

Halbnormal, weingeistige Kalilauge 28,08 g KOH in 1 Liter Wein-  
geist enthaltend.

Normalsalzsäure . . . . 36,46 g HCl im Liter enthaltend

Halbnormalsalzsäure . . . 18,23 g " " " "

Zehntel-Normalisalzäure . . 3,646 g " " " "

Hundertel-Normalisalzäure 0,3646 g " " " "

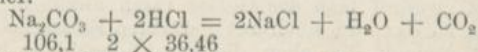
Als Indikatoren dienen hauptsächlich Phenolphthaleinlösung, Cochenilletinktur, Lackmustinktur, Jodeosin, Rosolsäure und Hämatoxylin. Ausser diesen sind noch zahlreiche Pflanzenfarbstoffe, sowie auch solche aus der Klasse der Teerfarbstoffe empfohlen worden; sie besitzen aber vor den genannten Substanzen keine wesentlichen Vorzüge.

Die Normal-Salzsäure soll, wie schon oben erwähnt, im Liter das Molekulargewicht des einwertigen Chlorwasserstoffs in Grammen (36,46 g) enthalten und wäre demgemäss am einfachsten zu erhalten, indem man von der officinellen 25proz. Chlorwasserstoffsäure die berechnete Menge, also 145,84 g, genau abwägt und mit destilliertem Wasser zum Liter verdünnt. Da aber der wahre Chlorwasserstoffgehalt um Bruchteile von Prozenten zu gross oder zu klein sein kann, und sich 145,84 g nur sehr schwer mit der hierfür erforderlichen Genauigkeit abwägen lassen, so stellt man sich besser zunächst eine Säuremischung von annähernd richtigem, aber absichtlich etwas zu starkem Gehalt dar und prüft diese auf ihren wahren Gehalt durch einen oder mehrere Versuche gegen eine genau gewogene Menge einer notorisch reinen Urtitersubstanz. Man hat hierin eine ziemliche Auswahl und kann entweder von chemisch reinem Natriumkarbonat oder von dem noch leichter in einem Zustande von absoluter Reinheit darstellbaren Calciumkarbonat ausgehen und die Normal-Säure darnach einstellen. Oder man stellt zuerst die Normal-Alkalilauge auf Grund mehrerer Titer gegen chemisch reine Oxalsäure oder Kaliumtetraoxalat genau ein und macht ihr die Normal-Säure gleichwertig.

### Einstellung der Normal-Salzsäure mit Natriumkarbonat.

Das hierzu verwendbare Natriumkarbonat muss vollkommen rein und gänzlich wasserfrei sein; es wird am besten kurz vor dem Versuch durch einstündiges Erhitzen auf 300° (event. bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet) aus chem. reinem Natriumbikarbonat dargestellt und — im Exsiccator erkaltet — in ein Wägegläschen gebracht. Aus diesem entnimmt man durch Rücktarieren des gefüllten Röhrchens etwa 2 g, löst dieselben in einer Porzellanschale in etwa 50 ccm heissem dest. Wasser und titriert in die auf einer kleinen Flamme oder auf dem Wasserbade heiss erhaltene und mit *Tinct. Coccionellae* gefärbte Flüssigkeit so lange von der einzustellenden Salzsäure\*) zu, bis ein Tropfen derselben einen Farbumschlag in Gelbrot bewirkt.

Hatte man z. B. 2,105 Natriumkarbonat in Arbeit genommen und 35 ccm der Säure verbraucht, so berechnet sich der wahre Gehalt derselben nach der Formel:



$$106,1 \quad 2 \times 36,46$$

$$106,1 : 72,92 = 2,105 : x = 1,4467 \text{ g.}$$

Diese Zahl geteilt durch 35, giebt den Gehalt der Säure in 1 ccm an.

\*) Durch Verdünnen von 150 g 25proz. Salzsäure zum Liter erhalten.

