

Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Hydrosulfit.

Von Dr. HANS ROTH, Konstanz.

(Eingeg. 12. März 1926.)

Bei dem zusammen mit Ing. G. Dürst ausgeführten Titrationsverfahren von Hydrosulfit in Küpen wurde die Titration mit Methylenblau und Titantrichlorid ausgeführt. Dieses Verfahren hat eine ganze Reihe von Schattenseiten, von denen, auch bei der von uns vereinfachten Methode¹⁾, besonders zwei hervorzuheben sind. Erstens die schwierige Aufbewahrung der Titantrichloridlösung unter Luftabschluß, denn es ist immer eine mißliche Sache, Verbindungen mit Gummischläuchen herzustellen, die einem Unter- oder Überdruck standhalten sollen, und zumal in technischen Laboratorien, in denen meistens nicht der Raum für solche Apparate zur Verfügung steht. Zweitens der ziemlich unsichere Farbumschlag, der noch dazu gegen Luftzutritt außerordentlich empfindlich ist, wobei auch in der verschlossenen Flasche in kurzer Zeit die bläuliche Farbe des Methylenblaus immer wieder kehrt.

Ich habe daher Versuche gemacht, mit Ferrisalze zu titrieren, die wohl besonders durch den Umstand, daß ich Salicylsäure gleichzeitig als Katalysator und Indicator verwende, zu sehr günstigen Resultaten geführt haben. Die Salicylsäure bildet bekanntlich als Phenol mit Ferrisalzen eine tief violettrote Färbung, die auch durch die Gegenwart von Natriumacetat und freier Essigsäure nicht verringert wird. Ich habe hierbei, um das Verfahren zu kontrollieren, nicht mit Küpen, sondern mit reinem Natriumhydrosulfit gearbeitet.

Zur Anwendung gelangte eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung von reinstem Ferriammoniumsulfat („Kahlbaum“.)

48,221 g des Alauns werden in 1 l dest. Wasser gelöst und am besten auf jodometrischem Wege eingestellt.

Zuerst wurden Versuche gemacht, die Hydrosulfitlösung direkt mit Eisen zu titrieren.

Eine genau abgewogene Menge Hydrosulfit (etwa 150 mg) wurde in ein Gemisch von 20 ccm Wasser (das zur Entlüftung mit 1–2 ccm Eisessig und einer Messerspitze Natriumbicarbonat versetzt war), 10 ccm Natriumacetatlösung (250 g Natriumacetat krist. auf 500 ccm Wasser) und etwa 0,1 g Salicylsäure rasch eingestreut und sofort mit der Eisenlösung titriert.

Die Resultate fielen merkwürdig niedrig aus; es wurden Ziffern von 81–82 % gefunden. Um zu kontrollieren, ob ein Analysenfehler vorliege, wurde das Rücktitrationsverfahren durchgeführt. Es war dabei sehr schwierig, eine geeignete Lösung für die Rücktitration des überschüssigen Ferrisalzes zu finden, und es wurde als beste, die sonst ihrer Unbeständigkeit halber gewiß abgelehnte, Lösung von Hydrosulfit in Natronlauge selbst verwendet.

Die Lösung wurde folgendermaßen hergestellt: 3 g Hydrosulfit wurden in eine Mischung von 5 ccm Natronlauge 40° Bé und 100 ccm Wasser rasch eingerührt und auf 250 ccm verdünnt. Die Lösung ließ sich aber ohne einen kleinen Kunstgriff, um die rasche Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern, nicht verwenden. Als sehr bequemes Mittel, die Haltbarkeit der Hydrosulfitlösungen zu erhöhen, wurde Petroläther verwendet. Die Lösung wurde in die Bürette eingefüllt und mit etwa 2 ccm Petroläther überschichtet. Um das Ablesen des Hydrosulfitmeniskus in der Bürette zu erleichtern, wurde der Petroläther mit Asphalt schwach bräunlich angefärbt.

