

Unilever Research Laboratorium Vlaardingen (Niederlande)

Volumetrische Bestimmung kleinerer Mengen Natriumsulfit in Natriummetabisulfit

Von
P. VOOGT

Mit 2 Textabbildungen

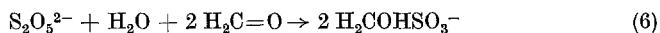
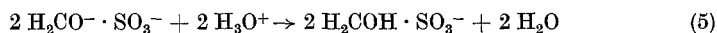
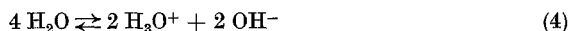
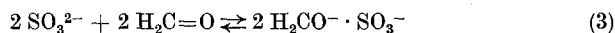
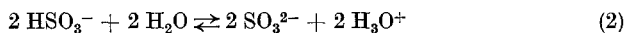
(Eingegangen am 14. Februar 1964)

Für technische Verfahren, bei denen das Natriummetabisulfit einer der Rohstoffe ist, ist es oft wichtig, den Natriumsulfitgehalt zu kennen. Dieser Gehalt schwankt meistens zwischen 0 und $\sim 2^0/0$. Für die Bestimmung derartig kleiner Mengen wurden in der Literatur bisher keine geeigneten Methoden angegeben. Wir haben deshalb ein Verfahren entwickelt, das auf der Bildung des bekannten Aldehyd/Hydrogensulfitkomplexes aus Natriumhydrogensulfit und Formaldehyd beruht. Diese Methode führte zu guten Resultaten bei der Bestimmung kleinerer Mengen (0,01 bis $\sim 2^0/0$).

Prinzip der Methode

Nach STEWART u. DONNALLY² verläuft von pH 3–11 die Additionsreaktion von Benzaldehyd und Natriumhydrogensulfit hauptsächlich über das Sulfition. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydrogensulfit ebenso über das Sulfition. Es wurde nämlich gefunden, daß die Reaktion viel schneller verläuft, wenn viel Sulfitionen im Metabisulfit vorhanden sind.

Das sehr stabile Hydroxysulfat ($k_{25^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-7}$)¹ wird daher wahrscheinlich aus dem reinen Metabisulfit gebildet.



Wenn im Metabisulfit noch Natriumsulfit als Verunreinigung anwesend ist, so reagiert dieses Sulfit nach Formeln 3, 4 und 5. Die Bruttoformel wird dann:



Aus jedem Sulfition entsteht also ein Hydroxyion, das durch Titration bestimmt werden kann.

Ergebnisse

Bestimmung der Reaktionszeit für die Komplexbildung als Funktion des Sulfitgehalts

Einer Natriummetabisulfitlösung wurde Formaldehyd zugegeben und danach der pH-Verlauf in Abhängigkeit der Zeit gemessen (Versuch Nr. 1, Tab. 1, Abb. 1). Während einiger Minuten fiel der pH-Wert von 4,1 auf 3,7 und blieb dann konstant. Der Grund dafür ist die Bildung von H_3O^+ -Ionen aus der in der Probe anwesenden Schwefligsäure, nach

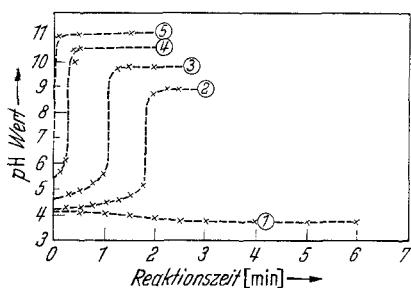
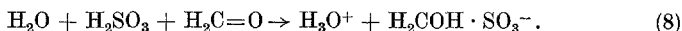


Abb. 1. pH-Wert als Funktion der Reaktionszeit nach Zugabe von Formaldehyd zu Hydrosulfit/Sulfit-Lösungen. Numerierung entsprechend Tab. 1

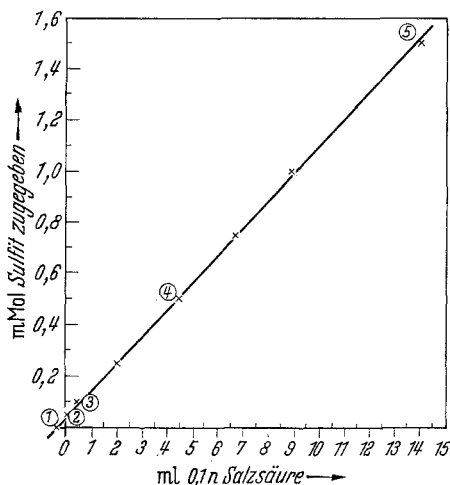


Abb. 2. Sulfitzugabe als Funktion des Salzsäureverbrauchs. Numerierung entsprechend Tab. 1

Abb. 2

Nachdem der pH-Wert konstant geworden war, wurde mit Natronlauge titriert bis zum Farbübergang von Bromkresolpurpur in Grün. (Eine potentiometrische Titration hatte gezeigt, daß der Äquivalenzpunkt bei pH 6,0 lag.)