Wenn man sich durch einen zweiten, in ganz gleicher Weise mit einer neu abgewogenen Menge Natriumkarbonat (z. B. 2,5 oder 3 g) ausgeführten Versuch von der Richtigkeit seiner Arbeit und Ausrechnung überzeugt hat, was der Fall ist, wenn die in beiden Versuchen gefundenen Werte erst in der vierten Dezimalstelle kleine Abweichungen zeigen, so zieht man aus den beiden Werten das arithmetische Mittel und nimmt dasselbe als den wahren Gehalt an. Dies Mittel betrage z. B. für 1 ccm = 0,041418 g HCl.

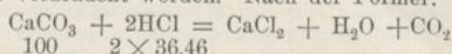
Nun misst man seinen Restvorrat an Säure genau ab; derselbe betrage beispielsweise noch 910 ccm — dann sind in dieser Raummenge  $910 \times 0,041418$  g oder 37,698 g Chlorwasserstoff enthalten. Da jeder ccm der richtigen Normal-Salzsäure 0,03646 g HCl enthalten muss, so genügen die 910 ccm zu  $\frac{37,698}{0,03646} = 10339$  ccm, man darf also noch 10339—910 = 123,9 ccm Wasser zusetzen. Will man nicht mehr als gerade 1 Liter Flüssigkeit erhalten, so kann man auch berechnen, wieviel man von der geprüften Säure für 1 Liter richtiger Normal-Säure zu nehmen hat, vorausgesetzt, dass der Restvorrat überhaupt noch hierzu ausreicht. Die Rechnung würde dann so lauten: 1 Liter Normalsalzsäure erfordert 36,46 g HCl, diese sind in  $\frac{36,46}{0,041418} = 880,3$  ccm obiger Säure enthalten, man wird also  $1000 - 880,3 = 119,7$  ccm Wasser in einen Literkolben messen und mit der untersuchten Säure bis zur Marke auffüllen.

Die erstere Art der Rechnung ist übrigens die empfehlenswertere, da häufig die Flüssigkeits-Raummenge nicht mehr zur Herstellung eines ganzen Liters ausreicht.

Wählt man Calciumkarbonat als Urtitersubstanz, so empfiehlt es sich, wenn auch nur zum Zwecke der Einstellung der Salzsäure, eine Ammoniakflüssigkeit von ungefähr dem halben Sättigungsvermögen der Salzsäure, also ein Halbnormal-Ammoniak herzustellen, was man durch Verdünnen von 85 ccm der officinellen 10proz. Ammoniakflüssigkeit zum Liter erreicht. Will man dieses Halbnormal-Ammon nicht für spätere Zwecke vorrätig halten, sondern nur zur einmaligen Einstellung benutzen, so genügt natürlich auch schon die Hälfte oder der vierte Teil dieser Menge.

Man pipettiert 50 ccm von diesem Halbnormal-Ammon in ein Becherglas, färbt mit Lackmus und titriert mit der annähernd richtigen Salzsäure, die auf den wahren Gehalt geprüft werden soll, dazu, bis die blaue Farbe in Rot umspringt, was bei Zusatz von einem Tropfen deutlich wahrnehmbar sein muss. Hat man so das Neutralisationsverhältnis zwischen der alkalischen Ammoniakflüssigkeit und der Säure festgestellt und z. B. gefunden, dass zur Sättigung der 50 ccm Ammon 22 ccm Salzsäure verbraucht worden sind, so wägt man etwa 1 g chem. reines Calciumkarbonat in ein hohes Becherglas oder in eine geräumige, mit Uhrglas zu bedeckende Porzellanschale, lässt aus einer Bürette oder mit einer Messpipette 20 ccm der zu prüfenden Salzsäuremischung dazufliessen und erhitzt, nachdem man mit Lackmustinktur schwach gefärbt hat, bis das Kohlendioxyd vollständig fortgegangen ist, worauf man das Gefäß rasch abkühlt. Nach dem Erkalten fügt man zu der nun noch rot gefärbten Flüssigkeit so lange von dem verdünnten Ammon, bis eben die kornblumenblaue Färbung da ist und notiert die dazu gebrauchten ccm. Da man den Gehalt dieses Ammons nicht genau kennt, vielmehr nur das Verhältnis desselben gegen die Säure festgestellt hat, so muss man die Zahl der zum Rücktitrieren verbrauchten ccm durch die Proportion  $50 : 22 = rt : x$  in der Salzsäure gleichwertige