Folgende Ziffern mögen diese Tatsache näher erläutern:

1. ohne Petroläther:

10 ccm Eisenlösung brauchten:

nach 0 Minuten	10,30 ccm Hydrosulfitlösung
„ 30 „	10,39 „ „
„ 60 „	10,46 „ „
„ 90 „	10,52 „ „

2. mit Petroläther:

10 ccm Eisenlösung brauchten:

nach 0 Minuten	8,64 ccm Hydrosulfitlösung
„ 30 „	8,65 „ „
„ 60 „	8,65 „ „
„ 90 „	8,65 „ „

Die Haltbarkeit ist also unter diesen Bedingungen so groß, daß eine Abnahme während der Versuchsdauer für die Hydrosulfitlösung nicht zu befürchten ist.

Die Titration wird nun folgendermaßen ausgeführt:

Einstellung der Hydrosulfitlösung: Zu 25 ccm Wasser, die sich in einem Erlenmeyerkolben befinden, gibt man zur Entlüftung 1–2 ccm Eisessig und eine Messerspitze Natriumbicarbonat. Darauf werden 10 ccm Natriumacetatlösung (250 g Na-acetat kristallisiert gelöst in 500 ccm Wasser) und etwa 0,1 g Salicylsäure zugefügt. Nachdem die Salicylsäure in Lösung gegangen ist, werden 10 ccm Eisenlösung und noch etwas Natriumbicarbonat zugegeben. Die Lösung ist tief dunkelrot gefärbt und wird sofort mit der Hydrosulfitlösung titriert. Die Farbe der Lösung wird allmählich heller und schlägt bei richtigem Arbeiten bei Rosatönung mit einem Tropfen Hydrosulfitlösung scharf in farblos um. Eine schwache Rosafärbung, hervorgerufen durch Oxydation durch den Luftsauerstoff, tritt erst nach längerem Stehen wieder auf. Die Titration wird bei Zimmertemperatur ausgeführt. Der Titer der Hydrosulfitlösung läßt sich durch zweimaliges Titrieren genau bestimmen.

Die eigentliche Bestimmung von Hydrosulfit wird nun ganz analog ausgeführt. Zu der oben bereiteten Mischung von 25 ccm Wasser (mit Bicarbonat und Eisessig entlüftet), 10 ccm Natriumacetatlösung und 0,1 g Salicylsäure, werden 20 ccm Eisenlösung gegeben, und aus einem Wägeröhrchen etwa 0,150–0,170 g Hydrosulfit (durch Differenzwägung genau ermittelt) eingestreut und mit der eingestellten Hydrosulfitlösung zurücktitriert.

Beispiel:

Einwage an Hydrosulfit = 0,1509 g

1 ccm der Hydrosulfitlösung für Rücktitration entsprachen 1,047 ccm Eisenlösung.

Angewandt wurden 20 ccm Eisenlösung genau $\frac{1}{10}$ normal. Zur Rücktitration wurden 4,62 ccm Hydrosulfitlösung = 4,84 ccm Eisenlösung verbraucht.

Von dem zu analysierenden Hydrosulfit wurden also

$$\begin{array}{r} 20,00 \\ - 4,84 \\ \hline \end{array}$$

= 15,16 ccm Eisen verbraucht.

Da 1 Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2 Mole Eisen zur Oxydation benötigt, so entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n Eisenlösung 8,706 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

15,16 ccm = 0,132 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ = 87,47 %.

Anschließend gebe ich noch einige Resultate von Versuchen, die zeigen, daß die Kohlensäureatmosphäre die Resultate günstig beeinflusst, dagegen das Arbeiten in einer geschlossenen Flasche keinen Vorteil gegenüber dem raschen Arbeiten im offenen Erlenmeyerkolben hat.

Ohne CO_2 = Atmosphäre im offenen Erlenmeyerkolben:

87,36 % Hydrosulfit
87,34 % „
87,00 % „

Mit CO_2 -Atmosphäre im offenen Erlenmeyerkolben:

87,46 % Hydrosulfit
87,48 % „
87,47 % „

In geschlossener Flasche mit CO_2 -Atmosphäre:

87,42 % Hydrosulfit
87,47 % „

Bei einem weiteren Versuch wurden vor der Rücktitration noch 3 g Thiosulfat zugegeben und etwa zwei Minuten gewartet. Es wurden 87,38 % gefunden.

