

## VERWENDUNG VON NITRAMIN ALS INDIKATOR BEI DER TITRATION VON SULFIT MIT JOD

F. ČŮTA und F. STRAKA

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

*Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 20. April 1971

Die Titration von Sulfit mit Jod kann bei Verwendung von Nitramin, das in einer Lösung mit pH-Werten von 8,0–9,5 die  $\text{SO}_3^{2-}$ -Konzentrationsabnahme angibt, indiziert werden. Die Ergebnisse sind die gleichen wie bei Verwendung von Jod indizierender Stärkelösung. Das Sulfit muß mit ÄDTE stabilisiert werden. Die Indikation kann auch bei der Aldehydbestimmung mit Bisulfit herangezogen werden.

Die Titration von Sulfit mit Jod kann im mäßig alkalischer Lösung (pH 8,0–9,5) mit Nitramin oder symmetrischem Trinitrobenzol, bei welchen es sich um empfindliche Reagentien für den Nachweis und die Bestimmung von Sulfit handelt, indiziert werden<sup>1,2</sup>. Unter den angeführten Reaktionsbedingungen muß bei Zugabe eines wirksamen Stabilisators wie der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE)<sup>8,9</sup> weder Reduktion der schwefligen Säure durch Jodwasserstoff<sup>3,4</sup>, noch Oxydation des Sulfits durch Luftsauerstoff<sup>5–7</sup> befürchtet werden. Durch ihr Einwirken sinkt in der zu titrierenden Lösung stark die Konzentration von Schwermetallkationen, die dann für eine wesentliche Sulfitoxydationsbeschleunigung nicht mehr genügen<sup>10–13</sup>. Die früher verwendeten Stabilisatoren wie Mannit, Saccharose, Alkohol, u.a.<sup>3,5</sup> sind im Vergleich mit ÄDTE wenig wirkungsvoll. Die Titrationsen mit den vorgeschlagenen Indikatoren wurden einerseits potentiometrisch durch direkte Titration mit Jod unter Verwendung einer Platinelektrode, andererseits durch Rücktitration von überschüssigem Jod im sauren Medium mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärkelösung kontrolliert.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Chemikalien und Apparate

Die verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Dikaliumdisulfit wurde durch Sättigen von 25%igem KOH mit Schwefeldioxid bei 90 bis 100°C hergestellt, das gewonnene Präparat wurde einer zweimal gestörten und schließlich freien Kristallisation unterworfen<sup>14</sup>.

Durch Rücktitration des überschüssigen Jods bei Verwendung einer Stärkelösung wurden 99,6%  $K_2S_2O_5$  gefunden. Wie von uns festgestellt wurde, enthielten sämtliche verwendeten Präparate maximal  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Cu und  $5 \cdot 10^{-4}\%$  Fe. Das destillierte Wasser enthielt  $\approx 20 \mu\text{g}$  Cu und  $100 \mu\text{g}$  Fe in 1000 ml und wurde vor Verwendung gekocht und gekühlt. Der Titer von 0,05N-J wurde in saurer Lösung mit Thiosulfat unter Verwendung von Kaliumbromat und Arsentrioxid in einer Bicarbonatlösung bestimmt.

Nitramin (N-2,4,6-Tetranitro-N-methylanilin), (*I*), ggf. *sym.*-Trinitrobenzol (*II*) waren handelsübliche, zweimal aus Alkohol umkristallisierte Präparate. Es wurde ihre 0,25%ige, äthanolische Lösung herangezogen. Da sie optimal im pH-Bereich von 8,0–9,5 fungieren<sup>2</sup>, wurden diese pH-Werte von mittels 0,1M- $Na_2B_4O_7$  oder 0,5M- $Na_2HPO_4$  stabil gehalten. Tetraborat war zufolge seiner höheren Pufferkapazität geeigneter. Für die potentiometrischen Titrationsen kam ein einfaches Kompensationspotentiometer mit einer Ablesekapazität von  $\pm 0,2$  mV zur Anwendung. Die EMK wurde gegen eine KBE gemessen.

#### Arbeitsgang

*Sulfitvorratslösung.* In einem 1000 ml-Meßkolben wurden 18,6 g Chelaton 3 ( $\approx 0,05$ M Lösung), gelöst, mit 2,7 g  $K_2S_2O_5$  ( $\approx 0,05$ N Lösung) versetzt und nach dem Lösen mit Wasser aufgefüllt wobei  $S_2O_5^{2-}$  in  $HSO_3^-$  übergeht<sup>15</sup>. Der Wert dieser Vorratslösung wurde durch Titration mit Thiosulfat unter Verwendung von Jod im Überschuß bestimmt.

