehlenswertesten.

Notwendige Apparate. Beckmannscher Gefrierapparat (Fig. 1), bestehend aus einem Gefrierrohr, durch dessen Öffnung ein Beckmannsches, in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Thermometer mit Ablesevorrichtung und ein Platinhandrührer eingesetzt werden können. Das Gefrierrohr steckt in einem Luftrohr und dieses wieder in dem äußern Gefäß mit großem Rührer für die Kühlflüssigkeit. Thermometer für die Kühlflüssigkeit in $^1/_2{}^0$ geteilt. Reagenzglas mit runden Stickperlen von 2 bis 3 mm Durchmesser oder ein „Impfstift" (siehe a. 2).

a) Vorarbeiten.

1. Man stellt das Quecksilber des Beckmannschen Thermometers zunächst auf passende Höhe ein. Hierzu verfährt man folgendermaßen: Durch vorsichtiges Erwärmen vereinigt man das Quecksilber des unteren Gefäßes mit einem Teil des Quecksilberinhalts des oberen Gefäßes: dann beläßt man das Instrument in einem größeren, auf einer Temperatur von $+3$ bis $+4^0$ C gehaltenen Wasserbade etwa zehn Minuten lang und schleudert noch innerhalb des Bades das überschüssige Quecksilber in das obere Thermometergefäß hinein.

2. Man benetzt in einem Reagierzylinder einige trockene Stickperlen mit Wasser und läßt die in den Höhlungen bleibende kleine Menge Flüssigkeit durch kräftiges Abkühlen erstarren. An Stelle der „Impfperlen" kann auch ein „Impfstift" treten, ein in eine kleine, nicht zu enge Kapillare ausgezogenes Glasrohr, in dem und an dessen Spitze man Wasser zum Gefrieren bringt. Das Röhrchen mit den Perlen oder dem Impfstift wird im Kühlgefäß des Apparats aufgehangen (s. Fig. 1).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0182-8 DFG

3. Man bringt in das äußere Gefäß des Apparats ein Gemenge aus zerkleinertem Eis und Wasser und setzt unter Umrühren so viel rohes Kochsalz zu, daß die Temperatur —3 bis —5° wird. Während der Bestimmung ist die Temperatur des Bades stets zu überwachen und durch Zusatz von Eis und Kochsalz auf ungefähr —3° zu halten.

b) **Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Wassers.**

1. In das Gefrierrohr bringt man 10—15 cc *reines, vorher ausgekochtes*, destilliertes Wasser bzw. so viel, daß das ganze Quecksilbergefäß des Thermometers sich davon bedeckt.

2. In das Gefrierrohr wird Rührer und Thermometer eingeführt — letzteres darf nicht an den Boden des Gefrierrohres anstoßen — und das Ganze zum Abkühlen zunächst *direkt* in die Kühlflüssigkeit eingeführt. Sinkt der Quecksilberfaden bei ständigem Rühren nicht mehr, so setzt man das rasch abgetrocknete Gefrierrohr in den in der Kühlflüssigkeit hängenden Luftmantel ein. Die Flüssigkeit ist jetzt unterkühlt. Bei stetem weiteren Rühren scheidet sich Eis aus und das Thermometer steigt plötzlich an zu einem *konstant bleibenden Maximum*. Dies ist mit der am Thermometer gleitenden Lupe auf Tausendstel Grade abzulesen; es ist der angenäherte Gefrierpunkt des Wassers. Tritt das Ansteigen nicht von selbst ein, so wirft man durch den Seitentubus des Gefrierrohres eine Impfperle mittels eines Holzstäbchens ein oder man hebt den Platinrührer in die Höhe des Seitentubus, berührt ihn mit dem Impfstift und führt ihn sofort zu weiterem Rühren in das Wasser zurück.

3. Man nimmt das Gefrierrohr aus dem Luftmantel, taut das ausgeschiedene Eis mittels der Handwärme *eben auf*, setzt das Gefrierrohr sofort in den Luftmantel ein und wiederholt

Fig. 1.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0183-4
DFG

den Versuch unter ständigem Rühren. Man läßt jetzt die Temperatur des Wassers nicht weiter sinken, als bis 0,5—1° unter den in 2. annähernd gefundenen Gefrierpunkt, hält also die Unterkühlung möglichst niedrig, impft dann *sofort* und beobachtet wieder unter ständigem Rühren das konstante Maximum.

4. Man wiederholt den Versuch unter gleichen Bedingungen. Die Bestimmungen unter 3. und 4. müssen innerhalb $^1/_{100}$ Grades übereinstimmen. Das Mittel derselben ist der genaue *Gefrierpunkt des Wassers* t_0.

Bei diesen aufeinanderfolgenden Bestimmungen beobachtet man zuweilen, daß bei jeder neuen Bestimmung der Gefrierpunkt des Wassers steigt. Der Grund dafür liegt darin, daß im gewöhnlichen destillierten Wasser häufig Kohlensäure gelöst ist. Wie alle gelösten Stoffe erniedrigt sie den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Bei den Wiederholungen des Versuchs entweicht sie allmählich durch das Rühren und damit steigt der Gefrierpunkt. Zur Vermeidung dieses Übelstandes ist in 1. die Anwendung ausgekochten Wassers vorgeschrieben. Noch besser wendet man, wenn vorhanden, das Wasser von hoher Reinheit an, wie man es sich zu Leitfähigkeitsmessungen darzustellen pflegt.

c) Bestimmung des Gefrierpunkts der Lösung.

Nachdem Thermometer und Rührer entfernt und abgetrocknet sind, wird das Gefrierrohr entleert, mit der vorher fertiggestellten Lösung umgespült, dann mit 10—15 cc Lösung beschickt und nach Einführung von Thermometer und Rührer die Versuche genau wie beim reinen Wasser ausgeführt, mit einer schließlichen Unterkühlung von höchstens 1°.