¹⁾ Siehe „Melliands Textilberichte“ 1925, S. 837.

Dies zeigt also, daß Thiosulfat, das sich meistens in den technischen Präparaten besonders nach längerem Lagern immer vorfindet, keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt.

Die Resultate sind etwas niedriger als die, nach dem Verfahren mit Quecksilberchlorid von Boshardt und Grob²⁾ gefundenen, jedoch geben die Verfasser selbst an, daß die Werte leicht etwas zu hoch ausfallen. Vergleichende Versuche mit dem Verfahren von Knecht und Hibbert, welche Methylenblau verwenden, fielen merkwürdigerweise sehr verschieden aus. Die Resultate nach diesem Verfahren waren um mehrere Prozente niedriger. Es scheint, daß durch das Einstreuen von festem Hydrosulfit in die Methylenblaulösung durch die momentan starke Konzentration das Methylenblau weiter als bis zur Leukobase reduziert wird. Vergleichende Versuche, bei welchen das Hydrosulfit zuerst in Lauge gelöst war, ergaben dann auch nur noch Differenzen von 0,2–0,5%.

Die bisherigen Verfahren über Titration des Hydrosulfits mit Ferrisalz³⁾ lassen die Titration immer in mineralisierendem Medium erfolgen. Es treten dabei, gerade bei der Analyse von festem Hydrosulfit, leicht Schwierigkeiten dadurch auf, daß das Hydrosulfit unter Schwefelabscheidung zersetzt wird, wodurch das Resultat stark beeinflusst wird. Auch die Anwesenheit von Thiosulfat beeinträchtigt das Resultat, selbst wenn in der Kälte titriert wird, erheblich.

Ich habe nun noch Versuche gemacht, eine mit Formaldehyd stabilisierte Hydrosulfitlösung zu titrieren. Das Verfahren wird durch den Umstand, daß bei mindestens 50° titriert werden muß, etwas ungenau, da hierbei der Endpunkt nicht so scharf erhalten wird. Um die in diesem Falle rascher erfolgende Rückoxydation des Ferrosalzes zu verzögern, gibt man vor der Rücktitration etwas leicht siedenden Petroläther zu, wodurch die Luft durch den schwereren Petrolätherdampf aus dem Titrierkolben verdrängt wird. Man kann auf diese Weise noch leicht eine Genauigkeit von 0,5% erreichen.

Zusammenfassung.

Verfahren zur Titration von Hydrosulfit unter Verwendung einer genau $\frac{1}{10}$ n-Ferriammoniumsulfatlösung bei Gegenwart von Essigsäure, überschüssigem Natriumacetat und Salicylsäure als Indicator in einer Kohlensäureatmosphäre, die durch Bicarbonat erzeugt wird. Zur Verwendung kommt Überschuß des Ferrisalzes, der mit alkalischer Hydrosulfitlösung, das unter Petroläther aufbewahrt wird, schnell zurücktitriert wird. [A. 51.]

Neue Apparate.

Eine neue Skala*) zur direkten p_H -Ablesung.

Von Dr. A. Hock.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan.

(Eingeg. 24. April 1926.)

In den letzten Jahren hat die Reaktionsmessung in allen einschlägigen Gebieten, hauptsächlich im biologischen und biochemischen, so in ihrer Anwendung und Bedeutung gewonnen, daß ein modern eingerichteter Laboratoriumsbetrieb kaum

²⁾ Boshardt und Grob: Ch. Ztg. 37, 483 [1913].

³⁾ Mohr: Z. analyt. Ch. 12, 138 [1873]; König und Krauch: Z. analyt. Ch. 19, 259 [1880]; Bollenbach: Ch. Ztg. 32, 146 [1908].

