

Maßbestimmung der Kohlensäure mit Lackmus; von Dr. R. Kersting.

Die Röthung des Lackmus durch freie Kohlensäure eignet sich zu weit schärferen Messungen, als man bisher angenommen hat. 100 CC. reines Wasser mit vier Tropfen Lackmustinctur blafsblau gefärbt, werden violett durch 0,2 CC. schwach perlendes kohlensaures Wasser, das ist ungefähr 0,4 Milligram. Kohlensäure oder $\frac{1}{100000}$ CO_2 .

Auch zur directen Maßbestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwassern ist Lackmus brauchbar, da es selbst in Lösungen, welche doppelt-kohlensaure Alkalien oder Erden enthalten, durch einen geringen Ueberschuß von CO_2 violett gefärbt wird. Um die Gröfse dieses Ueberschusses zu ermitteln, wurden zweierlei Versuche angestellt :

Erster Versuch. Ein Gramm doppelt-kohlensaures Natron (bei gewöhnlicher Temperatur unter CO_2 Gas getrocknet) wurde in eine violette Mischung von 100 CC. Wasser, vier Tropfen Lackmustinctur und 0,4 Milligram. CO_2 geschüttet. Die Lösung färbte sich zwar wieder blau, doch zeigte sie, neben einer alkalischen Lackmuslösung von gleicher Stärke, einen Stich ins Violette, der nach Zusatz von 2 Milligram. CO_2 stärker und von 4 Milligram. CO_2 ganz deutlich hervortrat. Ein Gramm doppelt-kohlensaures Natron enthält 0,523 Grm. CO_2 . Der zur deutlichen Färbung nöthige Säureüberschuß betrug also 0,4 bis 0,8 pC. der anwesenden Säure, oder $\frac{1}{100000}$ der ganzen gefärbten Flüssigkeit.

Zweiter Versuch. Zur Verwandlung von einfach-kohlensaurem Alkali in schwefelsaures Salz braucht man 1 Aequivalent SO_3 .

Die Hälfte dieser Säuremenge muß gerade ausreichen, um $\frac{1}{2}$ Aeq. schwefelsaures und $\frac{1}{2}$ Aeq. doppelt-kohlensaures

Salz, das ist : eine neutral reagirende Mischung zu bilden. Ein Ueberschufs von SO_3 macht CO_2 frei, und es fragt sich, wie grofs dieser Ueberschufs sein mufs, um in solchem Falle Lackmus violett zu färben. Nach Schwarz (Maßanalyse, 1850, S. 16 u. 17) braucht man $\frac{1}{4}$, d. i. 5 pC. Säureüberschufs. Nach meinen Versuchen stellt sich das Resultat weit günstiger. Eine Lösung von krystallisirtem einfach-kohlensaurem Natron in 20 Theilen Wasser wurde mit Lackmus blau gefärbt. Davon brauchten je 50 CC. nachstehende Mengen verdünnter Schwefelsäure, um zuerst violett und dann zwiebelroth zu werden.

(Die letztere Reaction ist weiter unten besprochen, bei der Bestimmung der gebundenen CO_2 in Mineralwassern.)

50 CC. Sodalösung wurden

	I.	II.	III.	VI.
violett durch	97 CC. Schwefelsäure	97,5	97,6	97,6
zwiebelroth durch	96,5 „	96	96,1	95,7
Summa	193,5	193,5	193,7	193,3.

Daraus ergibt sich, dafs zur Violettfärbung folgende Ueberschüsse über die Hälfte der ganzen Säuremenge erforderlich waren :

I.	II.	III.	IV.	
0,15 pC.	0,41	0,36	0,52	Mittel 0,36 pC.

Es wurden $97 + 50 = 147$ CC. Flüssigkeit durch 0,33 Milligrm. CO_2 , d. i. $\frac{1}{3000}$ CO_2 violett.

Wir sehen hieraus, dafs die Gegenwart von doppelt-kohlensauren Salzen die Lackmusreaction allerdings einigermaßen abstumpft, denn während bei reinem Wasser $\frac{1}{3000}$ CO_2 ausreicht, bedarf man bei Salzlösung von 1 pC. Gehalt $\frac{1}{3000}$ CO_2 zur Violettfärbung. Doch auch diese Schärfe ist für die Mehrzahl der Fälle ausreichend.

Bestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwasser. —

Die Mineralwasser enthalten neben freier Kohlensäure meist

doppelt-kohlensaure Salze; da letztere nicht auf Lackmus wirken, so wird zur Aufhebung der sauren Reaction für je 2 Aeq. CO_2 1 Aeq. Natron erforderlich sein. Und bei genauer Neutralisation wird die Menge einer zugesetzten Natronlösung also das Mafs für die freie CO_2 sein. Flüssigkeiten, die wenig CO_2 enthalten, kann man mit verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalte unmittelbar bestimmen. Anders ist es bei aufbrausenden Flüssigkeiten, wie die meisten Mineralwasser. Diesen setzt man eine bestimmte und überschüssige Menge concentrirter Aetznatronlösung auf einmal zu und neutralisirt dann mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. Wenn man aus anderen Versuchen weifs, wie viel SO_3 die obige Menge Natronlösung für sich braucht, so hat man in der Differenz der beiden Schwefelsäuremengen das Mafs für die freie CO_2 .

1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. CO_2 . Zur Ausführung der Arbeit hat man sich zunächst folgende drei Materialien zu verschaffen :

1. *Schwefelsäure* von 1 pC. Säuregehalt :

1 CC. derselben entspricht 10 Milligrm. SO_3 .

1 " " " 11 " CO_2 .

1 " " bei 0° u. 28 Zoll B. St. 5,55 CC. CO_2 Gas.

2. *Lackmustinctur*. Man bereitet sie frisch, indem man einige Dutzend rohe Stücke Lackmus in einem Schälchen mit gleichem Volum kaltem Wasser übergiefst und nach einem Tag filtrirt. Es ist bekannt, dafs ein Zusatz von $\frac{1}{16}$ Spiritus die Haltbarkeit dieser Tinctur für viele Monate fördert.

3. *Concentrirte Natronlauge* von bestimmtem Gehalt. Die käufliche Lauge enthält immer CO_2 ; diese ist für unseren Zweck nicht nur unschädlich, sondern sogar nützlich, denn da bei der Mineralwasserbestimmung immer kohlensaure Salze zugegen sind, so fällt der früher besprochene Fehler von

$\frac{1}{2}$ pC. weg, wenn die Probeflüssigkeit unter gleichen Umständen bestimmt wird.

Man setzt zu etwa 450 CC. reinem Wasser $1\frac{1}{2}$ CC. Lackmustinctur, bringt mit einer Pipette genau 5 CC. concentrirte Lauge hinzu, und füllt Wasser auf zu 500 CC. Von dieser Mischung bringt man mit der Pipette drei Proben von je 100 CC. in drei weisse Bechergläser von gleicher Glassorte, und versetzt die erste mit SO_3 bis zur deutlichen Violettfärbung. Diese Arbeit muß am Tage, bei guter Beleuchtung vorgenommen werden. Unterbreitung und angemessene Aufstellung von weissen Papierflächen unterstützen das Auge beträchtlich.

Die zweite Probe sättigt man mit größerer Genauigkeit; man gießt die Säure aus der Burette tropfenweise, bei stetem Umschwenken, so daß sich kein CO_2 Gas entwickeln kann; man wartet gegen Ende der Operation nach Zusatz jeder neuen Säuremenge 1 bis 2 Minuten, da die Farbänderung sich erst nach Verlauf dieser Zeit vollendet hat. Durch Vergleichung mit der noch alkalischen Probe läßt sich so der Uebergang aus Blau in Violett bis auf $\frac{1}{2}$ CC. Säure genau beobachten. Die zu den genauesten Proben verbrauchte Säuremenge berechnet man auf 5 CC. Lauge.

Auf die eben beschriebene Weise bestimmt man nun auch eine Mischung von Lauge mit Mineralwasser. Um beim Zusammengießen Verlust an kohlensaurem Gas zu vermeiden, bedient man sich an der Quelle genau desselben Apparats, wie bei der Kohlensäurebestimmung durch Wägung.

