

Potentiometrische Titrationsen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit.

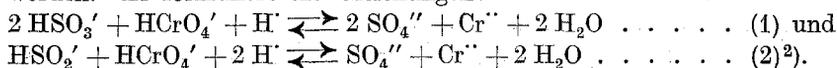
Von

A. Mutschin.

[Eingegangen am 5. Oktober 1935.]

Unter diesem Titel ist vor kurzem eine Mitteilung von J. Löbering¹⁾ erschienen, welche bei eingehender Nachprüfung sowohl theoretische als auch experimentelle Irrtümer erkennen ließ.

Der Verfasser behauptet z. B. unter anderem, daß bei der Einwirkung von Sulfit- oder Sulfoxylatlösungen auf schwefel- oder salzsaure Bichromatlösungen bei Luftzutritt Chromo- neben Sulfat-Ionen gebildet werden. Er formuliert die Gleichungen:



Als Beweise für die Chromo-Ionenbildung werden angeführt:

- a) Die Übereinstimmung der Titrationsergebnisse mit den stöchiometrischen Verhältnissen der Gleichungen (1) und (2).
- b) der blaue Farbton im Titrationsendpunkt.
- c) Potentialänderungen in einer frisch mit Sulfoxylat austitrierten Bichromatlösung. Der Autor sagt wörtlich $\frac{1}{2}$ Stunde nach beendeter Titration (es war kein Überschuß an Sulfoxylat in der Lösung) war das Endpotential wieder auf +0,29 Volt gestiegen. Es wurde nun angenommen, daß aus dem Chromosalz durch Luftoxydation Chromisalz entstanden war, unter der Annahme, daß dies quantitativ geschehen war, mußten zur rückläufigen Reduktion von Cr''' zu Cr'' 1,7 ccm Sulfoxylatlösung verbraucht werden. Tatsächlich konnten 1,8 ccm zugegeben werden, um wieder ein Potential von -0,03 Volt zu erhalten. Nach abermaligem 4 Stunden langem Stehenlassen konnten nochmals 1,8 ccm Sulfoxylat zugegeben werden.

Demgegenüber muß auf folgende Tatsachen hingewiesen werden:

- a) Es ist schon lange bekannt, daß Chromsäure durch schweflige Säure nicht zu Chromo- sondern zu Chromisalz reduziert wird³⁾. CrII-salzbildung könnte also nur durch einen Überschuß an Sulfitlösung zustande kommen. Sulfit müßte demnach in saurer Lösung CrIII-salz

¹⁾ Diese Ztschrft. **101**, 392 (1935). — ²⁾ Löbering rechnet nach Gl. (2), während in seiner Veröffentlichung, vermutlich in Folge eines Druckfehlers, die Gleichung



angeführt ist. — ³⁾ Z. B. H. Bassett jun., Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 692 (1903); L. L. de Koninck, Lehrbuch der chemischen Analyse II, S. 442 (1904); R. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, VII, 1. Abt. S. 597 (1929); F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 14. Aufl., S. 128 (1930); usw.

zu Cr II-salz reduzieren und selbst zu Sulfat oxydiert werden. Daß dies nicht eintritt, ist wohl auch schon hinlänglich bekannt. Cr III-salz und Sulfit (schweflige Säure) sind vielmehr nebeneinander durchaus existenzfähig, sie vereinigen sich sogar zu sehr beständigen Komplexen. Versetzt man aber eine schwach angesäuerte Sulfitlösung mit Cr II-salz, so tritt deutlich H₂S-Geruch auf. Schweflige Säure wird also durch Cr II-salz reduziert und dies selbst zu Cr III-salz oxydiert.