*) Dieselbe kann von der Firma F. u. M. Lautenschläger, München, Lindwurmstr. 29/31, bezogen werden.

mehr ohne die entsprechenden Meßvorrichtungen auskommen wird. Die vielen Arbeiten und Veröffentlichungen in den einzelnen Fachzeitschriften geben davon genügend Kunde. Außer in rein wissenschaftlichen Instituten bekommt die Reaktionsmessung allmählich auch den gebührenden Platz in den industriellen, praktischen Betrieben eingeräumt und wird dort als wertvolles unentbehrliches Hilfsmittel benutzt. Bis vor kurzem hat es allerdings noch an einfachen, brauchbaren Apparaten auf diesem Gebiete gefehlt; dieser Mangel konnte hauptsächlich durch den Ausbau der elektrometrischen Meßmethode, die ja immer noch das Standardmeßverfahren darstellt und durch Vervollkommen des elektrometrischen H-Ionenapparates ziemlich beseitigt werden.

Bei der elektrometrischen Wasserstoff-H-Ionen-Messung wurde meistens bis jetzt noch die Ausrechnung der Werte aus den Meßresultaten als lästig und zeitraubend empfunden. Durch die neuere Apparatur, die die unmittelbare Milli-Volt-Ablesung gestattet (vgl. die folgende Abhandlung S. 647) und ganz besonders durch die vom Verfasser ausgearbeitete p_H -Skala*), die im folgenden kurz beschrieben werden soll, kommt eine Berechnung ganz in Wegfall.

Die Skala gestattet aus gemessenen oder errechneten Millivoltzahlen die p_H -Werte bei entsprechenden Temperaturgraden abzulesen; sie soll der Tabellenform gegenüber den Vorzug größerer Übersicht und Handlichkeit besitzen, so daß bei einiger Übung auch rascher damit abgelesen werden kann. Besonders für praktische Betriebe, aber auch für wissenschaftliche Institute, wo fortlaufend Kontroll- und Serienmessungen ausgeführt werden müssen, ist die Skala ein wertvolles Hilfsmittel. Ihre sorgfältige Ausführung in stabiler Form (Metall) bietet dafür Gewähr.

Die Skala ist sowohl für Chinhydron als auch Platin-Wasserstoff (altes Meßverfahren) ausgearbeitet und so angeordnet, daß die eine Seite der Metallscheibe für Chinhydron — die andere für Platin-Wasserstoff gilt. Fig. 1 zeigt ein verkleinertes Bild der Skalenanordnung und zwar die Chinhydronseite. Fig. 2 gibt einen Ausschnitt davon vergrößert wieder.

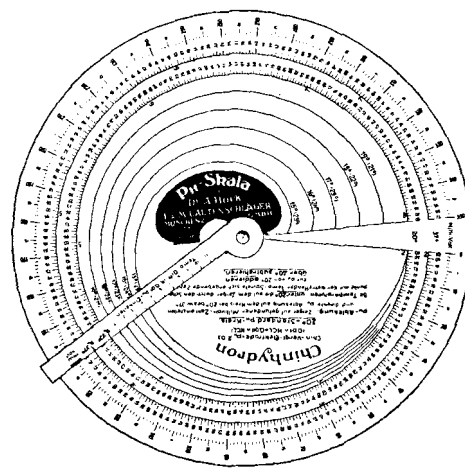


Fig. 1.

Ausführung der Skala:

Standard p_H Kreis 20°; die Werte dafür sind von 2 zu 2 M. V. auf dem Kreis eingetragen; außerdem sind für 37° die Werte im selben Sinne aufgenommen; dieser Kreis mit den Werten ist der besseren Übersicht halber rot eingetragen. Für die Temperaturgrade unter 20° und über 20° gelten nun die entsprechenden Spiralen:

Für Chinhydron:	1. Spirale für 19° und 21°	
	2. " " 18° " 22°	→ in der Skala rot eingezeichnet
	3. " " 17° " 23°	
	4. " " 16° " 24°	
	5. " " 15° " 25°	
Für Pt-H:	1. Spirale für 19° und 21°	
	2. " " 18° " 22°	→ in der Skala rot eingezeichnet
	3. " " 17° " 23°	
	4. " " 16° " 24°	
	5. " " 15° " 25°	