

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 249—252

Aufsatzteil

16. Oktober 1917

## Zur technischen Analyse von Sulfitcelluloselaugen und ähnlichen Mischlösungen von freier schwefliger Säure und sauren schwefligsauren Salzen der Alkalien und Erdalkalien mit Benutzung von Nitrophenolen und Phenolphthalein als Indicatoren und ohne Jodlösung<sup>1)</sup>.

Von Dr. A. GOLDBERG.

(Eingeg. 28./7. 1917.)

Bei der Titration von schwefliger Säure mit Natronlauge zeigt Methylorange alkalische Reaktion an, sobald das Bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) gebildet ist, Phenolphthalein aber erst nach Bildung des neutralen Salzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )<sup>2)</sup>. Auf dieses verschiedene Verhalten der schwefligen Säure genannten Indicatoren gegenüber hat nun schon vor längerer Zeit Dr. E. Streib<sup>3)</sup> eine Methode der Bestimmung freier schwefliger Säure neben der schwefligen Säure des Bisulfits aufgebaut welche als ein Gegenstück zur Warderschen Methode der Bestimmung der kautischen Alkalität neben carbonatischer Alkalität angesehen werden kann<sup>4)</sup>. Er bestimmt mit Methylorange nach Relation  $\text{NaOH} \propto \text{SO}_2$  die gesamte freie schweflige Säure (a Gramm), mit Phenolphthalein nach Relation  $2 \text{NaOH} \propto \text{SO}_2$  die gesamte freie schweflige Säure plus Hälfte der schwefligen Säure des Bisulfits (b Gramm), so daß sich die schweflige Säure des Bisulfits, zu  $c = 2(b - a)$  Gramm und die Gesamtsäuremenge zu  $d = a + 2(b - a) = 2b - a$  Gramm berechnet.

<sup>1)</sup> Mitteilg. a. d. chem. Laboratorium d. Kgl. Gewerbeakademie zu Chemnitz.

<sup>2)</sup> Lunge, Dingl. Polyt. Journ. **64**, 530 [1883].

<sup>3)</sup> Wochenbl. f. Papierfabr. **1894**, 2197.

<sup>4)</sup> Treadwell, Quant. Analyse 6. Aufl., S. 482.

Versuche allgemeinerer Natur über Verwendbarkeit der Nitrophenole als Indicatoren lehrten nun unter anderem, daß alle drei Nitrophenole schwefliger Säure gegenüber sich dem Methylorange insofern gleich verhalten, als sie bei der Titration mit Natronlauge ebenfalls schon nach Bildung des Bisulfits (und zwar durch Auftreten einer Gelbfärbung aus Farblos) alkalische Reaktion anzeigen.

$A_1$  war eine konzentriertere wässrige schweflige Säure, für welche das Schwefligsäureanhydrid aus einer Bombe entnommen worden war,  $A_2$  eine in gleicher Weise hergestellte, nur viel schwächere Säure. Zu  $B_1$  einer stärkeren und  $B_2$  einer schwächeren wässrigen schwefligen Säure war das Schwefligsäureanhydrid aus Schwefelsäure mittels Holzkohle dargestellt und vorher mit Wasser gewaschen worden.

Je 10 ccm aller vier Lösungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  wurden sofort nach ihrer Herstellung mit destilliertem Wasser auf etwa 100—150 ccm verdünnt, mit ungefähr 0,1—0,2 ccm einer Lösung von Para- oder Metanitrophenol 5:100 in 50%igem Alkohol oder einigen Tropfen einer Lösung von Orthonitrophenol 0,5:100 in hochprozentigem Alkohol versetzt und mit n. oder  $\frac{1}{10}$ -n. carbonatfreier Natronlauge titriert, außerdem aber auch noch je 10 ccm der verdünnten Lösungen  $A_2$  und  $B_2$  mit  $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung<sup>5)</sup>. Hierbei wurden die aus untenstehender Tabelle zu ersiehenden Mengen verbraucht.

Vergleichsbestimmungen erwiesen zugleich, daß das Auftreten der eigentlichen Gelbfärbung bei den Nitrophenolen besser zu beobachten ist, als der im gleichen Falle sich einstellende Farbenübergang beim Methylorange, das Auftreten der Mischfarbe bei gleichzeitigem Vorhandensein von Nitrophenolen und Phenolphthalein aber nicht schwieriger als bei Methylorange und Phenolphthalein zusammen.

Ferner stimmen die bei Anwendung der drei Nitrophenole allein, wie auch nach weiterem Zusatz von Phenolphthalein und die mit

<sup>5)</sup> Nach Vorschrift Winkler-Brunck 4. Aufl., S. 131 ff.

bei $A_1$	mit Phenolphthalein direkt . . . . .	22,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge		
	mit Paranitrophenol bis zur eigent-		nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum	
	lichen Gelbfärbung . . . . .	11,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge	Eintritt der Mischfarbe noch . . .	11,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronl.
			desgl.	11,0 " " "
	mit Metanitrophenol . . . . .	11,0 " " "	desgl.	11,0 " " "
	mit Orthonitrophenol . . . . .	11,0 " " "		
bei $B_1$	mit Phenolphthalein direkt . . . . .	20,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge		
	mit Paranitrophenol bis zur eigent-		nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum	
	lichen Gelbfärbung . . . . .	10,0 " " "	Eintritt der Mischfarbe noch . . .	10,0 " " "
			desgl.	10,0 " " "
	mit Metanitrophenol . . . . .	10,0 " " "	desgl.	10,1 " " "
	mit Orthonitrophenol . . . . .	10,0 " " "		
bei $A_2$	mit Phenolphthalein direkt . . . . .	20,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge		
	mit Paranitrophenol bis zur eigent-		nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum	
	lichen Gelbfärbung . . . . .	10,0 " $\frac{1}{10}$ -n. "	Eintritt der Mischfarbe noch . . .	10,1 " $\frac{1}{10}$ -n. "
			desgl.	10,1 " " "
	mit Metanitrophenol . . . . .	10,0 " " "	desgl.	10,0 " " "
	mit Orthonitrophenol . . . . .	10,1 " " "		
	Jodtitration . . . . .	20,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung		
bei $B_2$	mit Phenolphthalein direkt . . . . .	19,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge		
	mit Paranitrophenol bis zur eigent-		nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum	
	lichen Gelbfärbung . . . . .	9,8 " " "	Eintritt der Mischfarbe noch . . .	9,8 " " "
			desgl.	9,8 " " "
	mit Metanitrophenol . . . . .	9,8 " " "	desgl.	9,8 " " "
	mit Orthonitrophenol . . . . .	9,8 " " "		
	Jodtitration . . . . .	19,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung <sup>7)</sup>		

<sup>6)</sup> Bei  $B_1$  und  $B_2$  wurde die „Übereinstimmung im obigen Sinne“ der Titrationswerte „mit den Nitrophenolen allein“ und „nach dem Zusatz von Phenolphthalein bis Auftreten der Mischfarbe“ eigentlich gar nicht erwartet.

<sup>7)</sup> Orthonitrophenol gibt schon für sich einen Stich ins Rötliche; es ist aber das Eintreten der Endmischfarbe an der augenblicklich eintretenden stärkeren Rötung doch noch zu erkennen.

	Lösung A		Lösung B		Lösung C		Lösung D		E <sub>10</sub>		E <sub>100</sub>	
	je 10 cem	NaOH	je 5 cem	NaOH	je 5 cem	NaOH	je 10 cem	NaOH	je 10 cem	NaOH	je 10 cem	NaOH
Jodtitration	41,3 cem 1/10-n. J		65,9 cem 1/10-n. J		26,7 cem 1/10-n. J		38,2 cem 1/10-n. J		8,6 cem 1/10-n. J		8,6 cem 1/10-n. J	
Mit Phenolphthalein insgesamt	25,0 "		46,0 "		18,8 "		28,0 "		6,7 "		6,6 "	
Mit Paranitrophenol	4,2 "		13,0 "		5,4 "		8,7 "		2,2 "		2,15 "	
Mit Metanitrophenol	4,2 "		13,1 "		5,4 "		8,7 "		2,2 "		2,1 "	
Mit Orthonitrophenol	4,2 "		12,9 "		5,4 "		8,6 "		2,15 "		2,15 "	
Auf den Liter mit Berücksichtigung der Jodtitration usw. berechnet:												
Freie schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	2,784 g		16,704 g		6,976 g		6,696 g		1,536 g		1,472 g	
Im Bisulfit vorhandene schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	10,432 "		25,472 "		10,112 "		6,528 "		1,216 "		1,280 "	
Gesamte schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	13,216 "		42,176 "		17,088 "		12,924 "		2,752 "		2,752 "	
Auf den Liter aus den Werten der Titrationen mit Paranitrophenol und Phenolphthalein berechnet:												
Freie schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	2,688 g		16,64 g		6,912 g		5,568 g		1,408 g		1,376 g	
Im Bisulfit vorhandene schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	10,624 "		25,60 "		10,240 "		6,784 "		1,472 "		1,472 "	
Gesamte schwefelige Säure (SO <sub>2</sub> )	13,312 "		42,24 "		17,152 "		12,352 "		2,880 "		2,848 "	

19) E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub> dieselbe Lösung, in verschlossener Flasche aufbewahrt, an zwei aufeinander folgenden Tagen titriert.

Phenolphthalein in besonderer Probe allein ermittelten Werte für die untersuchten frisch hergestellten Lösungen im angegebenen Sinne nicht nur genügend überein, sondern es zeigt sich auch bei den verdünnten Lösungen A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> genügende Übereinstimmung der nach alter jodometrischer Kombinationsmethode<sup>8)</sup> gewonnenen Werte mit denjenigen, welche nach der Nitrophenol-Phenolphthaleinmethode erhalten wurden. Letztere läßt sich übrigens, was als ein Vorteil anzusprechen ist, auch bei stärkeren Konzentrationen durchführen, als bei jodometrischen Bestimmungen zweckmäßig und zulässig sind.

Wenn nun auch für alte schwefelsäurehaltige Lösungen von wässriger schwefliger Säure die einfache acidimetrische Bestimmung mit Phenolphthalein als Indicator zur Ermittlung des augenblicklichen Gehaltes an schwefliger Säure nicht verwendbar ist, so wird die kombinierte Nitrophenol-Phenolphthaleinmethode, da bei dieser infolge des Vorhandenseins von Schwefelsäure mit Nitrophenolen mehr als die Hälfte Natron verbraucht wird als mit Phenolphthalein, auch den wirklichen Schwefligsäuregehalt und zwar mit ziemlicher Annäherung berechnen lassen. Für die sog. Sulfitecelluloselaugen und ähnliche oben angeführte Mischlösungen aber, in denen die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure als Sulfat vorhanden ist, hat die Nitrophenol-Phenolphthaleinkombinationsmethode vollen Wert, sobald nur keine Ammon- oder Aluminiumsalze zugegen sind<sup>9)</sup>.

In nebenstehender Tabelle sind zunächst die Resultate einiger vergleichender Bestimmungen zusammengestellt, welche sowohl nach der alten jodometrischen Kombinationsmethode<sup>8)</sup>, wie auch nach der Nitrophenol-Phenolphthaleinmethode mit selbst hergestellten Lösungen von Calciumbisulfit in wässriger schwefliger Säure durchgeführt wurden.

A Lösungen A und D sind übrigens, um die Jodtitration vornehmen zu können, durch zehnfache Verdünnung aus stärkeren Lösungen A<sub>k</sub> und D<sub>k</sub> hergestellt worden, welche sofort nach ihrer Herstellung ebenfalls mit Normalnatronlauge titriert worden waren, wobei

	Lösung A <sub>k</sub>	Lösung D <sub>k</sub>
für je 10 cem		
mit Phenolphthalein. . . .	25,0 cem n. NaOH	28,0 cem n. NaOH
„ Paranitrophenol. . . .	4,2 „ „	8,7 „ „
„ Metanitrophenol. . . .	4,15 „ „	8,7 „ „
„ Orthonitrophenol. . . .	4,2 „ „	8,6 „ „

verbraucht wurden. Aus diesen Zahlen berechnen sich, der zehnfachen Konzentration entsprechend, die zehnfachen, oder annähernd zehnfachen Mengen von schwefliger Säure (SO<sub>2</sub>) wie für A und D.

Daß unter Umständen auch konzentriertere Sulfitleösungen zur Titration verwendet werden können, ist sicher kein Nachteil der Methode. Ferner möge darauf hingewiesen werden, daß auch bei ursprünglich schwach schmutziggelb gefärbten Lösungen die Endanzeige mit den Nitrophenolen eine bessere und schärfere ist, als mit Methylorange.

Para- und Metanitrophenol verhalten sich, nach den bisherigen Erfahrungen, als Indicatoren schwefliger Säure und Sulfiten gegenüber nicht wesentlich verschieden. Beim zunächst farbkraftigeren Orthonitrophenol, welches infolgedessen in geringerer Menge als seine Isomeren angewendet werden kann, hat die zu beobachtende Färbung für sich schon einen Stich ins Rötliche. Doch ist trotzdem auszukommen, weil beim Auftreten der eigentlichen, von Orthonitrophenol und Phenolphthalein gleichzeitig hervorgerufenen Mischfarbe, sich eine viel kräftigere Rötung einstellt. Übrigens kann auch, und zwar in allen drei Fällen, die Titration mit den Nitrophenolen und Phenolphthalein in getrennten gleich großen Lösungsmengen nacheinander durchgeführt werden. Die Endanzeige ist dann um so schärfer.

Im allgemeinen dürfte von den drei Nitrophenolen das Paranitrophenol den Vorzug verdienen.

Selbstverständlich muß mit carbonatfreier Natronlauge titriert, und zum Verdünnen vor dem Titrieren destilliertes Wasser verwendet werden.

Bei den derzeitigen Preisen von Jod und Jodkalium dürften technische Bestimmungsmethoden, welche das Arbeiten mit Jodlösungen ersetzen können, besondere Beachtung verdienen.

[A. 91.]

<sup>8)</sup> Winkler-Brunck, Prakt. Übungen 4. Aufl., S. 133 [1910].

<sup>9)</sup> Ammonsalt stört die Phenolphthaleinreaktion. Die sog. neutralen Aluminiumsalze reagieren mit Nitrophenolen in gleicher Weise sauer wie mit Phenolphthalein.