Befindet sich das Mineralwasser bereits in verkorkten Flaschen von 1 bis 2 Pfund Inhalt, so reicht es hin, dieselben eine Viertelstunde lang in ein Gefäß ($\frac{1}{2}$ bis 1 Cubikfuß) mit kaltem Wasser ($+ 4^\circ \text{R.}$ oder weniger) zu stellen. Wenn man dann, ohne zu schütteln, den Kork auszieht, so kann man die Lauge eingießen, ehe durch Moussiren ein Kohlen-

säureverlust entsteht. In den meisten Fällen werden 5 CC. Natronlauge für eine Flasche von 500 bis 600 CC. hinreichen.

Die Mischung, welche dann von ausgeschiedenen Erden meist trübe erscheint, gießt man in ein geräumiges Becherglas, welches schon vorher eine entsprechende Menge Lackmustinctur enthielt. (Auf jede 100 CC. Mischung vier Tropfen, oder $\frac{1}{3}$ CC. Tinctur.) Wenn die Mischung nicht alkalisch reagiren sollte, so setzt man noch 5 CC. Lauge zu. Ein Verlust von CO_2 ist dabei nicht zu fürchten, da das meiste Gas vom ersten Zusatz gebunden wurde.

Nun hebt man bei fortwährendem Umrühren drei oder mehrere Proben von je 100 CC. in die bereitstehenden Bechergläser, und neutralisirt nach Vorschrift. Wenn man das Volum des Mineralwassers durch nachträgliche Messung der Flasche bestimmt, so ergibt sich aus den gewonnenen Zahlen durch einfache Rechnung der Gehalt an freier Kohlensäure.

Z. B. Eine Flasche künstliches Selters (580 CC.) wurde bis $+ 4^\circ$ abgekühlt; im Augenblicke des Oeffnens wurden 10 CC. Natronlauge zugesetzt, dabei war keine Gasentwicklung zu bemerken. Die trübe Mischung wurde in ein Becherglas gegossen, welches schon vorher 2 CC. Lackmustinctur enthielt. Davon wurden drei Proben zu je 100 CC. mit SO_3 gesättigt. Mit der Violettfärbung löste sich zugleich der Niederschlag. Die Flüssigkeit erschien klar.

100 CC. Mischung brauchten 11,1 CC. SO_3 zur Violettfärbung, folglich 590 CC. = 65 CC. SO_3 . Von der Natronlauge brauchten 10 CC. für sich 184 CC. SO_3 .

In 580 CC. Selters war demnach so viel freie CO_2 enthalten, als $184 - 65 = 119$ CC. SO_3 entspricht, d. i. $119 \times 0,011 = 1,321$ Grm. freie CO_2 , oder $119 \times 5,55 = 660,4$ CC. Gas.

In 100 demnach 0,227 Gewichtstheile.

„ „ „ 113,5 Mafse Kohlensäuregas.

Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Mineralwasser.

— Diese läßt sich direct auf dem bekannten alkalimetrischen Wege mit titrirter Schwefelsäure ausführen.

1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Kohlensäure, welche als doppelt - kohlensaures Salz gebunden war. Es ist vielleicht nicht überflüssig, die Methode anzuführen, welche sich hierbei als die beste bewährte, nämlich das Einweichen von kleinen Blättchen Reagenzpapier. Gegen Ende der Sättigung wurde nach Zusatz jeder neuen Menge Säure ein Blättchen ganz neutrales blaues Lackmuspapier von 1 Quadratcentimeter Gröfse in die Mischung geworfen, dann nach einigen Secunden mittelst eines Glasstabes auf einen Porcellanteller gelegt, der durch das Wasserbad auf 100° erwärmt war. Der geringste Ueberschuß liefs das getrocknete Papier violett, und die Mischung rein zwiebelroth erscheinen.

Blaues Malvenpapier. — Wenn man das Erwärmen umgehen will, so kann man mit gleich genauem Erfolge statt Lackmus auch Malvenpapier brauchen. Dieses hat nämlich die Eigenschaft, von Kohlensäure gar nicht verändert, von einer Spur Schwefelsäure oder Salzsäure aber violett gefärbt zu werden. Man bereitet das Papier auf folgende Weise :

Frische oder getrocknete Blumenblätter der schwarzen Stockrose (*Malva arborea*) werden mit so viel Brennspiritus übergossen, daß sie gerade davon bedeckt sind, die Mischung zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen die violette Tinctur abgessen. In dieselbe taucht man Streifen von feinem Filtrirpapier, welche an der Luft mit blauer Farbe trocknen.