b) Das Normalpotential im Redoxsystem CrII/CrIII ist $oE_h = -0,41$ Volt¹⁾, dagegen in n-saurer Lösung des Systems $S_2O_4^{2-} + 2 H_2O + 2 (+) \rightarrow 2 HSO_3^- + 2 H^+$ ist $oE_h = -0,009$ Volt²⁾. Da Sulfitlösungen schwächer reduzieren als S₂O₄²⁻-Lösungen und die Reduktionskraft von Rongalitlösungen ebenfalls kleiner ist als die reiner Hyposulfitlösungen, ist es auch unmöglich, CrVI-salz durch Sulfit oder Sulfoxylat weiter als bis zu CrIII-salz zu reduzieren.

c) Die austitrierte Lösung hat blaugrüne Farbe, während verdünnte CrCl₂-Lösungen das reine Blau von CuSO₄, konzentrierte CrCl₂-Lösungen das tiefe Blau von löslichem Berlinerblau zeigen. Der blaugrüne Farbton austitrierter Lösungen verändert sich auch bei tagelangem Stehen nicht, während die CrCl₂-Lösungen an der Luft in sehr kurzer Zeit unter Farbänderung oxydiert werden. Rührt man die Lösung, wie dies bei potentiometrischen Bestimmungen notwendig ist, so erfordern Oxydation und Farbänderung bei CrII-salzlösungen höchstens einige Minuten.

d) Würde die austitrierte Lösung CrII-salz enthalten, so müßte sie Jod verbrauchen. Tatsächlich werden aber sowohl mit Sulfit als auch mit Sulfoxylat austitrierte Lösungen nach Stärkezusatz durch den ersten Tropfen 0,1n-Jodlösung schon blau gefärbt.

e) Der von Löbering angeführte Rückgang des Potentials hat mit CrII-salzbildung nichts zu tun, sondern ist auf den Zerfall des überschüssigen Sulfoxylates in Gegenwart freier Mineralsäure zurückzuführen.

Es folgen nun einige Bemerkungen zur Arbeitsweise und Herstellung der Lösungen:

Sowohl die Sulfit- als auch die Sulfoxylattitrationen allein oder in Gegenwart von Hyposulfit werden nach Löbering in gleicher Weise ausgeführt. Stets werden 10 oder 20 ccm 0,1 n-Bichromatlösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und mit 1—2% Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Als Indikatorelektrode wird ein Platindrahtnetz in die Bichromatlösung eingetaucht. Unter Luftzutritt und bei gewöhnlicher Temperatur werden die Sulfit- oder Sulfoxylatlösungen, auch mit 0,5—2% Na₂S₂O₄ vermischt,

¹⁾ Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse, 33, S. 96 (1935). — ²⁾ R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 1. Abt., erste Hälfte, S. 339 (1927).

in die angesäuerte Bichromatlösung bis zum Potentialsprung einfließen gelassen.

Bei der Nachprüfung wurde natürlich diese Arbeitsweise eingehalten. Nur in einigen Fällen wurde unter Luftausschluß im Stickstoffstrom titriert. Der Stickstoff wurde vor dem Einleiten in das Titriergefäß durch CrCl_2 -Lösung oder alkalische $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung von Sauerstoff befreit. Um auch die vorgelegten Bichromatlösungen luftfrei zu machen, wurden sie kurz aufgekocht und hierauf im Stickstoffstrom erkalten gelassen.

Seiner Bichromatlösung gibt Löbering den Faktor 1,056 als Quotienten der beiden Zahlen 7,98 und 7,5. In Wirklichkeit ist dieser Quotient aber 1,064. Vielleicht liegt hier ein Druckfehler vor. Mit dem Faktor 1,064 nachgerechnete Titrations Löberings stimmen sowohl bei der Sulfit-, als auch bei der Sulfoxylatbestimmung besser mit seinen jodometrisch gefundenen Beträgen überein.