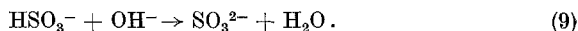
Zum Studium der Reaktion in Anwesenheit von Sulfiten wurden der Natriummetabisulfitlösung unterschied-

Tabelle 1. Bestimmung von Natriumsulfit
Eingewogen: 0,950 g Natriummetabisulfit; Zugabe: 10 ml 0,2 n Formaldehydlösung (neutral); Endvolumen: 100 ml

Versuch Nr. in Abb. 1	0,1 n Natronlauge (ml)	Anfangs-pH-Wert der Lösung	0,1 n Salzsäure-Verbrauch (ml)
1	0	4,1	0,38*
2	0,50	4,1	0,05
3	1,00	4,7	0,34
—	2,50	—	1,99
4	5,00	5,4	4,40
—	7,50	—	6,80
—	10,00	—	9,01
5	15,00	5,9	14,10

* Infolge der Anwesenheit freier Schwefligsäure verbraucht die Blindprobe 0,38 ml 0,1 n Natronlauge.

liche Mengen einer Maßlösung von Natronlauge zugegeben:



Nach Zugabe von Formaldehyd wurde wieder der pH-Wert als Funktion der Zeit gemessen (Tab.1, Abb.1) und die überschüssige Lauge danach mit Salzsäure titriert. Infolge der Anwesenheit freier Schwefligsäure im Produkt geht die Gerade für die Beziehung zwischen der Sulfitzugabe (mMol; zugegebene Menge Lauge) und der titrierten Menge Salzsäure nicht durch den Koordinatenursprung. Die anwesende Menge an Sulfit entspricht der Größe: $[y]_x - [y]_{x=0}$ (Abb.2).

Einfluß eines Überschusses an Formaldehyd

Der Einfluß eines Überschusses an Formaldehyd wurde ermittelt durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Metabisulfit (technisches Produkt) zu etwa 132 mMol neutralem Formaldehyd, gelöst in 40 ml Wasser. Nach Beendigung der Reaktion wurde die gebildete Base durch Titration mit Salzsäure bestimmt (Tab.2).

Tabelle 2. *Einfluß eines Überschusses an Formaldehyd*

Natrium- meta- bisulfit (mÄq)	Überschuß an Formaldehyd (mMol)	0,1 n Salzsäure- Verbrauch (ml)	0,1 n Salzsäure- Verbrauch je g Natrium- metabisulfit (ml)
26	106	1,29	0,52
53	79	2,55	0,51
79	53	4,05	0,54
105	27	5,54	0,55
131	1	6,46	0,52

Tabelle 3
Einfluß der Verdünnung
Einwaage: 5,00 g

Endvolumen (ml)	0,1 n Salzsäure- Verbrauch (ml)
20	2,68
30	2,71
40	2,63
50	2,61
70	2,65
120	2,66

Einfluß der Verdünnung

Der Einfluß der Verdünnung wurde durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Wasser zu Metabisulfit (technisches Produkt) und 10 ml Formalin (36 Gew.-%) ermittelt (Tab.3).

Diskussion

Die Reaktion zwischen Hydrogensulfit und Formaldehyd verläuft ziemlich schnell. Die Reaktionszeit wird durch den Sulfitengehalt bestimmt. Je höher der pH-Wert der Lösung (d.h. je mehr Sulfitonen anwesend sind), desto schneller verläuft die Reaktion (Abb.1).

Aus den Versuchen und Resultaten ergibt sich, daß für jedes der anwesenden Sulfitonen ein Hydroxylion gebildet wird. Es handelt sich beim Mechanismus der Bestimmung um eine „starke Säure-starke Base“-Titration.

Das Gesamtvolumen an Lösung, in welchem die Reaktion stattfindet, und die Konzentrationen an Natriumhydrogensulfit und Formaldehyd üben keinen Einfluß auf die Ergebnisse aus (Tab. 2 und 3). Es empfiehlt sich jedoch, das Gesamtvolumen im Hinblick auf die Wärmeentwicklung während der Reaktion nicht zu klein zu wählen, da eine höhere Temperatur leicht zu größeren Schwefeldioxidverlusten führen könnte.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der vorhandenen Menge an Natriumsulfit ab. Falls der Natriumsulfitgehalt in der Größenordnung von 0,5–2% liegt, beträgt die Genauigkeit nach unseren Versuchen etwa 1,5% rel. Bei kleineren Mengen wird der Fehler größer sein.

Im folgenden Abschnitt wird eine vollständige Arbeitsvorschrift gegeben, nach der eine Anzahl von technischen Produkten analysiert worden ist. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, stimmen die Resultate sehr gut miteinander überein.