Bei der Indikation mit Nitramin wurden von uns 50 ml Wasser und 50 ml Puffer, und dann 20 ml Sulfitvorratslösung eingemessen, worauf mit Jod unter dauerndem Rühren titriert wurde. Der Indikator wurde in nur kleinen Mengen erst vor Titrationsende zugegeben, da sonst die Lösung am Beginn zu stark gefärbt ist. Es wurde bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Ein Tropfen Jod im Überschuß verursacht eine gelbliche Schattierung der Lösung. Weder Nitramin noch Trinitrobenzol noch ÄDTE pflegen unter Reaktionsbedingungen Jod zu verbrauchen. Zu Kontrollzwecken wurde von uns unter gleichen Bedingungen auch eine direkte Paralleltitration von Sulfit mit Jod unter Verwendung einer Glanzplatinelektrode potentiometrisch durchgeführt.

#### ERGEBNISSE

Die sowohl visuell mit *I* oder *II*, als auch potentiometrisch (Tab. I) gewonnenen Ergebnisse durch Titration von mit Mannit und Saccharose stabilisierten Sulfitlösungen liefern zwar untereinander gut übereinstimmende, jedoch zu niedrige Ergebnisse. Das Sulfit wird nämlich in einer mäßig alkalischen Lösung während der analytischen Operationen durch Luftsauerstoff unter katalytischem Einfluß der anwesenden Schwermetallkationen oxydiert. Bindet man diese Kationen mittels Chelaton 3, dessen Komplexe weit stabiler sind als die der Saccharose oder des Mannits, sinken die Titrierfehler auf Null (Abb. 1). Wie die Ergebnisse zeigen, genügt eine verhältnismäßig niedrige ÄDTE-Konzentration (0,01M) in der zu titrierenden Lösung, um die Sulfitoxydation in den Lösungen zu verhindern, in denen die Konzentration des Kupfers bis  $50 \mu\text{g/l}$  und die des Eisens bis  $300 \mu\text{g/l}$  erreicht.

Die durch den Mittelwert und Vertrauensintervall charakterisierte Bestimmungsverläßlichkeit wird durch die Ergebnisse von zwanzig Titrationsen mit 20,00 ml 0,05N- $Na_2SO_3$  bewiesen. Es wurde einerseits mit einer überschüssigen Jodlösung

TABELLE I

Korrektheit der Sulfittitration bei der Indizierung mit verschiedener Nitramin- oder Trinitrobenzolmenge und bei der potentiometrischen Indizierung

Titriert in 125 ml 0,2M-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH 8,40.

Stabilisierung Indikator	Gegeben mval Sulfit	Zugegeben Indikator ml	Abweichung bei der Titration	
			visuell	potentiometrisch
Saccharose	1,059	0,0	—	—4,44
1,7 g in der zu titrierenden Lösung	1,059	0,1	—4,91	—4,92
Nitramin	1,059	0,5	—4,34	—4,36
	1,059	1,0	—4,63	—4,61
	1,059	2,0	—4,15	—4,15
	1,059	5,0 <sup>a</sup>	—4,91	—4,88
Mannit	0,521	1,0	—2,30	—2,30
1 g in der zu titrierenden Lösung	1,048	1,0	—2,39	—2,36
Nitramin	2,337	1,0	—2,94	—2,97
Mannit	1,028	0,0	—	—2,63
1 g in der zu titrierenden Lösung	1,028	0,2	—4,18	—2,63
Trinitrobenzol	1,028	0,6	—3,21	—2,43
	1,023	1,0	—2,25	—2,15
	1,019	3,0	—2,16	—1,96
	1,019	6,0	—2,26	—2,26
	1,019	10,0	—2,16	—2,06

<sup>a</sup> Trübung.

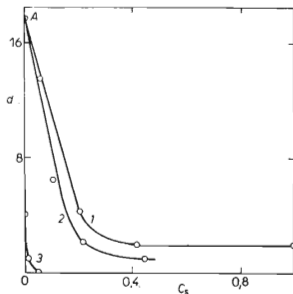


ABB. 1

Einfluß der Stabilisatorenkonzentration auf den Titrierfehler

20 ml ca. 0,05N-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden stets in 100 ml 0,05N-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> mit 0,05N Jodlösung titriert. Indiziert mit 1 ml 0,25% I. *d* Abweichung in % (mit Bezug auf die Titration bei Jodüberschuß, *c<sub>s</sub>* Stabilisatorenkonzentration in der Sulfittorratslösung, mol l<sup>-1</sup>. 1 Saccharose, 2 Mannit, 3 ÄDTE, A nichtstabilisierte 0,05N-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung.