Die umständliche Herstellung der Bichromatlösung (4maliges Umkrystallisieren des Bichromatpräparates und potentiometrische Titerstellung gegen arsenige Säure) wurde nicht eingehalten, sondern, durch genaues Abwägen von $\frac{1}{60}$ Mol. analysenreinem, feinkrystallisiertem, getrocknetem Kaliumbichromat (Kahlbaum) und Auflösen in 1 l Wasser eine genau 0,1 n-Lösung bereitet. Zur Herstellung der Natriumsulfitlösung wurde Na_2SO_3 (wasserfrei) von Kahlbaum angewendet. Etwa 6,3 g (das ist ungefähr $\frac{1}{20}$ Mol.) des Präparates wurden in 1 l ausgekochtem, destillierten Wasser gelöst und hierauf unter Wasserstoff aufbewahrt, wie dies bei Titantrichloridlösungen üblich ist. Die häufig benutzten Antikatalysatoren der Luftoxydation (Glycerin, Alkohol usw.) konnten aus naheliegenden Gründen (Bichromatoxydation) nicht angewendet werden. Der Titer wurde jodometrisch eingestellt. Unter diesen Verhältnissen aufbewahrte Sulfitlösungen änderten zwar ihren Gehalt bei längerem Aufbewahren trotzdem, in einem Fall z. B. um 1,5% nach 18 Stunden, was jedoch gegenüber der Titerabnahme bei Luftzutritt — in einem Fall betrug sie 10% nach 5 Stunden — als geringfügig bezeichnet werden kann. Die Rongalit- oder Sulfoxylatlösung wurde aus Sulfoxylat C der I. G. Farbenindustrie A.-G. durch Auflösen von ungefähr 1 g des Präparates in 250 ccm Wasser erhalten. Das entspricht einer ungefähr $\frac{1}{40}$ m-Rongalitlösung. Der Titer der Sulfoxylatlösung wurde jodometrisch ermittelt¹⁾, änderte sich aber, trotz Aufbewahrung der Lösung in steter Berührung mit der Luft, nur sehr wenig. Zur Durchführung von Sulfit- bzw. Sulfoxylattitrations bei Gegenwart von Hyposulfit wurde technisches Hyposulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Merck) zur Anwendung gebracht. Es

¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 889 (1923).

enthielt auf Grund der nach R. Wollak¹⁾ ausgeführten Analyse 86,9% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Thiosulfat in Spuren, jedoch kein Sulfit.

Nun zum tatsächlichen Titrationsverlauf:

Titration von Bichromat mit Sulfit.

Bereits A. Streng²⁾ hat die Reaktion zwischen Bichromat und schwefliger Säure zur maßanalytischen Sulfitbestimmung benutzt. Nach seiner Vorschrift wird die Sulfitlösung mit Salzsäure angesäuert, mit Kaliumjodid und Stärkelösung als Indikator versetzt, dann mit Kaliumbichromatlösung bis zur Blaufärbung titriert. Nach W. Casselmann³⁾ gibt diese Methode schlechte Resultate. Ein weiteres Verfahren beschreibt L. L. de Koninck⁴⁾. Danach wird zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Sulfitlösung ein Überschuß an Bichromat gegeben und hierauf dieser Überschuß jodometrisch zurückgemessen. Ch. O'Neill⁵⁾ verwendet die Reaktion Chromsäure-Schweflige Säure zur maßanalytischen Chromsäurebestimmung. Er stellt vor jeder Versuchsreihe den Titer der Sulfitlösung gegen eine eingewogene, in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe Bichromat. Den Endpunkt erkennt er an der Farbänderung, oder aber am Verschwinden der Jodstärkereaktion, herrührend von einem Zusatz von Kaliumjodid-Stärkekleister. Unbekannte Chromsäureproben titriert er mit der frisch eingestellten Sulfitlösung in gleicher Weise. F. A. Genth⁶⁾ und Oudesluys⁷⁾ erhielten nach dieser Methode sehr schlechte Resultate. Weil gerade die Arbeitsweise Löberings, bis auf die Indikation, große Ähnlichkeit mit der Methode O'Neills besitzt, seien einige Zahlen angeführt: so fand Genth in einer Probe gravimetrisch 62,87% Chromsäure, nach der Methode O'Neills 53,84%; Oudesluys 55,38% CrO_3 bzw. 46,02%. R. Fresenius⁸⁾ bezeichnet die volumetrische Methode O'Neills als gänzlich ungeeignet. Er sagt auch, daß zufolge Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs an der Oxydation der schwefligen Säure, was bereits E. Lenssen und J. Löwenthal⁹⁾ erkannt haben, jede Möglichkeit genommen ist, beide Körper in Luft enthaltenden Flüssigkeiten in richtige Beziehung zueinander zu bringen.