ccm umrechnen und den so korrigierten Rücktiter von den zugesetzten 20 ccm der Säure abziehen. Hätte man z. B. zum Rücktitrieren 5,5 ccm verbraucht, so entspricht dieses einem Überschuss an unverbrauchter Salzsäure von  $50 : 22 = 5,5 : x = 2,42$  ccm. —  $20 - 2,42 = 17,58$  ccm Salzsäure sind mithin zur Sättigung von 1 g (d. h. der abgewogenen Menge) Calciumkarbonat verbraucht worden. Nach der Formel:



sind auf 50 Teile Calciumkarbonat 36,46 Teile Chlorwasserstoff erforderlich, die abgewogene Menge  $\text{CaCO}_3$  ist daher  $50 : 36,46 = 1,0 : x = 0,7292$  g. Chlorwasserstoff äquivalent. Diese Menge ist in den verbrauchten 17,58 ccm der Säure enthalten, der Gehalt eines ccm beträgt daher  $0,7292 : 17,58 = 0,04095$  g. Die Verdünnungsgleichung wird nun wie bei der Einstellung durch Natriumkarbonat ausgeführt.

Ist man einmal im Besitze einer richtig eingestellten Normal-Salzsäure, so bietet die Einstellung einer ihr genau gleichwertigen Normal-Kalilauge keine Schwierigkeiten mehr. Eine solche soll im Liter 1 Molekulargewicht = 56,16 g Kaliumhydroxyd enthalten; man stellt auch hier die Lösung wieder absichtlich etwas zu stark her und löst, weil auch das Kalihydrat in der Regel nicht frei von Feuchtigkeit zu erhalten ist, etwa 70 g *Kali causticum alcohole depuratum* in destilliertem Wasser und verdünnt zum Liter. Steht eine von Karbonat freie Ätzkalilauge zu Gebote, so kann man natürlich auch eine entsprechende Menge hiervon nehmen. Von der auf die eine oder andere Weise gewonnenen Laugenmischung pipettiert man 25 ccm in ein Becherglas, färbt mit Lackmus und titriert mit der richtig eingestellten Säure bis zum Farbenwechsel. Hat man z. B. hierzu 26,2 ccm verbraucht und sich durch einen wiederholten Titer von der Richtigkeit der Arbeit und Ablesung überzeugt, so stellt man die Raummengende des Restbestandes der Kalilauge fest und verdünnt, wenn man z. B. noch 950 ccm davon hat, in dem Verhältnis:  $25 : 26,2 = 950 : x = 995,6$ ; man darf also noch  $995,6 - 950 = 45,6$  ccm dest. Wasser zusetzen.

Findet man bei einem Versuch die zu prüfende Probelösung zu schwach, so lässt sich der erforderliche Substanzzusatz nur sehr schwierig und nicht absolut genau berechnen, weil ja mit dem Zusatz auch wieder eine, wenn auch meist nur kleine Raummengende-Zunahme verbunden ist. Es empfiehlt sich, in diesen Fällen den Zusatz grösser zu wählen, als er der Rechnung nach sein muss, und den Titer frisch zu suchen.

### Einstellung gegen Oxalsäure.

Es wäre nun noch zu erwähnen, wie man zu arbeiten hat, wenn man die chemisch reine Oxalsäure als Urtitersubstanz gewählt hat und also zuerst die alkalische Normal-Lösung richtig einstellt.

Die krystallisierte Oxalsäure lässt sich in hohem Grade chemischer Reinheit darstellen und ist in dieser Hinsicht als Urtitersubstanz geeignet, sie ist zweibasisch und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die sich bei 100° vollkommen austreiben lassen. Die lufttrockene Säure entspricht der Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und hat das Mol.-Gew. 126,06, also das Äquivalentgewicht 63,03; die bei 100° verwitterte Säure stellt das reine Säurehydrat dar und hat das Mol.-Gew. 90,02, also das Äquivalentgewicht 45,01. Ein Liter richtiger Normal-Oxalsäure muss 63,03 g krystallisierte Säure enthalten und der Index der richtigen Normal-Lauge für Oxalsäure beträgt pro ccm 0,06303, für die vom Krystallwasser befreite 0,04501 g. Das