Beim Gefrieren stellt sich in diesem Falle *kein konstant bleibendes* Maximum ein; das Thermometer zeigt vielmehr beim Ansteigen nach der aufgehobenen Unterkühlung zunächst ein Maximum und dann ein allmähliches Sinken. Infolge der langsam fortschreitenden Eisabscheidung steigt nämlich die Konzentration der Lösung, und damit sinkt naturgemäß stetig der Gefrierpunkt. Der beobachtete *höchste Stand des Thermometers* ist daher der *Gefrierpunkt der Lösung* t_1. Die Differenz t_1 bis t_0 ist die Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$.

Durch Eisausscheidung ändert sich also die Konzentration der Lösung und diejenige Lösung, an der man den Gefrierpunkt findet, ist in *Wirklichkeit etwas stärker*, als die Lösung wie sie *vor dem Versuche* hergestellt war. Dieser Fehler ist dann geringfügig, wenn man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0184-0 DFG

das Quantum des *ausgeschiedenen Eises klein* hält. Da die Menge des ausgeschiedenen Eises direkt proportional der Unterkühlung der Flüssigkeit ist, so hat man, wie auch soeben vorgeschrieben, bei den endgültigen Versuchen die *Unterkühlung klein* zu halten, gegebenenfalls durch Höhertemperieren der Kühlflüssigkeit.

Zahlenbeispiel.

Gefrierpunktserniedrigung einer Natriumchloridlösung.

10,00 g reines, schwach geglühtes NaCl wurden mit einem Liter Wasser übergossen und gelöst.

An der Lösung fand sich:

Gefrierpunkt der Lösung am Beckmannschen Thermometer	2,933°
Gefrierpunkt des reinen Wassers am „ „	2,345°
Gefrierpunktserniedrigung der Lösung $\triangle$ =	0,588°

Verwendungen der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

a) Berechnung des Molekulargewichts der gelösten Substanz.

Nach den oben (S. 169) gemachten Auseinandersetzungen gilt allgemein

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung = Konstans = K.

Diese Konstante hat für jedes Lösungsmittel einen besonderen Wert; für den speziellen Fall des Wassers nimmt sie, bezogen auf ein Liter Wasser, wie oben bereits angeführt, den Wert an

$$K = 1{,}85^0.$$

Diese molekulare Gefrierpunktserniedrigung, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung, die durch *eine*, in einem Liter Wasser gelöste *Grammolekel* Substanz hervorgebracht wird, ist aber nichts anders als die Gefrierpunktserniedrigung E, die man hervorbringen kann durch eine Lösung, die *ein Gramm* Substanz auf ein Liter Wasser enthält, multipliziert mit dem Molekulargewicht M der gelösten Substanz.

Es gilt also

$$E \cdot M = K, \text{ bzw. für Wasser} = 1{,}85.$$

Hieraus aber folgt

$$M = \frac{1{,}85}{E} \qquad (1)$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0185-5 DFG

Mißt man also die Gefrierpunktserniedrigung an einer einpromilligen Lösung = E, so läßt Formel (1) sofort daraus das Molekulargewicht berechnen.

Meist löst man aber nicht gerade 1 g, sondern eine davon abweichende Menge, p g, in einem Liter Wasser auf. Die an einer solchen Lösung gefundene Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ ist aber $\triangle = E \cdot p$ und damit wird (1) zu

$$M = \frac{1{,}85 \cdot p}{\triangle} \qquad (2)$$

Zahlenbeispiel.

Obige Natriumchloridlösung enthielt gemäß Herstellung auf ein Liter Wasser 10 g NaCl = p. Die Gefrierpunktserniedrigung fand sich $\triangle = 0{,}588^0$.

Das Molekulargewicht des NaCl in der wässerigen Lösung ist also nach (2)

$$M = \frac{1{,}85 \cdot 10}{0{,}588} = 31{,}46$$

Gegenüber dem aus Beobachtungen anderer Art zweifellos feststehenden Molekulargewicht des NaCl = 58,46 erscheint diese Zahl außerordentlich niedrig. Dies ist, wie Gl. (2) unmittelbar zeigt, dadurch bedingt, daß eben die gefundene *Depression* $\triangle$ *außerordentlich hoch* ist. In der Tat ist eine abnorme Höhe der Gefrierpunktserniedrigung oder, was dasselbe sagt, eine *abnorme Höhe des osmotischen Drucks* eine charakteristische Eigentümlichkeit der *Elektrolyte in wässeriger Lösung.*

Untersucht man hingegen einen *Nichtelektrolyten* wie Rohrzucker, Mannit usf. in dieser Weise, so findet sich aus der Gefrierpunktserniedrigung dessen „normales" Molekulargewicht.

Eine solche *Erhöhung des osmotischen Druckes bei Elektrolyten* deutet aber, nach Analogie der Verhältnisse in Gasen, auf *Dissoziation* hin. Denn auch an einem Gase, das dissoziiert, wie z. B. NH_4Cl-Dampf in NH_3 und HCl, beobachten wir bei konstant gehaltenem Gasvolum eine *Erhöhung des Gasdrucks,* entsprechend der durch den Zerfall hervorgerufenen Erhöhung der Molekelzahl im gleichbleibenden Gasraum. In der Tat hat die obige abnorm hohe Gefrierpunktserniedrigung der Elektrolyte in erster Reihe mit dazu geführt, in wässerigen Lösungen eine Dissoziation, einen Zerfall derselben anzunehmen, d. h. sie führte zur *Theorie der elektrolytischen Dissoziation* [hierüber siehe (52)].

b) Berechnung des Betrages der Jonenspaltung eines gelösten Elektrolyten.