unter Verwendung von Stärkelösung bei einem Verbrauch von  $18,98 \pm 0,030$  ml  $0,05N$ -J, andererseits direkt mit Jod in  $0,05M$ - $Na_2B_4O_7$  unter Verwendung von *I* bei einem Verbrauch von  $18,99 \pm 0,022$  ml  $0,05M$ -J titriert. Die  $0,05N$ - $K_2S_2O_5$ -Lösung wurde bei einem Verbrauch von  $20,07 \pm 0,35$  ml  $0,05N$ -J im Überschuß, aber gegen Nitramin direkt bei einem Verbrauch von  $20,07 \pm 0,011$  ml  $0,05N$ -J titriert. Die bei der Titration von technischen Sulfitpräparaten mittels beider Verfahren gewonnenen Ergebnisse unterschieden sich maximal um  $0,10$  Rel. %. Wie aus den erreichten Ergebnissen geschlossen werden kann, zeigt sich weder in der Korrektheit noch in der Präzision der verglichenen Titrations- und Indikationsverfahren ein Unterschied. Die Versuche in der Praxis zeigten, daß der Gehalt an Chelaton 3 in der zu titrierenden Lösung ohne ungünstigen Einfluß auf die Ergebnisse fallweise erhöht werden kann, da dessen analysenreines Präparat in seiner gesättigten Lösung unter den angeführten Bedingungen Jod nicht zu verbrauchen pflegt.

### Bestimmung von Aldehyden

Die Sulfittitration bei Verwendung von *I* bringt bei der Aldehydbestimmung eine Vereinfachung mit sich. Die Sulfitaddition an Aldehyd wird in einer Bicarbonatlösung durchgeführt<sup>6</sup>, weshalb sofort nach ihrer Beendigung bei Verwendung des nichtumgesetzten Sulfits mittels *I* mit Jod titriert werden kann. Als Beleg wurde der Formaldehyd in einem handelsüblichen Präparat bei der angegebenen Konzentration von  $36$ – $38\%$  bestimmt. Es wurden  $\approx 0,15N$  Vorratslösung des zu analysierenden Präparats mit einer  $NaHCO_3$ -Suspension gemischt, worauf die erforderliche  $0,2N$ - $K_2S_2O_5$ -Menge mit der Konzentration von  $0,05M$ -ÄDTE zugemessen wurde. Nach fünfzehnmütigem Abstehen wurde  $1$  ml  $0,25\%$ ige analysenreine methanolische aldehyd- und ketonfreie Nitraminlösung zugegeben. Das nichtumgesetzte Sulfit wurde mit einer  $0,05N$  Jodlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Es wurden  $36,61 \pm 0,10\%$  Formaldehyd gefunden. Mittels der Romijnschen Methode wurden  $36,56 \pm 0,30\%$  festgestellt.

Es wurde auch Benzaldehyd in seiner gesättigten, wäßrigen Lösung bei  $20^\circ C$  bestimmt. Der Mittelwert von vier Bestimmungen betrug  $0,26 \pm 0,05\%$  Benzaldehyd (nach<sup>16</sup>  $0,3\%$ ). Die Präzision der Aldehydbestimmung ist vom Wert der Stabilitätskonstanten der entstandenen Aldehyd-Bisulfite abhängig<sup>17</sup>.

### LITERATUR

1. Muraour H.: Bull. Soc. Chim. France (4), 35, 367 (1924).
2. Čůta F., Ševela M.: Chem. listy 37, 1, 22 (1943).
3. Ruff O., Jeroch W.: Ber. 38, 409 (1905).
4. Mason H. M., Walsh G.: Analyst 53, 142 (1928).
5. Kolthoff I. M., Stenger V. A.: *Volumetric Analysis*, Vol. I., S. 177. Interscience, New York 1942.
6. Kolthoff I. M., Belcher R., Stenger V. A., Matsuyama G.: *Volumetric Analysis*, Vol. III, S. 293. Interscience, New York 1957.
7. Kolthoff I. M.: Z. Anal. Chem. 60, 448 (1921).
8. Zavarov G. V.: Zavodskaja Lab. 26, 940 (1960).

9. Chalk A. I., Smith J. F.: *Nature* 174, 802 (1954).
10. Titoff A.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* 45, 641 (1903).
11. Reinders W., Vles S. I.: *Rec. Trav. Chim.* 44, 249 (1925).
12. Haber F.: *Naturwiss.* 450, 22 (1931).
13. Fuller E. C., Crist R. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1644 (1941).
14. *Inorganic Syntheses*, Vol. II, S. 166. McGraw-Hill, New York 1946.
15. Golding R. M.: *J. Chem. Soc. (London)*, 1960, 3711.
16. Seidell A.: *Solubilities of Organic Compounds*, Vol. II, 3 Ed., S. 497. Van Nostrand, New York 1941.
17. Kolthoff I. M., Stenger V. A.: *Volumetric Analysis*, Vol. I., S. 214. Interscience, New York 1942.

Übersetzt von K. Grundfest.