Auch bei Luftausschluß ist keine brauchbare maßanalytische Sulfitbestimmung auf die Reaktion zwischen Chromsäure und schwefliger Säure aufzubauen, denn es wird ein Teil der schwefligen Säure außer zu Schwefelsäure auch zu Dithionsäure¹⁰⁾ oxydiert. Die beiden Reaktionen lassen sich durch die Gleichungen:

¹⁾ Diese Ztschrft. 80, 1 (1930). — ²⁾ Pogg. Ann. 92, 57 (1854). — ³⁾ Ann. der Chem. 96, 129 (1855). — ⁴⁾ Siehe Fußnote 3 S. 342. — ⁵⁾ Chem. News 5, 199 (1862); ve gl. diese Ztschrft. 1, 497 (1862). — ⁶⁾ Chem. News 5, 32 (1862); vergl. diese Ztschrft. 1, 498 (1862). — ⁷⁾ Chem. News 5, 254 (1862); vergl. diese Ztschrft. 1, 498 (1862). — ⁸⁾ Diese Ztschrft. 1, 500 (1862). — ⁹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 86, 209 (1862); vergl. diese Ztschrft. 1, 468 (1862). — ¹⁰⁾ M. P. Berthier, Ann. Chim. Phys. 7, 77 (1843).

$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 3 \text{HSO}_3' + 5 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}''' + 3 \text{SO}_4'' + 4 \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(3)$ und

$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 6 \text{HSO}_3' + 8 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}''' + 3 \text{S}_2\text{O}_6'' + 7 \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(4)$

darstellen. 1 Mol Bichromat entspricht also nach Gl. (3) 3 Molen Sulfit, nach Gl. (4) 6 Molen Sulfit. H. Bassett jun.¹⁾ fand unter Luftabschluß in CO_2 -Atmosphäre unter wechselnden Bedingungen die Molverhältnisse 1:3,14 bis 1:3,29. Demnach sind etwa 4,6 bis 9,6% Dithionat neben 95,4 bis 90,4% Sulfat entstanden. Die Menge an gebildetem Dithionat ist nicht konstant, verbraucht daher bei derselben Menge vorgelegter Bichromatlösung verschiedene Mengen Sulfitlösung, was auch W. S. Hendrixson²⁾ bestätigt.

Unter solchen Voraussetzungen kann auch ein potentiometrisches Sulfitbestimmungsverfahren, welches die Reaktion Chromsäure-schweflige Säure als Grundlage benutzt, keine brauchbaren Resultate ergeben. Die störende Wirkung des Luftsauerstoffes kann man zwar durch Wahl einer inerten Gasatmosphäre vermeiden, aber man kennt noch keine Bichromatmethode, die es gestatten würde, bei der Sulfitoxydation zu Sulfat die Nebenreaktion (Dithionatbildung) zu unterdrücken. Wenn J. Löbering aber, unter der ungünstigsten Bedingung, nämlich bei Luftzutritt, trotzdem ein konstantes Molverhältnis bei allen seinen Titrationsen für Bichromat zu Sulfit (1:4) findet, so widerspricht sein Befund allen bisher bekannten Tatsachen.