Zerfällt von einem Mol eines *binären* Elektrolyten (vom Typus des NaCl, NO_3Ag usf.)*), ein Bruchteil γ in Jonen, so bilden

*) Bei einem Elektrolyten, der in *mehr als 2,* allgemein in n Jonen zerfällt, wird die im Text jetzt folgende Formel zu

$$1 - \gamma + n\gamma = 1 + (n - 1)\gamma \text{ Mol.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0186-1 DFG

sich 2γ Jonen, und $1-\gamma$ Mol bleibt unzerfallen. Nach eingetretener Dissoziation ist also *1 Mol vermehrt auf*

$$1-\gamma+2\gamma=1+\gamma \text{ Mol.}$$

Die entstandenen Jonen fungieren der Theorie nach als selbständige Molekeln. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung (bzw. der osmotische Druck) ist aber direkt proportional nur der *Zahl* der gelösten Molekeln, unabhängig von der Natur der Molekeln. Es gilt also die Beziehung

$$\triangle_0 : \triangle = 1 : 1+\gamma$$

wenn man mit $\triangle$ die Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet, die die Lösung eines binären Elektrolyts zeigt (mit $1+\gamma$ Gesamtzahl Molekeln), mit $\triangle_0$ aber die Gefrierpunktserniedrigung, die der Elektrolyt zeigen würde, wenn *keine Jonenspaltung* in ihm einträte.

Hieraus ergibt sich für die Gesamtzahl der aus einem Mol durch die Spaltung entstandenen Mole

$$1+\gamma=\frac{\triangle}{\triangle_0} \qquad (3)$$

und der relative Betrag der Jonenspaltung, der *Dissoziationsgrad* α

$$\gamma=\frac{\triangle-\triangle_0}{\triangle_0} \qquad (4)$$

Zahlenbeispiel.

Für die obige NaCl-Lösung würde, mit dem bekannten Molekulargewicht des NaCl = 58,46, *ohne Jonenspaltung*, nach Gl. (2) gelten:

$$58{,}46=\frac{1{,}85\cdot 10}{\triangle_0}$$
$$\triangle_0=0{,}316^0.$$

Gefunden wurde aber im Versuche

$$\triangle=0{,}588^0.$$

Es entstehen also nach Gl. (3) in einer Chlornatriumlösung dieser Konzentration durch die Jonenspaltung aus je einem Mol NaCl

$$1+\gamma \text{ Mol}=\frac{\triangle}{\triangle_0}=\frac{0{,}588^0}{0{,}316^0}=1{,}861 \text{ Mole (NaCl-Molekeln, } Na^{\cdot} \text{ und } Cl').$$

Hieraus oder auch direkt aus Gl. (4) folgt

$$\gamma=\frac{\triangle-\triangle_0}{\triangle_0}=0{,}861$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0187-7 DFG

Es sind also, prozentisch gerechnet, in dieser Lösung von je 100 Molen NaCl 86,1 Mole in $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallen, 13,9 Mole sind demnach unzersetzt geblieben.

Mit diesen Zahlen läßt sich weiter der absolute Gehalt an den drei Molekelarten in Molen auf ein Liter Wasser in der betreffenden Lösung berechnen.

Auf ein Liter Wasser waren gelöst 10,00 g Chlornatrium, also $\frac{10,00}{58,46} = 0,171$ Mole Natriumchlorid.

Hieraus sind gebildet

$$0,171 \cdot 0,861 = 0,147 \text{ mol } Cl'$$
$$0,171 \cdot 0,861 = 0,147 \text{ mol } Na^{\cdot}$$
$$0,171 - 0,147 = 0,024 \text{ mol NaCl in undissoziiertem Zustand.}$$

Oder, nicht in Molen, sondern in Grammen ausgedrückt, durch Multiplikation mit den betreffenden Verbindungsgewichten,

$$0,147 \cdot 35,46 = 5,210 \text{ g } Cl'$$
$$0,147 \cdot 23,00 = 3,388 \text{ g } Na^{\cdot}$$
$$0,024 \cdot 58,46 = 1,402 \text{ g undissoziiertes NaCl}$$

in Summa 10,00 g.

c) Berechnung der „osmotischen Konzentration" einer Lösung aus mehreren Komponenten.

Die obigen Berechnungen unter a und b betrafen nur *einen* gelösten Elektrolyten und man kannte das von ihm auf ein bestimmtes Volum Wasser entfallende Gesamtgewicht. In der Medizin unterliegen aber meist solche Lösungen der Beurteilung, die *mehrere* Elektrolyte enthalten und daneben noch Nichtelektrolyte. So finden sich im *Serum* des Blutes von Elektrolyten in der Hauptsache *Natriumchlorid* und *Natriumkarbonat* vor, von Nichtelektrolyten in der Hauptsache *Eiweißsubstanzen*. Jede von diesen Substanzen übt einen gesonderten Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung aus.

Führt man an einer derartigen gemischten Flüssigkeit eine Gefrierpunktsbestimmung aus, so ergibt diese uns unmittelbar nur *summarisch* die sog. „*osmotische Konzentration*" der Flüssigkeit, d. h. die *Gesamtanzahl Grammolekeln*, die auf 1000 g Wasser darin vorhanden sind. Um diese zu finden, hat man nur die gefundene Depression $\triangle$ durch die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers 1,85° zu dividieren. Denn da 1,85° allgemein die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung ist, die *ein Mol* auf 1000 g Wasser enthält, so gibt der Quotient $\triangle/1,85$ ohne weiteres die gesuchte *Zahl* der Molen, die in der untersuchten Lösung auf 1 Liter Wasser kommen, *unabhängig von der chemischen Natur* dieser gelösten Molekeln.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0188-2 DFG

Ein Serum zeige z. B. die Gefrierpunktserniedrigung $\triangle = 0{,}527^0$. Dann sind in dem Serum enthalten auf 1000 g Wasser 0,527/1,85 = 0,285 Mol gelöste Substanz. Aber wieviel von diesen 0,285 Molen auf unzerlegtes NaCl bzw. CO_3Na_2 entfällt, wieviel ferner auf die Jonen dieser Salze oder auf die Eiweißsubstanzen kommt, das lehrt uns die Gefrierpunktserniedrigung nicht.