Tabelle 4. Mehrfache Bestimmung des Sulfitgehalts verschiedener technischer Natriummetabisulfite

Natriummetabisulfit Muster	Natriumsulfitgehalt (%)
A	0,69; 0,71; 0,69; 0,71
B	0,69; 0,67
C	1,17; 1,12
D	2,01; 1,98
E	<0,01
F	0,07; 0,07

Experimentelles

Reagentien. 1. Dest. Wasser, sauerstoff- und kohlendioxidfrei. Ein Stickstoffstrom wird während 30 min durch gekochtes dest. Wasser geleitet. Dieses Wasser wird danach unter Stickstoff aufbewahrt.

2. Bromkresolpurpur. 0,1% ige Lösung in 20% igem Alkohol.

3. Formaldehydlösung in Wasser. 300 ml Formalin, zur Analyse (36 Gew.-%), werden mit 700 ml sauerstoff- und kohlendioxidfreiem Wasser verdünnt und darauf mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromkresolpurpur neutralisiert.

4. 0,1 n Salzsäure.

Apparatur. 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, mit NS 29. Wägegias, hohe Form, Inhalt etwa 20 ml, mit NS 29.

10 ml-Bürette, mit 0,02 ml-Markierung.

Magnetrührer.

Methode. Man gibt 40 ml Formaldehydlösung, 60 ml Wasser und 2 Tropfen Indicatorlösung in einen Erlenmeyer-Kolben und leitet Stickstoff bis zur vollständigen Vertreibung von Kohlendioxid und Sauerstoff hindurch. Nun tariert man ein Wägegias nach Füllung mit Stickstoff, geschlossen, auf 10 mg genau aus, bringt schnell etwa 6 g der Probe in das Wägegias, verschließt es wieder und wägt mit einer Genauigkeit von 10 mg zurück. Nach Öffnen des Erlenmeyer-Kolbens stellt man das Wägegias möglichst schnell verkehrt darauf und klopft auf der Unterseite des Wägegias, damit das Pulver in die Formaldehydlösung hineinfällt. Man löst das Metabisulfit durch Rühren auf und dreht, sobald die Flüssigkeit alkalisch wird (Blaufärbung der Lösung), den Kolben ein paarmal um, damit etwa zurückgebliebenes Metabisulfit und Schwefeldioxid gelöst werden. Schließlich entfernt man das Wägegias und titriert die Flüssigkeit mit 0,1 n Salzsäure bis zur Grünfärbung. Nach dem Ausspülen des Wägegias mit der Lösung aus dem Kolben titriert man, falls erforderlich, weiter bis zum Endpunkt.

Berechnung. 1 ml 1 n Salzsäure \rightarrow 126 mg Na_2SO_3

$$\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-Gehalt (\%)} = \frac{\text{mÄq. HCl} \cdot 126}{\text{mg Substanz-Einwaage}} \cdot 100.$$

Zusammenfassung

Kleinere Mengen Natriumsulfit in Natriummetabisulfit können durch Reaktion mit einer Formaldehydlösung bestimmt werden. Jedes Grammion Sulfit ergibt ein Grammion Hydroxyl, das mit Salzsäure titriert werden kann. Diese Methode ergibt gute Resultate und ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Konzentration und vom Überschuß an Formaldehydreagens. Eine Arbeitsvorschrift wird gegeben.

Summary

Small amounts of sodium sulphite in sodium metabisulphite can be determined by reaction with a formaldehyde solution. Each gram ion sulphite produces one gram ion hydroxyl, which can be titrated with hydrochloric acid. The method yields good results and is within wide limits independent of the concentration and of the excess of formaldehyde reagent. A description of the analytical procedure is given.

Literatur

¹ KOLTHOFF, I. M., and V. A. STENGER: Volumetric Analysis I, p. 215. New York 1942. — ² STEWART, T. D., and L. H. DONNALLY: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2333, 3555, 3559 (1932).

P. VOOGT, Afd. Redaktie van het Unilever Research Laboratorium,
Postbus 114, Vlaardingen (The Netherlands)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Zweidimensionale Mischdünnschichtchromatographie polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von

M. KÖHLER, H. GOLDER und R. SCHIESSER

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Mai 1964)

Für die Dünnschichtchromatographie mehrkerniger, aromatischer Kohlenwasserstoffe sind acetyliertes Cellulosepulver und Aluminiumoxid als Adsorbentien bekannt.

WIELAND u. LÜBEN⁴ erhielten an teilacetyliertem Cellulosepulver (Acetylgehalt 26 Gew.-%) nach dreimaligem Lauf mit dem Fließmittel Methanol-Äther-Wasser (4:4:1) optimale Trennwirkung. Mit dem gleichen Fließmittel und teilacetyliertem Cellulosepulver arbeiteten BADGER, DONNELLY u. SPOTSWOOD¹.