Bei der Nachprüfung seiner Sulfitbestimmungsmethode wurden auf 20 *ccm* m/60-Kaliumbichromatlösung bei Gegenwart von 2% Salz- oder Schwefelsäure 22,71 (22,87 22,81 22,06 23,38) *ccm* m/20-Sulfitlösung verbraucht. Das entspricht den Molverhältnissen Bichromat zu Sulfit 1:3,40 (3,43 3,41 3,31 3,36). Aus diesen Werten geht hervor, daß den potentiometrischen Titrationsen nach Löbering kein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen Kaliumbichromat und Sulfit zugrunde gelegt werden kann. Die einzelnen Titrationsen stimmen nur bei Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen überein. Besonders großen Einfluß hat die Titrationsgeschwindigkeit. Bei Titrationsen in einem Guß oder bei langsamen Zufließenlassen wird auf ein und dieselbe Bichromatmenge, bedeutend weniger, bezw. mehr Sulfitlösung verbraucht. Den hohen Aciditätseinfluß hat bereits Löbering erkannt.

Die Potentialeinstellung während der Titration ist sehr schleppend. Am besten tritt dies in Erscheinung, wenn man die Sulfittitration nach Löbering mit einer potentiometrischen Bichromattitration mittels Ferrosulfats³⁾ oder arseniger Säure⁴⁾ vergleicht. Für die schlechte Potentialeinstellung ist vor allem der verwickelte Reaktionsmechanismus verantwortlich zu machen. Durch Temperaturerhöhung und Aciditäts-

¹⁾ Siehe Fußnote 3 auf S. 342. — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 1319 (1925). — ³⁾ Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 179 (1932). — ⁴⁾ Wie Fußnote 3, S. 181.

steigerung wird die Einstellung nicht wesentlich beschleunigt. Die Titrationskurven in salz- und schwefelsaurer Lösung zeigen den von Löbering gezeichneten Verlauf.

Bereits aus der Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Zuflußgeschwindigkeit der Sulfitleösung geht der beträchtliche Einfluß der Luftyxydation hervor. Besonders deutlich wird er beim Vergleich der bereits angeführten Titrationsen mit analogen Bestimmungen in Stickstoffatmosphäre. Es verbrauchen 20 *ccm* $m/60$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung unter Luftausschluß nur 20,91 (20,83 20,95) *ccm* $m/20$ -Sulfitleösung, was den Molverhältnissen 1:3,13 (3,12 3,14) entspricht. Sie stimmen mit den Molverhältnissen, welche Bassett in CO_2 -Atmosphäre gefunden hat, überein. Die Abweichungen der Titrationsergebnisse unter Luftabschluß von den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (3) betragen also nur 4 bis 4,6%. Dem gegenüber zeigen die Titrationsen unter Luftzutritt Abweichungen von 10,3 bis 14,3%. In keinem Fall stimmen aber die Titrationsen bei Luftzutritt oder Luftabschluß mit den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (1) überein.

Besonderes Interesse beansprucht die Behauptung Löberings, daß $Na_2S_2O_4$ in Mengen von 0,5 bis 2% neben Sulfid die Titration des letzteren nicht stört, indem es mit angesäuerter Bichromatlösung nicht reagiere. Bereits Schuhmacher¹⁾ hat aber gerade auf der Reaktion zwischen Hyposulfit und Bichromat²⁾ ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von $Na_2S_2O_4$ aufgebaut. Danach wird in angesäuerte Bichromatlösung Hyposulfitlösung bis zur ersten Schwefelausscheidung einfließen gelassen. Zur Nachprüfung dieser Verhältnisse wurde z. B. 1 *g* Natriumhyposulfit zu 100 *ccm* Sulfitleösung von bekanntem Gehalt dazugelöst und hierauf eine Vorlage von 10 *ccm* Bichromatlösung mit 2% Salzsäure sofort potentiometrisch titriert, oder es wurden 20 *ccm* Bichromatlösung mit 2% Salzsäure in gleicher Weise bis zum Potentialsprung titriert. In beiden Fällen wurde ein zu geringer Verbrauch an Sulfitleösung konstatiert, also glattes Mitreagieren des Hyposulfits.