Zuweilen mag die Kenntnis dieser „osmotischen Konzentration" genügen, und man muß sich, besonders in der Medizin, häufig damit begnügen, da man weder die Menge der einzelnen, in Jonen sich spaltenden Elektrolyte kennt, noch die Menge der vorhandenen Nichtelektrolyte. Will man jedoch genaueren Einblick in die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten haben, so bedarf es noch chemisch-analytischer Ermittelungen der Masse der einzelnen Salze bzw. noch einer Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung zur Feststellung ihrer Jonenkonzentrationen. Die *Differenz* zwischen diesen *Teilwerten* und der aus der Gefrierpunktserniedrigung sich ableitenden *gesamten osmotischen Konzentration* ergibt dann die Molmenge der Nichtelektrolyte. Ein genaueres Eingehen auf das etwas komplizierte Versuchs- und Rechnungsverfahren verbietet sich an dieser Stelle; es genüge der Hinweis, daß in der Medizin zur Erörterung wichtiger Fragen aus dem Gebiet der Physiologie und Pathologie derartige Untersuchungen häufiger angestellt werden.

2. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

Allgemeines über optische Drehung und Polarisationsapparate.

Polarisiertes Licht. Vom gewöhnlichen Lichte nehmen wir an, daß in ihm die Schwingungen der Lichtätherteilchen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes erfolgen, in ebenen *Kurven* und in schnell nach allen Richtungen hin wechselnden Lagen. Durch gewisse Mittel gelingt es nun, diese Schwingungen gleichmäßig zu richten; sie erfolgen dann alle *geradlinig linear* und zugleich in *einer Ebene, die stets in derselben Lage verbleibt.* Einen so gerichteten Strahl nennt man einen linear „*polarisierten*". Die Ebene bestimmter Lage, in der alle Schwingungen im polarisierten Strahl stattfinden, heißt die *Schwingungsebene* oder die *Polarisationsebene* dieses Strahles.

Herstellung des polarisierten Lichtes. Ein linear polarisierter Lichtstrahl läßt sich auf verschiedene Art erzeugen, durch Spiegelung an ebenen Flächen, oder durch einfache Brechung, oder durch Doppelbrechung in Kristallen. Für praktische Zwecke kommt nur die Verwendung von Kristallen in Betracht und die gewöhnlichen Hilfsmittel zur Herstellung polarisierten Lichtes sind passend vorgerichtete *Kalkspatrhomboëder.* Man nennt diese *Polarisationsprismen* und bezeichnet sie meist, nach dem Erfinder des ersten derartigen Prismas, Nicol, als *Nicolsche Prismen* oder kurzweg als *Nicols.* (Näheres über die Konstruktion der Polarisationsprismen siehe in den Lehrbüchern der Physik.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0189-1 DFG

Optisches Drehungsvermögen. Manche Stoffe, besonders Kohlenstoffverbindungen, besitzen nun die Eigentümlichkeit, daß sie, wenn sie in flüssigem oder durch ein Lösungsmittel verflüssigtem Zustande von linear polarisiertem Lichte durchstrahlt werden, alsdann die Polarisationsebene dieses Lichtes um einen gewissen Winkel aus ihrer ursprünglichen Lage herausdrehen, manche nach der rechten, manche nach der linken Seite hin. Diese Eigenschaft bezeichnet man als *optische Aktivität*, oder als *Zirkularpolarisation*, oder als *optisches Drehungsvermögen*, und die Stoffe, denen sie zukommt, heißen *optisch aktive*.

Die Größe der Ablenkung des polarisierten Lichtes ist bei den verschiedenen optisch aktiven Substanzen unter sonst gleichen äußeren Umständen sehr verschieden. Für eine und dieselbe aktive Substanz aber hängt sie ab von der Anzahl der Molekeln, die vom polarisierten Lichte durchstrahlt wurden, d. h. von der Dicke der Flüssigkeitsschicht und weiter noch von der *Konzentration der Lösung*, also von deren Gehalt an aktiver Substanz in der Volumeneinheit.

Aus diesen Sätzen ergibt sich nun umgekehrt die Möglichkeit, den unbekannten Gehalt einer Lösung an aktiver Substanz zu ermitteln durch Messung der von dieser Lösung hervorgerufenen Ablenkung der Polarisationsebene (*Polarimetrische Analyse*).

Solche Messungen werden in der Chemie sehr häufig ausgeführt; für medizinische Zwecke beispielsweise zur Bestimmung des Harnzuckers, Eiweißes, Glykogens usw. Man benutzt hierzu besondere Apparate, die *Polarisationsapparate*.

Polarisationsapparate.

Der Hauptteil aller Polarisationsinstrumente sind zwei einander gegenübergestellte Nicols; der eine, der Lampe zunächst stehende, das polarisierte Licht *erzeugende* ist der *Polarisator* N_1 (Fig. 2), der

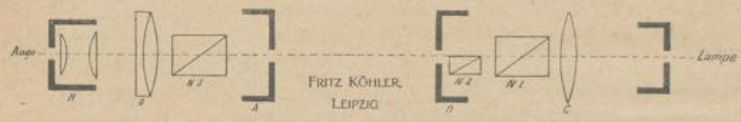

Fig. 2.

andere der *Analysator* N_2. Steht der kristallographische „*Hauptschnitt*" — die Richtung, in welche die kristallographische Hauptachse des Kristalls hineinfällt — des Analysators parallel zum Hauptschnitt des Polarisators, so geht alles vom Polarisator kommende polarisierte Licht ganz unabsorbiert durch den Analysator hindurch: das Gesichtsfeld erscheint im Auge *hell*, und zwar im Maximum der Helligkeit. Dreht man den Analysator um 90° um seine Längsachse, stehen also die Hauptschnitte *senkrecht* zueinander, sind demnach, wie man zu sagen pflegt, die Prismen *gekreuzt*, so wird hingegen vom Analysator gar kein Licht durchgelassen, das Gesichtsfeld ist *dunkel*; in Mittelstellungen des Analysators beobachtet man mittlere Helligkeiten. Dies *Maximum der Dunkelheit* ist der *Nullpunkt* des Apparats. Über die Bedeutung von Prisma N_2 s. S. 180.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0190-6 DFG

Wird nun eine aktive Substanz zwischen die gekreuzten Prismen eingeschaltet, so dreht diese die Polarisationsebene des vom Polarisator kommenden Lichtes. Es erfolgt eine Aufhellung des vorher dunkeln Gesichtsfeldes, und man muß jetzt den Analysator um einen gewissen Betrag, sei es nach rechts, sei es nach links, drehen, um das alte Maximum der Dunkelheit, die Nullage, wieder hervorzubringen. *Dieser Winkel der Drehung des Analysators ist aber gleichzeitig der Winkel, um den die aktive Substanz die Ebene des polarisierten Lichtes gedreht hatte.*

Halbschattenprinzip. Da die genaue Einstellung auf das Maximum der Dunkelheit für das Auge immerhin schwierig ist, hat man Hilfsmittel gesucht und auch gefunden, diese Einstellung zu erleichtern. Von diesen Hilfsmitteln hat sich die Anwendung des sogenannten „*Halbschattenprinzips*" am meisten bewährt.

Zerlegt man das Gesichtsfeld des Apparates durch eine vertikale Trennungslinie in zwei Hälften und sorgt weiter dafür, daß in beiden Hälften des Gesichtsfeldes die Schwingungsebenen des aus dem Polarisator austretenden Lichtes um einen kleinen Winkel ε *gegeneinander geneigt sind* (Fig. 3, I—III, ol und or, wo o die Spitze des Winkels bedeutet), so beobachtet man mit dieser Anordnung folgende Erscheinungen.

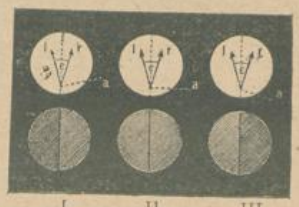

Fig. 3.

Bei gekreuzten Nicols, wo der Analysatorhauptschnitt ao senkrecht zur Mittellinie des Winkels ε (Fig. 3, II) steht, tritt jetzt natürlich *keine völlige Verdunkelung* mehr ein. Beide Gesichtsfeldhälften werden vielmehr nur zum *größten Teile* verdunkelt. Diese mäßige Verdunkelung, diese „*Beschattung*", ist in beiden Hälften die gleiche, denn ol und or machen ja mit oa bzw. deren Verlängerung einen gleichen Winkel. Dieser Punkt der *gleichmäßigen Beschattung* ist der *Nullpunkt*, der jetzt an Stelle des früheren *Dunkelheitsmaximums* getreten ist.

Diese Nullage läßt sich *sehr leicht einstellen*, denn sobald der Analysator von der Lage oa in II nur wenig abweicht, so treten auffällige *Kontrasterscheinungen* im Gesichtsfelde auf. Wird er um einen kleinen Winkel nach links gedreht (Fig. 3, I), so gelangt sein Hauptschnitt in senkrechte Stellung zu ol: das ganze, die linke Gesichtsfeldhälfte füllende polarisierte Licht wird ausgelöscht, die linke Seite erscheint dunkel, die rechte aber aufgehellt. Bei einer kleinen Drehung des Analysators nach rechts vollzieht sich die gleiche Erscheinung, nur umgekehrt (Fig. 3, III). Zwischen diesen beiden, gerade durch den Kontrast der Felder leicht auffindbaren Stellungen des Analysators, liegt die gesuchte Mittelstellung II.

Halbschattenapparate. Die oben aufgestellte Grundforderung des Halbschattenprinzips, daß im Gesichtsfelde zwei um einen kleinen Winkel gegeneinander geneigte Schwingungsebenen des polarisierten Lichtes vorhanden sein müssen, ist konstruktiv auf mannigfache Art verwirklichbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0191-2
DFG

Die einfachste Vorrichtung hierzu ist ein Cornusches Prisma, das man an Stelle des *Polarisators* setzt. Ein solches Prisma ist ein gewöhnlicher Nicol, der der Längsachse nach mitten durchschnitten wird. Jede der beiden Schnittflächen schleift man keilförmig um einen Winkel von $2^1/_2{}^0$ ab und kittet sie in alter Stellung wieder zusammen. Dann sind in beiden Hälften des Prismas die Hauptschnittebenen und damit auch die Polarisationsebenen des Lichts um einen Winkel von $2 \times 2^1/_2 = 5^0$ geneigt und dieser Winkel ist eben der Halbschattenwinkel. Das Cornusche Prisma ist leicht herstellbar und wird häufig bei billigeren Apparaten verwendet. Es hat den Nachteil, daß der Halbschattenwinkel seiner Größe nach unveränderlich ist (s. unten).

In einem anderen, dem Laurentschen Apparat, kommt der Halbschattenwinkel durch eine *optische Vorrichtung* zustande, und zwar durch eine unmittelbar hinter dem Polarisator eingeschobene, das Gesichtsfeld *halb deckende* Quarzplatte von bestimmter Dicke, die Laurentsche Platte. Beim Laurentschen Apparat können leicht konstruktive Fehler vorkommen; er wird in neuerer Zeit seltener angewendet.

Am vollkommensten ist das Halbschattenprinzip realisiert in dem zu wissenschaftlichen Zwecken augenblicklich ausschließlich angewendeten

Lippichschen Halbschattenapparat.

In diesem Apparat (Gesamtabbildung Fig. 4) ist hinter das große Polarisationsprisma N_1 (Fig. 2) noch ein kleines Polarisationsprisma, das „Halbprisma" N_2 gestellt. Dreht man das große Prisma N_1 gegen das kleine, das Gesichtsfeld gerade zur Hälfte deckende Prisma N_2 um einen kleinen Winkel um die Längsachse des Apparates, so hat man durch diese Drehung gleichzeitig die Schwingungsebenen des Lichtes in beiden Gesichtsfeldhälften um diesen Winkel, den *Halbschattenwinkel*, gegeneinander geneigt. Man erhält also bei diesem Apparat den „Halbschattenwinkel" durch einen einfachen *mechanischen* Vorgang, die Drehung des großen Prismas.

Das große Prisma ist seinerseits fest mit einem an einer Skala gleitenden Hebel h (Fig. 4) verbunden, der Halbschattenwinkel ist dadurch *beliebig veränderlich* und seine Größe *in Graden ablesbar*. Bei klaren Flüssigkeiten wählt man ihn zu 5—6°, denn je kleiner er gewählt wird, desto genauer und übereinstimmender werden die Ablesungen. Da aber, je kleiner der Halbschattenwinkel ist, gleichzeitig auch das Gesichtsfeld in der Nullage sich immer mehr verdunkelt, so muß man bei gefärbten oder schwach trüben Flüssigkeiten notgedrungen öfters bis zu 10° gehen.

Bestimmung des Ablenkungswinkels einer aktiven Lösung im Lippichschen Halbschattenapparat.

1. Man bringt vor den Apparat eine helleuchtende Natriumflamme, d. h. eine kräftige Bunsenflamme (am besten Teclubrenner), in der, in einem Platinnetz oder einem Platinring,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0192-8 DFG

vorher scharf getrocknetes oder gelinde geglühtes Kochsalz zur Verdampfung gebracht wird.

Die Entfernung der Flamme vom Apparate beträgt durchschnittlich zwei Dezimeter; man blendet die Flamme durch ein Blech ab, das einen kreisrunden, mit der Apparatenöffnung in genau gleicher Höhe sich befindenden Ausschnitt trägt. Zur Reinigung des Na-Lichts von beigemengten blauen Strahlen setzt man vor die Flamme ein Lichtfilter mit 6%iger Kaliumdichromatlösung; bei dem Apparat (Fig. 4) findet sich hierzu bei S eine Flüssigkeitsröhre eingeschraubt.

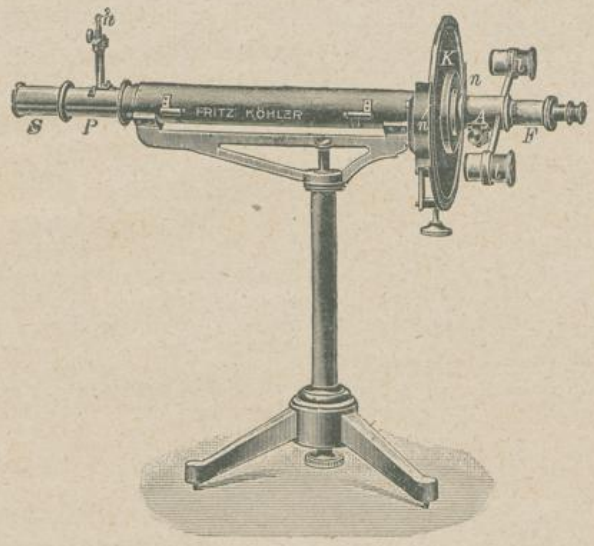

Fig. 4.

2. Man zieht das Fernrohr F aus, bis die Trennungslinie der Gesichtsfeldhälfte (die Vorderkante des Halbprismas) scharf wahrnehmbar ist. Dann bewegt man den Kreis durch Drehen des Triebknopfs bis zum Eintritt einer *völlig gleichmäßigen Beschattung* der beiden Gesichtsfeldhälften. Man liest den Stand der Kreisscheibe an den Nonien n ab und wiederholt die Einstellung 5—6 mal. *Das Mittel der Ablesungen ist der Nullpunkt.*

Die Einzelablesungen werden bei einiger Übung von diesem Mittel um nicht mehr als 0,02° bis 0,03° abweichen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0193-4

3. Man füllt die Flüssigkeit in eine Polarisationsröhre von genau bekannter Länge (meist benutzt man solche von genau zwei Dezimeter Länge) so ein, daß keine Luftblasen in der Röhre verbleiben.

   Das Anziehen der Verschlußschrauben der Röhre soll nur gelinde erfolgen. Preßt man die Verschlußplättchen zu stark an, so entsteht leicht Doppelbrechung im Glase; hierdurch sind Fehler in der Ablenkung bis zu 0,05° möglich.

4. Man bringt die gefüllte Röhre zwischen die Prismen des Apparats, verschiebt das Fernrohr, bis der Trennungsstrich im Gesichtsfeld wieder scharf auftritt und *sucht dann von neuem in 5—6 Einstellungen die Lage der gleichmäßigen Beschattung* auf. Aus diesen Ablesungen bildet man wiederum das Mittel.

5. Die Differenz der Mittel beider Ablesungsreihen ist der Drehungswinkel α der Flüssigkeit. Mußte man zur Erreichung der zweiten Nullage den Kreis von der ersten Nullage aus nach *rechts* drehen, so erhält die gefundene Zahl das *positive* Vorzeichen (Rechtsdrehung, + aktiv), wenn nach *links*, das *negative* (Linksdrehung, — aktiv).

Zwischen Nullpunkts- und Ablenkungsbestimmung darf an der Stellung des Halbschattenhebels h nicht das geringste geändert werden, denn jede Drehung des Hebels ändert den Nullpunkt. Muß man daher im Laufe der Beobachtung wegen Unklarheit der Flüssigkeit usf. den Halbschattenwinkel größer wählen, so ist zunächst eine neue Nullpunktsbestimmung auszuführen.

Zahlenbeispiel.

Rohrzuckerlösung.

Bestimmung des Drehungswinkels im 2-dm-Rohr bei Natriumlicht. Temperatur 18,5°.

Nullage der Kreisscheibe

a) ohne Einschaltung der Lösung	b) nach Einschaltung der Lösung
177,65	+ 191,08
—,65	—,09
—,66	—,04
—,67	—,09
—,65	—,04
—,66	—,10
—,68	—,08
—,66	—,07
Mittel für den *Nullpunkt*	*Mittel* für die *Ablenkung*
177,660	191,074

Gefunden $\alpha = 191{,}074 - 177{,}660 = +13{,}41^0$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0194-9 DFG

Spezifische Drehung der aktiven Substanzen.

Die Größe des durch eine gelöste aktive Substanz hervorgebrachten Drehungswinkels wechselt nun

1. *mit der Dicke der durchstrahlten Schicht*, d. h. mit der Länge der angewendeten Polarisationsröhre. Der Ablenkungswinkel ist *direkt proportional* der Schichtendicke (Biots Satz).

   Um sich für Vergleichungen von dieser Variable unabhängig zu machen, bezieht man nach Biots Vorschlag alle polarimetrischen Messungen an Flüssigkeiten auf die *einheitliche Röhrenlänge von einem Dezimeter.*

2. *mit dem Gehalt der Lösung an aktiver Substanz in der Volumeneinheit, d. h. mit der Konzentration.*

   Zum Vergleich der verschiedenen aktiven Körper sind deren Drehungswinkel also auf *gleiche Konzentration* zu beziehen. Als *Einheitskonzentration* hat man nun nicht etwa 1 g in 1000 cc, oder 1 g in 100 cc, sondern nach dem Vorschlage Biots *1 g der aktiven Substanz in 1 cc Lösung* gewählt.

Hat man daher an einer Lösung in einem Rohr von 1 dm Länge den Drehungswinkel α gefunden und es sind in *einem* cc dieser Lösung nicht 1 g aktive Substanz, sondern P g gelöst, so wäre der auf Einheit der Schicht (1) und Einheit der Konzentration (2) umgerechnete Drehungswinkel, den man stets mit $[\alpha]$ bezeichnet,

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{1 \cdot P}. \qquad (1)$$

Dieser reduzierte Winkel $[\alpha]$ stellt für jeden aktiven Körper, unter gewissen Voraussetzungen (s. unten), eine charakteristische Konstante dar, gerade wie dessen Brechungsvermögen, dessen spezifisches Gewicht usf., und man bezeichnet ihn als das

spezifische Drehungsvermögen

dieses aktiven Körpers.

Bei der Gehaltsbestimmung einer Lösung ist es nun praktisch üblich, deren Gehalt in Grammen *nicht für 1 cc*, sondern *für 100 cc Lösung* anzugeben. Dieser Zahlenwert für die Konzentration, c, ist natürlich hundertmal größer als der wie oben für P definierte. Es ist also

$$c = 100\,P \quad \text{oder} \quad P = {}^1/_{100}\,c.$$

Setzt man diesen Wert für P in (1) ein, so kommt

$$[\alpha] = \frac{\mathbf{100}\,\alpha}{\mathbf{1 \cdot c}}. \qquad (2)$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0195-5 DFG

Dies ist die gewöhnlich angewendete Formel für die Berechnung des „spezifischen Drehungsvermögens" eines aktiven Körpers, wenn im Versuche dessen Lösung in 100 cc Flüssigkeit c g aktive Substanz enthielt und der Ablenkungswinkel unter Verwendung einer Röhre von l dm Länge sich zu α^0 gefunden hatte.

Zahlenbeispiel.

Spezifisches Drehungsvermögen der Raffinose.

a) *Konzentration.*

1,0291 g Raffinose wurden bei 20° zu 30 cc gelöst.

In 100 cc Lösung sind also enthalten

$$c = \frac{1{,}0291 \cdot 100}{30} = \mathbf{3{,}430\ g.}$$

b) *Drehungswinkel.*

Rohrlänge 2 dm. Na-Flamme.. $t = 20^0$.

Stand der Kreisscheibe ohne Röhre	mit gefüllter Röhre	
359,45	6,61	
359,46	6,63	
359,45	6,60	
359,46	6,61	$\alpha = 366{,}16 - 359{,}455 = +7{,}16^0$
359,45	6,62	
359,47	6,63	
Mittel 359,455	6,616	

c) *Spezifische Drehung,* berechnet nach Gl. (2).

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot 7{,}16}{2 \cdot 3{,}430} = + \mathbf{104{,}38.}$$

Verwendung der Konstante des spezifischen Drehungsvermögens zur Gehaltsbestimmung einer Lösung.

Kennt man diese spezifische Drehung eines einheitlichen chemischen Körpers ein für allemal, so kann man mit Hilfe dieser bekannten Konstante umgekehrt den *unbekannten Gehalt jeder Lösung dieses Körpers ermitteln,* wenn man nur den Drehungswinkel der Lösung bestimmt.

Zur Berechnung hat man einfach die Berechnungsformel der spezifischen Drehung

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c}$$

nach c aufzulösen. (3)

$$c = \frac{100\,\alpha}{l \cdot [\alpha]}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0196-1 DFG

Zahlenbeispiele.

a) Ermittelung der Konzentration einer Rohrzuckerlösung.

Oben (S. 182) hatte sich für eine Rohrzuckerlösung gefunden

$$\alpha = +13{,}41^0 \text{ bei Rohrlänge } l = 2.$$

Nach vielfachen Beobachtungen hat die spezifische Drehung des Rohrzuckers bei Natriumlicht den Wert

$$[\alpha] = +66{,}5.$$

Daraus ergibt sich nach Gl. (3) als Konzentration c (Gehalt in 100 cc) der betreffenden Rohrzuckerlösung

$$c = \frac{100 \cdot 13{,}41}{2 \cdot 66{,}5} = \mathbf{10{,}08\ g.}$$

(In Wirklichkeit war die Lösung hergestellt durch Auflösen von 10,102 g reinem Rohrzucker zu 100 cc. Es sei dies angeführt, um die bei solchen Bestimmungen erreichbare Genauigkeit zu zeigen.)

b) Ermittelung des Gehalts eines Harns an Harnzucker (Glukose).

Versuch. Zur Klärung und Entfärbung wurden 50 cc des zu untersuchenden Harns mit 5 cc einer 25%igen Lösung von neutralem Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb$ versetzt und *klar* filtriert.

Diese Flüssigkeit zeigte dann bei Na-Licht und im 2-dm-Rohr eine Ablenkung von $+2{,}34^0$.

Berechnung. Die spezifische Drehung der Glukose beträgt bei Na-Licht

$$[\alpha] = +52{,}6.$$

Der Glukosegehalt c der untersuchten Flüssigkeit in 100 cc beträgt also nach Gl. (3)

$$c = \frac{100 \cdot 2{,}34}{2 \cdot 52{,}6} = 2{,}233\ g.$$

Der ursprüngliche Harn enthält demnach, da er zur Drehungsbestimmung um $^1/_{10}$ verdünnt wurde,

$$2{,}223 \cdot 1{,}1 = \mathbf{2{,}45\ g\ Harnzucker\ in\ 100\ cc.}$$

Bemerkung. Diese Berechnung fußt selbstverständlich auf der Voraussetzung, daß im Harn außer der Glukose keine anderen drehenden Körper vorhanden sind. Ganz streng trifft diese Voraussetzung nicht immer zu; unter Umständen treten noch andere aktive Körper in ihm auf, so Fruchtzucker, Pentosen, gepaarte Glukuronsäuren, letztere nach dem Einnehmen gewisser Medikamente wie Kampfer, Chloral, Butylchloral usf. Aber diese Körper sind erfahrungsgemäß in den allermeisten Fällen in so geringer Menge darin enthalten, daß ihre Anwesenheit praktisch ohne nennenswerten Einfluß auf die Drehung ist.

Eiweiß, welches links dreht, also den Harn zuckerärmer erscheinen ließe als er ist, kann leicht nachgewiesen und vor der Polarisation durch Erhitzen des Harns mit einigen Tropfen Essigsäure ausgefällt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0197-7 DFG

Die obige *Biotsche Konstante*, die *spezifische Drehung* [α], ist, was wohl zu beachten, nicht unter allen Umständen völlig konstant. Ihr Wert wird beeinflußt

1. von der **Wellenlänge des Lichts.** Für polarimetrische Messungen ist daher stets *monochromatisches Licht* ganz bestimmter Wellenlänge zu verwenden. In der nötigen Intensität findet man solches Licht am bequemsten im *Natriumlicht*, das die Wellenlänge der Fraunhoferschen Linie D besitzt. In der Praxis wendet man daher fast ausschließlich dieses an.

2. von der **Temperatur.** Die Beeinflussung der Drehung durch Temperaturschwankungen ist bei einzelnen Körpern, so bei Rohrzucker und Glukose, nur minimal. *Drehungsbestimmungen an Rohrzucker oder Glukose können daher bei mittleren Temperaturen ohne besondere Temperaturregulierung vorgenommen werden.*

   Bei anderen Körpern, wie bei Invertzucker usf., ist der Temperatureinfluß bedeutend. Bei solchen hat man während der Messung die Temperatur durch Anwendung einer Wasserbadröhre genau konstant zu erhalten.

   Um Zweifeln vorzubeugen, versieht man stets alle Zahlenangaben über spezifische Drehung mit entsprechender Indizierung, z. B. (S. 184).

$$\text{Raffinose } [\alpha]_D^{20^0} = +\,104{,}38$$

3. ist die spezifische Drehung noch abhängig von der *Art des Lösungsmittels* (Wasser, Alkohol usf.) und auch, in gewissen Grenzen, von der *Konzentration* oder, anders ausgedrückt, der *Verdünnung* der untersuchten Lösung.

   Die Drehung des Rohrzuckers und der Glukose, dieser wichtigen, wohl am häufigsten polarimetrisch zu bestimmenden Körper, in wässerigen Lösungen ändert sich allerdings mit der Verdünnung günstigerweise um ebenso geringe Beträge wie mit der Temperatur (s. oben).

   Bei *Rohrzucker und Glukose* ist also die spezifische Drehung für *alle Verdünnungen* und *alle mittleren Temperaturen praktisch eine Konstante*:

$$\textbf{Rohrzucker } [\alpha]_D^{t\,mittel} = +66{,}5 \qquad \textbf{Glukose } [\alpha]_D^{t\,mittel} = +52{,}6.$$

Saccharimeter.

In der Zuckertechnik und auch zuweilen bei medizinischen Untersuchungen verwendet man Polarisationsinstrumente anderer Konstruktion als die beschriebenen, die sogenannten *Saccharimeter*.

Äußerlich geben diese Saccharimeter sich dadurch zu erkennen, daß bei ihnen zur Drehungsbestimmung *nicht eine Kreisbewegung des Analysators* ausgeführt wird, daß man vielmehr an

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0198-2 DFG

einer vor dem Analysator angebrachten *ebenen Skala horizontale Verschiebungen* vornimmt.

Ihre Skala ist nicht in Kreisgrade, sondern in *empirische* Grade eingeteilt. Ein Skalenteil der in Deutschland gebräuchlichen Ventzke-Soleilschen Saccharimeter entspricht (bei weißem Licht, gewöhnlichem Lampenlicht, siehe unten) 0,3468 Kreisgraden der anderen Polarisationsapparate, der „*Kreisapparate*" (bei Natriumlicht). Näheres über Prinzip und Bau der Saccharimeter in den größeren Lehrbüchern der Physik.

Die Saccharimeter besitzen neben großer Genauigkeit noch den *Vorteil*, daß man mit ihnen bei gewöhnlichem Lampenlicht arbeiten kann. Die immerhin unbequeme Anwendung von monochromatischem Licht fällt also weg.

Ein großer *Nachteil* dieser Instrumente ist aber, daß sie infolge ihrer Konstruktion *strenggenommen nur für Rohrzuckerbestimmungen* brauchbar sind, allenfalls noch für einige dem Rohrzucker in seinen optischen Eigenschaften nahestehende Zuckerarten, wie Glukose, Milchzucker usf. *Die sehr zahlreichen aktiven Substanzen anderer Art lassen sich mit ihnen nicht untersuchen.*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21246-p0199-1 DFG