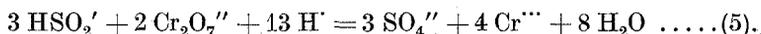
In weiteren Versuchen wurde das Verfahren von de Koninck und eine Methode mit Sulfidüberschuß zu einer unzureichenden Menge Bichromat und jodometrisches Zurückmessen des Sulfidüberschusses, in bezug auf die dabei auftretenden stöchiometrischen Verhältnisse, nachgeprüft. Die nähere Beschreibung der Versuche, sowie Schilderung der Fehlerquellen, wurde wegen der Bedeutungslosigkeit dieser Methoden, unterlassen. Nach der Arbeitsweise de Konincks wurden die Molverhältnisse Bichromat: Sulfid = 1:3,34 (3,16 3,18), im zweiten Falle mit dem

¹⁾ Dissertation, Münster 1905. — ²⁾ Siehe auch K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XVIII, S. 42 (1912).

Sulfitüberschuß = 1:3,33 (3,26 3,27) gefunden. Auch nach diesen Arbeitsweisen sind keine brauchbaren Resultate auf Grundlage der Reaktion Chromsäure-schweflige Säure zu erhalten.

Titration von Bichromat mit Sulfoxylat.

Die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion zwischen Sulfoxylat und Chromsäure hat Löbering durch Gl. (2) dargestellt. Bei Annahme 100%iger Sulfatbildung und Reduktion von CrVI-Salz zu CrIII-salz müßte man schreiben:



Nach Gl. (2) beträgt das Molverhältnis Bichromat zu Sulfoxylat 1:2, nach Gl. (5) 1:1,5. Zum Nachprüfen dieser Verhältnisse wurden wieder einige Titrationsen ausgeführt. Es wurde hierbei sowohl nach den Angaben Löberings bei Luftzutritt, als auch in Stickstoffatmosphäre titriert. 20 *ccm* m/60-K₂Cr₂O₇-Lösung verbrauchten z. B. nach Löbering 22,47 (22,41 22,77 22,57) *ccm* m/40-Sulfoxylatlösung, unter Luftabschluß nur 21,60 (21,12 21,60 21,09) *ccm*. Bei Gegenwart von 1% Hyposulfit in der Sulfoxylatlösung wurde nur ein geringer Sulfoxylatverbrauch festgestellt. In einem Fall wurde die Acidität von 2% auf 9% HCl gesteigert, wodurch auf 20 *ccm* K₂Cr₂O₇-Lösung nur mehr 20,61 *ccm* Sulfoxylat verbraucht wurden. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Umsetzung zwischen Sulfoxylat und Chromsäure bei Luftzutritt oder in Stickstoffatmosphäre weder den stöchiometrischen Verhältnissen von Gl. (2), noch von Gl. (5) gerecht wird, denn wir erhielten in obigen Titrationsen bei Luftzutritt die Molverhältnisse 1:1,68 (1,68 1,70 1,69), bei Luftabschluß 1:1,62 (1,58 1,62 1,65). Bei Anwesenheit von Na₂S₂O₄ neben Sulfoxylat wurde entgegen der Behauptung Löberings ein glattes Mitreagieren von Hyposulfit mit Bichromat festgestellt. In Übereinstimmung mit seinen Angaben konnte eine sehr große Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Acidität nachgewiesen werden. Die einzelnen Titrationsen stimmen nur bei Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen miteinander überein. Genau so wie bei der Sulfitbestimmung, hat auch bei der Sulfoxylattitration die Zuflußgeschwindigkeit einen großen Einfluß. Die Titrationskurven zeigen den von Löbering gezeichneten Verlauf. Die Potentialeinstellung ist ebenso schlecht wie bei der Sulfitbestimmung. Die Bichromattitration sowohl von Sulfoxylat allein als auch bei Gegenwart von Hyposulfit ist ebenso wie die analoge Sulfittitration als völlig unbrauchbar zu bezeichnen.

Brünn, Institut für Analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule.