

INHALTSÜBERSICHT

Allgemeine Grundlagen	2
Herstellung der Titerlösung	4
Titerstellen mit Oxalat als Ur titersubstanz	5
Titerstellen mit Eisen(II)-ammonsulfat als Ur titersubstanz	6
Titerstellen mit metallischem Eisen als Ur titersubstanz	7
Bestimmung von Peroxidverbindungen	8
Bestimmung von Wasserstoffperoxid	8
Herstellung und Eigenschaften	8
Gehaltsbestimmung	9
Bestimmung von Na-Peroxid	10
Herstellung und Eigenschaften	10
Gehaltsbestimmung	11
Bestimmung von Na-Perborat	11
Herstellung und Eigenschaften	11
Gehaltsbestimmung	12
Permanganometrische Eisenbestimmung	13
bei Abwesenheit von Chloridionen	13
bei Anwesenheit von Chloridionen (nach Reinhardt-Zimmermann)	14
Bestimmung von Peroxodisulfat	16
Herstellung und Eigenschaften	16
Gehaltsbestimmung	16
Bestimmung von Nitrit	18
Herstellung und Eigenschaften	18
Gehaltsbestimmung	19

PERMANGANOMETRIE

(Oxidimetrie)

Allgemeine Grundlagen

Als Titriermittel dient fast immer eine 0,1-molare Kaliumpermanganatlösung. Wesentlich seltener arbeitet man mit Titerlösungen geringerer Konzentration.

Kaliumpermanganat zerfällt in stark saurer Lösung unter Bildung von Mangan(II)-Ionen und ist ein sehr starkes Oxidationsmittel:

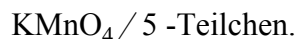


Im schwach sauren oder gar im alkalischen Bereich erfolgt die Reduktion aber nur bis zur Oxidationsstufe +4:



Das Redoxpotential ist dabei sogar noch geringfügig höher. Die Ausscheidung von Braunstein lässt aber kaum eine brauchbare Anwendung der Reaktion zu. Die obige Reaktion tritt daher nur als störende Nebenerscheinung auf, wenn beim Titrationsvorgang zu geringe Säuremengen vorhanden sind. Tritt eine Ausscheidung von Braunstein auf, sollte man die Titration gleich abbrechen und keine Rettungsversuche (wie etwa nachträglicher Säurezusatz) machen.

Beim Arbeiten im stark sauren Bereich wird das Mangan von der Oxidationsstufe +7 zur Oxidationsstufe +2 reduziert. Jedes Manganatom nimmt daher 5 Elektronen auf. Die Äquivalentteilchen des Permanganats sind deshalb bei Verwendung als Oxidationsmittel in stark saurer Lösung:



Die molare Äquivalentteilchenmasse beträgt daher:

$$\text{KMnO}_4 / 5 = 158,038 / 5 = 31,6076 \text{ g/mol}$$

d.h. die 0,1-molare Titerlösung enthält 3,1608 g/L KMnO_4 .

Bei der Titration mit Permanganat wird die zugesetzte Maßlösung wegen der Bildung von Mn(II)-Ionen laufend entfärbt, solange noch oxidierbare Teilchen aus der Probe vorhanden sind.

Nach dem Erreichen des Endpunktes wird die Probenlösung bereits durch den ersten Tropfen überschüssige Maßlösung deutlich rosa gefärbt. Zur Erkennung des Endpunktes ist daher kein Indikatorzusatz notwendig.

Die rosa Färbung bleibt allerdings nur kurze Zeit (1–2 Minuten) bestehen und verblasst dann langsam. Es darf dann aber nicht mehr weitertitriert werden!

Herstellung der Titerlösung

Die Lösung lässt sich leider nicht durch direkte genaue Einwaage von Kaliumpermanganat herstellen, weil der Gehalt der Lösung in den ersten Tagen durch im Wasser enthaltene oxidierbare Substanzen laufend abnimmt. Außerdem enthält auch reinstes Permanganat Spuren von Braunstein, wodurch eine ganz genaue Einwaage unmöglich wird.

Der Braunstein muss auf jeden Fall durch Filtration aus der Lösung entfernt werden, weil er die spätere, langsame Zersetzung der Titerlösung stark fördert (Autokatalyse) und so der Titer nicht stabil bleibt.

Man stellt daher durch Einwaage von ca. 3,25 g/L reinstem KMnO_4 in destilliertem Wasser eine nur ungefähr 0,1-molare Lösung her.

Diese lässt man 14 Tage stehen **oder** erhitzt sie 30 Minuten in einem bedeckten Kolben zum Sieden. Anschließend (nach dem Abkühlen) wird durch eine absolut saubere, sehr feine Glas-sinternutsche (D4) filtriert. (Das Ansetzen und Filtrieren sollte mit der gesamten vorgesehenen Wassermenge erfolgen. Man sollte also nicht zur Arbeitserleichterung den ganzen Vorgang mit einer konzentrierteren Lösung ausführen und diese erst nach dem Filtrieren auf das endgültige Volumen verdünnen!)

Die fertig filtrierte Lösung wird in einer braunen Glasflasche aufbewahrt, deren Schliffstopfen nicht eingefettet werden darf. Verwendet man eine braune Chemikalienflasche mit Schraubverschluss, so sollte dieser eine Dichtung aus Teflonfolie besitzen.

Achtung: Nur eine absolut saubere Saugflasche verwenden! Man achte auch darauf, dass sich nicht die geringsten Spuren von irgendwelchen Reinigungsmitteln auf den Geräten befinden! Glassintertiegel sind ungeeignet, weil bei diesen die Lösung meist auch über die Gummimanschette rinnt. Die Lösung darf mit keinen organischen Materialien mehr in Kontakt kommen!

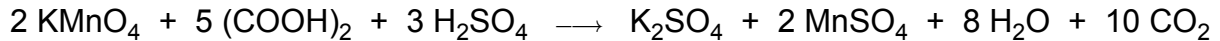
Achtung: Jede der Vorratsflasche entnommene Menge Titerlösung wird entweder verbraucht oder verworfen, aber keinesfalls wieder zurückgeleert (\Rightarrow vorher denken und planen!), es sei denn, man übt gerne Titerstellen.

STELLEN DES TITERS

Das Titerstellen bei Permanganatlösungen erfolgt am häufigsten mit Natriumoxalat bzw. mit Oxalsäure, seltener mit Eisen(II)-ammonsulfat oder chem. reinem Eisen. Auch mit Hilfe einer eventuell vorhandenen Thiosulfattiterlösung kann der Titer recht genau und bequem gestellt werden (siehe Iodometrie!).

1. Titerstellen mit Natriumoxalat bzw. Oxalsäure-dihydrat:

Aus dem Natriumoxalat wird in stark schwefelsaurer Lösung sofort die Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Diese wird vom Permanganat zu CO_2 und H_2O oxidiert:



Ausführung:

Einige Gramm Na-Oxalat werden in einem kleinen, offenen Wäagegläschen im Trockenschrank ca. eine Stunde bei $200\text{--}230^\circ\text{C}$ getrocknet (Zersetzung erst $> 330^\circ$) und nach dem Verschließen des Wäagegläschens im Exsiccator erkalten gelassen.

Dann werden davon Mengen zwischen 100 und 200 mg analysengenau in mehrere Titrierkolben eingewogen, in ca. 70 mL Wasser gelöst und mit 20–30 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wird auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$ erhitzt und langsam mit der zu stellenden Permanganatlösung titriert, bis der erste Tropfen mindestens 20 Sekunden lang nicht mehr entfärbt wird.

Bei Verwendung von Oxalsäure-Dihydrat muss dieses vor der Wägung durch entsprechendes Konditionieren auf die genau der Formel $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung gebracht werden. (Man lagert längere Zeit in einem Exsiccator über einer gesättigten Oxalsäurelösung mit Bodenkörper.)

Berechnung:

1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganatäquivalentlösung enthält 0,1 mmol Permanganatäquivalentteilchen ($\text{KMnO}_4/5$ -Teilchen).

Da 0,1 mmol Permanganatäquivalentteilchen natürlich 0,1 mmol Äquivalentteilchen des Reaktionspartners entsprechen, ergibt sich, dass 1 mL der Permanganatlösung 0,1 mmol an Oxalatäquivalentteilchen entspricht.

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung ersichtlich, reagiert das Oxalat zweiwertig, d.h. es gibt pro Molekül zwei Elektronen ab.

Die Äquivalentteilchen des Oxalats sind daher Oxalat/2 -Teilchen.

Für die molaren Äquivalentteilchenmassen der möglichen Urtitersubstanzen ergeben sich somit:

$$\begin{aligned} (\text{COOH})_2 &: & 90,036 / 2 &= 45,018 \text{ g/mol} \\ (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &: & 126,070 / 2 &= 63,036 \text{ g/mol} \\ (\text{COONa})_2 &: & 134,000 / 2 &= 67,000 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganattiterlösung reagiert daher mit genau

$$6,3036 \text{ mg Oxalsäuredihydrat oder } 6,7000 \text{ mg Natriumoxalat.}$$

Aus der Einwaage an Urtitersubstanz lässt sich somit leicht der jeweilige theoretische Verbrauch, d.h. der Verbrauch bei der Titration mit einer genau 0,1-molaren Titerlösung berechnen. Aus dem Verhältnis zum Verbrauch bei der praktischen Ausführung der Titration, ergibt sich der genaue Titer (der bei der Berechnung von späteren Analyseergebnissen einzusetzende Korrekturfaktor) der Titerlösung.

Rechenbeispiel:

Zum Titerstellen werden genau 185,4 mg trockenes Na-Oxalat eingewogen, in Wasser gelöst, angesäuert und mit der zu stellenden Permanganatlösung bis zum Umschlag titriert. Dabei werden genau 27,40 mL Titerlösung verbraucht.

Berechnung des theoretischen Verbrauchs:

6,700 mg der Einwaage entsprechen 1 mL Titerlösung

185,4 mg Einwaage entsprechen daher $185,4 / 6,700 = 27,67$ mL

Berechnung des Korrekturfaktors:

$$t = f = \frac{\text{theoretischer Verbrauch}}{\text{praktischer Verbrauch}} = \frac{27,67}{27,40} = 1,0099$$

Zur Kontrolle des Wertes bedenke man, dass bei der Titration weniger an Titerlösung verbraucht wurde als theoretisch berechnet. Die Titerlösung ist also etwas konzentrierter als sie sein sollte. Auch bei der Bestimmung der Proben wird der Verbrauch etwas zu gering ausfallen, und erst durch Multiplikation mit dem Korrekturfaktor auf den Verbrauch einer genau 0,1-molaren Lösung vergrößert.

Wissenswertes:

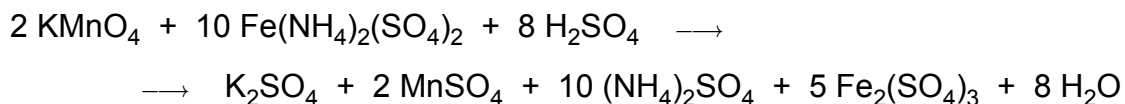
- a) Zu Beginn der Titration erfolgt die Entfärbung nur langsam. Die dabei gebildeten Mangan(II)-Ionen wirken dann aber als Katalysator, so dass die Reaktion immer schneller wird. Um die Verzögerung am Anfang zu vermeiden, gibt man am besten gleich einige Tropfen Mangansulfatlösung zu.
- b) Während der Titration muss man dauernd sehr gut umschwenken, damit ein stellenweiser Überschuss von Permanganat sicher vermieden wird. Das Permanganat könnte sich sonst in der heißen Lösung unter Sauerstoffbildung teilweise zersetzen, aber ohne mit der Oxalsäure zu reagieren. Die Folge wäre dann ein etwas zu hoher Verbrauch bzw. ein zu niedriger Titer.
- c) Am Ende der Titration bleibt die rosa Färbung vom ersten überschüssigen Tropfen meist nur 1–2 Minuten bestehen und verblasst dann langsam. Trotzdem darf dann nicht mehr weitertitriert werden!
- d) Nach der Arbeit wird die nicht verbrauchte Permanganatlösung in der Bürette nicht zurück in die Vorratsflasche geleert sondern verworfen. Die Bürette wird gut mit Wasser, dann mit etwas verd. HCl und dann nochmals gut mit Wasser ausgespült. Die HCl dient zur Entfernung von eventuell abgeschiedenen Braunsteinspuren.

2. Titerstellen mit Eisen(II)-ammonsulfat (Mohr'sches Salz):

Reines Eisen(II)-sulfat wird an der Luft recht schnell zu Eisen(III)-Verbindungen oxidiert und ist daher als Urtitersubstanz ungeeignet. Dagegen ist das Eisen(II)-ammonsulfat gegen Luftsauerstoff ziemlich beständig und kann gut zum Stellen von Permanganatlösungen verwendet werden, wenn es in reinem, unverwittertem Kristallzustand vorhanden ist.

Bei der ablaufenden Redoxreaktion wird das Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Das Mohr'sche Salz reagiert also einwertig!

Zusammen mit der großen molaren Masse von $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 392,14$) ergeben sich relativ große Einwaagen für eine Titration, was sich günstig auf die Genauigkeit auswirkt.



Ausführung:

Es werden 500–800 mg unverwittertes Salz analysengenau in Titrierkolben eingewogen, in ca. 100 mL luftfreiem (vorher ausgekochtem), kaltem Wasser gelöst und mit ca. 20 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert. Dann wird mit der Permanganatlösung titriert, bis der erste Tropfen ca. eine Minute lang nicht mehr entfärbt wird.

Anmerkung: Die zu Beginn farblose Lösung färbt sich im Verlauf der Titration durch die entstehenden Eisen(III)-ionen immer gelber. Daher erfolgt am Ende der Titration ein Umschlag von Gelb nach Orange. Er ist aber trotzdem gut zu erkennen.

Durch Zusatz von etwas Phosphorsäure lässt sich die gelbe Färbung unterdrücken, wodurch ein Umschlag von fast farblos nach Rosa erfolgt.

Berechnung:

1 mL genau 0,1-molarer Permanganatäquivalentlösung reagiert mit 0,1 mmol Mohr'schem Salz, also mit 39,214 mg.

Der theoretische Verbrauch ergibt sich daher aus $\text{Einwaage} / 39,214$.

Der Titer oder Korrekturfaktor ergibt sich wie immer aus

$$\text{theoret. Verbrauch} / \text{prakt. Verbrauch.}$$

Rechenbeispiel:

Es werden 728,6 mg Mohr'sches Salz eingewogen, nach Vorschrift gelöst und angesäuert. Bei der Titration werden 18,95 mL der zu stellenden Permanganatlösung verbraucht.

Theoretischer Verbrauch: $728,6 / 39,214 = 18,58 \text{ mL}$

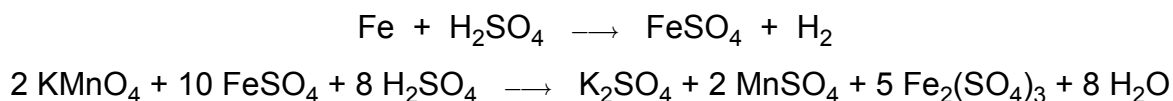
Berechnung des Korrekturfaktors:

$$t = f = \frac{\text{theoretischer Verbrauch}}{\text{praktischer Verbrauch}} = \frac{18,58}{18,95} = 0,9805$$

Diese Titerlösung ist also etwas schwächer als 0,1-molar und verursacht bei der Titration einen etwas höheren Verbrauch. Durch Multiplikation mit einem Faktor $< 1,000$ wird dieser Verbrauch auf den einer genau 0,1-molaren Lösung reduziert.

3. Titerstellen mit metallischem Eisen:

Chemisch reinstes Eisen ist recht gut als Urtitersubstanz brauchbar. Löst man es unter Luftabschluss in einer nichtoxidierenden Säure auf, so kann die erhaltene Lösung direkt mit der Permanganatlösung titriert werden.

**A u s f ü h r u n g :**

Es werden jeweils 80–120 mg chemisch reines Eisen in Kolben eingewogen und unter Luftabschluss in ca. 30 mL verd. Schwefelsäure aufgelöst. Um den Luftsauerstoff abzuhalten, kann man die Säuremenge auf ca. 40 mL erhöhen und gleich zu Beginn ca. ein halbes Gramm festes Natriumhydrogencarbonat zusetzen. Der Kolben wird während des Lösevorganges mit einem Uhrglas bedeckt.

Anschließend wird mit ca. 100 mL luftfreiem (ausgekochtem), kaltem Wasser verdünnt und sofort mit der Permanganatlösung titriert.

B e r e c h n u n g :

Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, reagiert das Eisen bei der Titration nur einwertig (es gibt also ein Elektron ab).

1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganatäquivalentlösung entspricht daher:

$$0,1 \text{ mmol Eisen, also } 5,5847 \text{ mg.}$$

PERMANGANOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PEROXIDEN

Alle hier angesprochenen Verbindungen enthalten im Molekül die für sie typische Peroxo-gruppierung ($-O-O-$), in welcher der Sauerstoff die Oxidationsstufe -1 besitzt.

Die mengenmäßig mit Abstand wichtigste Substanz ist das Wasserstoffperoxid.

Daneben besitzen aber auch noch einige andere Perverbindungen Bedeutung, die auf manchen Einsatzgebieten durch das wesentlich billigere Wasserstoffperoxid nicht zu ersetzen sind wie etwa Na-Peroxid, Na-Perborat, Na-Percarbonat usw.

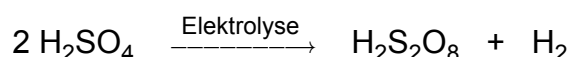
Bestimmung von Wasserstoffperoxid

Herstellung und Eigenschaften:

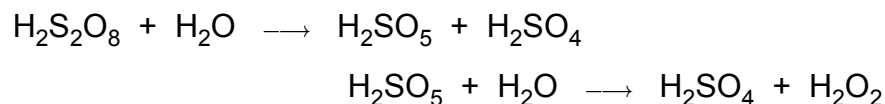
Die großtechnische Herstellung von Wasserstoffperoxid erfolgt heute nach zwei sehr unterschiedlichen Verfahren. Gemeinsam haben diese, dass nur Energie bzw. Sauerstoff und Wasserstoff dabei verbraucht werden, aber keine anderen Nebenprodukte entstehen.

a) Elektrolyseverfahren:

Durch Elektrolyse von 40–50%iger Schwefelsäure bildet sich an der Anode Peroxodischwefelsäure (anodische Oxidation) und an der Kathode Wasserstoffgas:



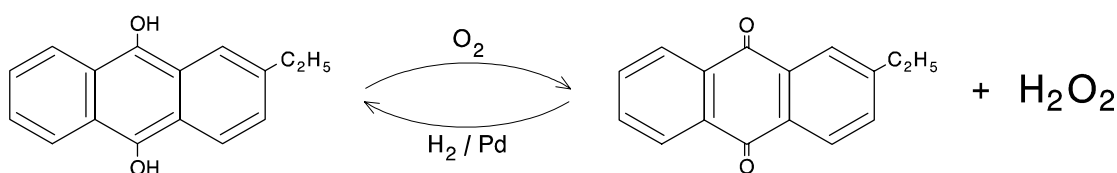
Die entstehende Peroxodischwefelsäure wird dann bei höherer Temperatur in zwei Stufen (Zwischenstufe Peroxoschwefelsäure) zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure hydrolysiert.



Durch eine Vakuumdestillation wird daraus das Wasserstoffperoxid in der jeweils gewünschten Konzentration gewonnen.

b) 2-Ethylanthrachinonverfahren:

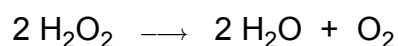
2-Ethylanthrachinon wird mit Wasserstoffgas unter Druck und Palladium als Katalysator zu 2-Ethylhydroanthrachinon reduziert. Bei der anschließenden Oxidation dieses Produktes mit Luftsauerstoff entsteht wieder das 2-Ethylanthrachinon und die gleiche molare Menge Wasserstoffperoxid:



Das Herstellungsverfahren stellt also einen Kreislauf dar, in welchem aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas das Wasserstoffperoxid gebildet wird, und das 2-Ethylanthrachinon nur die Rolle eines Überträgers spielt.

Wasserstoffperoxid ist als 30–40%ige wässrige Lösung im Handel und trägt dann den Namen **Perhydrol**. 100%iges H_2O_2 reagiert mit fast allen brennbaren Stoffen unter Feuererscheinung. Die Gefahrgrenze (Bahntransport!) liegt bei etwa 60 %.

Wasserstoffperoxid zerfällt langsam, bei Einwirkung von Licht etwas schneller, unter Bildung von Sauerstoff und Wasser:



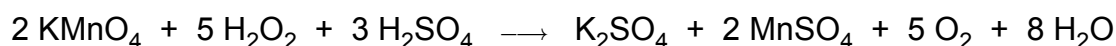
Zahlreiche Zersetzungskatalysatoren können diese Reaktion bis zu einer stürmischen Zersetzung steigern. Solche Katalysatoren sind vor allem Edelmetalle, Kupfer, Eisen und viele von deren Verbindungen, sowie besonders Braunstein.

Die Zersetzungsreaktion wird mit sinkendem pH-Wert stark verlangsamt, und man setzt dem handelsüblichen Wasserstoffperoxid daher meist kleine Mengen verschiedener Säuren als Stabilisatoren zu.

Für technische Qualitäten verwendet man meist Schwefelsäure oder Phosphorsäure (Vorsicht bei der Verwendung für analytische Zwecke!), für medizinische und kosmetische Anwendungen setzt man zur Stabilisierung meist Harnsäure oder Barbitursäure zu.

Wasserstoffperoxid ist ein nur mäßig starkes Oxidationsmittel und wirkt auf sehr starke Oxidationsmittel wie z.B. Kaliumpermanganat reduzierend (d.h. es wird von diesen oxidiert!).

Diese Eigenschaft nützt man bei der Bestimmung aus. Die beiden Sauerstoffatome im Wasserstoffperoxid werden dabei von der Oxidationsstufe -1 zur Oxidationsstufe 0 (d.h. also zu elementarem Sauerstoff) oxidiert:



Gehaltsbestimmung von reinem Wasserstoffperoxid:

1–10 g ca. 30–3%iges H_2O_2 werden analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, dieser mit Wasser aufgefüllt und gut gemischt.

Zur Titration entnimmt man dieser Lösung je 10–40 mL, setzt die gleiche Menge 1-molare Schwefelsäure zu, verdünnt auf ca. 100 mL und titriert dann unter gutem Umschwenken bei Raumtemperatur bis der erste Tropfen Permanganat mindestens 20 Sekunden lang nicht mehr entfärbt wird.

Wissenswertes:

- Erfolgt die Entfärbung zu langsam oder scheidet sich gar Braunstein ab, muss noch Schwefelsäure zugesetzt werden. Größere Mengen abgeschiedener Braunstein machen die Titration unbrauchbar, auch wenn sie sich bei Säurezusatz wieder auflösen, weil sie bereits eine katalytische Zersetzung des H_2O_2 bewirkt haben könnten.

b) Liegen außer H_2O_2 auch noch andere oxidierbare Substanzen in der Probe vor, so sind die Ergebnisse einer permanganometrischen Bestimmung nicht brauchbar und es ist in solchen Fällen eine iodometrische Bestimmung vorzuziehen.

B e r e c h n u n g :

Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagieren die H_2O_2 -Moleküle bei dieser Reaktion zweiwertig, die entsprechenden Äquivalentteilchen sind also $\text{H}_2\text{O}_2 / 2$ -Teilchen.

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,015 \text{ g/mol};$$

1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganattiterlösung entspricht daher:

$$0,1 \cdot 34,015 / 2 = 1,7007 \text{ mg } \text{H}_2\text{O}_2.$$

Gehaltsbestimmungen in Bleichbädern:

Die übliche Bleichbadzusammensetzung ist für eine direkte Titration brauchbar.

Man entnimmt 10–50 mL Bleichbad, versetzt mit der 1,5-fachen Menge 1-molarer Schwefelsäure, verdünnt eventuell und titriert kalt bis zur bleibenden Rosafärbung. (Achtung die Rosafärbung bleibt oft wegen der vielen Fremdsubstanzen in der Lösung nur 15–30 Sekunden lang bestehen, trotzdem ist der Endpunkt erreicht!)

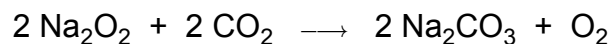
Bestimmung von Natriumperoxid

Herstellung und Eigenschaften:

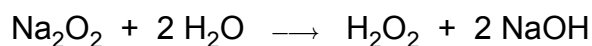
Die Herstellung von Na-Peroxid erfolgt durch Verbrennung von Natriummetall mit Luft. Es kommt meist fein perliert (hellgelbe Kügelchen), ca. 98%ig in den Handel. Na-Peroxid ist stark hygroskopisch und zersetzt sich im feuchten Zustand, wobei sich die Farbe nach Weiß ändert.

Verwendet wurde es früher für die alkalische Peroxidbleiche. (1 kg Na_2O_2 entspricht dabei ca. 1 Liter Perhydrol + 1 kg Ätznatron!)

Heute dient Na-Peroxid z.B. in der Analytik (für Aufschlüsse) und als Füllung in manchen Atemschutzgeräten, weil es CO_2 bindet und Sauerstoff freisetzt:



Natriumperoxid reagiert beim Auflösen in Wasser stark exotherm unter Bildung von NaOH und Wasserstoffperoxid:



Um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden muss das Lösen unter guter Kühlung in viel Flüssigkeit erfolgen.

Gehaltsbestimmung von Natriumperoxid:

Zur Bestimmung wiegt man etwa 0,8–1 g analysengenau in einen 250-mL-Messkolben ein, in dem sich bereits 25 mL 1-molare Schwefelsäure und ca. 100 mL Wasser befinden, und löst unter dauerndem Umschütteln auf. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt (Achtung auf die Temperatur!).

Zur Titration werden von dieser Lösung je 10–50 mL mit der gleichen Menge 1-molarer Schwefelsäure angesäuert und nach dem Verdünnen auf ca. 100 mL mit der Permanganatlösung titriert, bis der erste Tropfen einige Zeit nicht mehr entfärbt wird.

1 mL 0,1-molare Permanganattiterlösung entspricht 3,8997 mg Na_2O_2 .

Bestimmung von Natriumperborat

Herstellung und Eigenschaften:

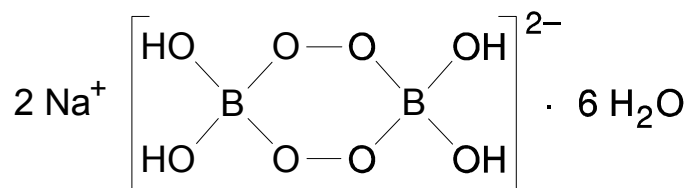
Natriumperborat entsteht durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer äquimolaren Borsäure-Natronlauge-Mischung. Es kommt als kristallines Pulver oder oft auch in fein perlierter Form in den Handel.

Natriumperborat stellte die erste und bisher wichtigste Möglichkeit dar, trockene Waschmittelmischungen mit einer lange Zeit lagerstabilen Bleichmittelkomponente zu versetzen, die auch gefahrlos in den Handel gebracht werden kann. (Auch nach zehn Jahren Lagerung waren in überprüften Proben noch über 50% der ursprünglich zugesetzten Bleichmittelmenge vorhanden.)

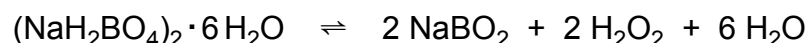
Ursprünglich wurde angenommen, dass bei der Bildung von Perborat eines der vier im Natriummetaborat vorhandenen Kristallwassermoleküle durch ein Wasserstoffperoxidmolekül ersetzt wird, und dem Produkt daher die Formel $\text{NaBO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zuzuschreiben ist.

Durch diese einfache Anlagerung ist aber die hohe Beständigkeit nicht zu erklären und man weiß heute, dass bei der Bildung von

Perborat echte Peroxogruppen in einem Diboratmolekül entstehen. Die heute als richtig angesehene Formel des Natriumperborats sieht daher wie nebenstehend aus:



In Wasser gelöst bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion wieder Natriummetaborat und Wasserstoffperoxid zurück:



Die Löslichkeit ist nicht besonders hoch. Ein Liter Wasser löst bei Raumtemperatur kaum mehr als ca. 25 g des Salzes. Das Lösen erfolgt auffallend langsam.

Die Summenformel hat sich gegenüber der früheren Formelschreibweise zwar verdoppelt, die Äquivalentteilchenmasse bleibt aber unverändert und beträgt:

$$\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 4 = 307,73 / 4 = 76,933 \text{ g/mol}$$

1 mL einer 0,1-molaren Permanganatäquivalentlösung entspricht daher

$$7,6933 \text{ mg Natriumperborat.}$$

Gehaltsbestimmung von Natriumperborat:

Man wiegt etwa 1–1,5 g analysengenau in einen 250-mL-Messkolben ein, löst in einer größeren Menge Wasser auf, setzt ca. 10–15 mL 1-molare Schwefelsäure zu und füllt bis zur Marke auf.

Zur Titration legt man von dieser Lösung 10–40 mL vor, säuert mit der gleichen Menge 1-molarer Schwefelsäure an, verdünnt auf ca. 100 mL und titriert mit der Permanganatlösung bis die rosa Farbe mind. 30–60 Sekunden bestehen bleibt.

Bestimmung des Perboratgehaltes in Waschmittelmischungen:

Für jede Einzelbestimmung werden 1–2 g Waschpulver analysengenau in einen Titrierkolben eingewogen, in ca. 100 mL Wasser gelöst und mit ca. 30 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert.

Dann wird die entstandene, meist stark getrübbte Mischung mit der Permanganatlösung titriert, bis die erste Rosafärbung mindestens 20 Sekunden bestehen bleibt.

Scheidet sich beim Ansäuern zuviel störende Fettsäure ab, so arbeitet man in einem Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, setzt vor der Titration noch ca. 10 mL Chloroform zu und schüttelt kräftig durch, wodurch sich die Hauptmenge der Fettsäure im organischen Lösungsmittel löst. Dieses bildet eine unten liegende zweite Phase und stört dann im allgemeinen nicht.

Rechenbeispiel:

1,265 g Perboratprobe werden wie vorgeschrieben in 250 mL gelöst. 30 mL dieser Lösung werden wie üblich titriert und dabei 18,25 mL Permanganattiterlösung ($t = 1,0079$) verbraucht.

18,25 mL der verwendeten Titerlösung entsprechen

$$18,25 \cdot 1,0079 = 18,39 \text{ mL einer genau 0,1-molaren Titerlösung.}$$

Die 18,39 mL entsprechen $18,39 \cdot 7,693 = 141,51 \text{ mg Perborat.}$

Diese Menge war in den vorgelegten 30 mL Lösung enthalten!

In den gesamten 250 mL Probenlösung und damit in der Einwaage

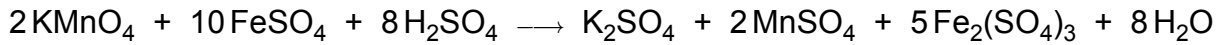
$$\text{sind daher } \frac{141,51 \cdot 250}{30} = 1179,2 \text{ mg Perborat,}$$

$$\text{also } \frac{1179,2 \cdot 100}{1265} = 93,22\% \text{ der Einwaage.}$$

Das Produkt ist also nur 93,2%ig!

PERMANGANOMETRISCHE EISENBESTIMMUNG

Bei **Abwesenheit von Chloridionen** reagiert Eisen(II) in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat glatt unter Bildung von Eisen(III)-sulfat:



(Diese Bestimmung war übrigens die erste manganometrische Bestimmung überhaupt; Marguerite 1846.)

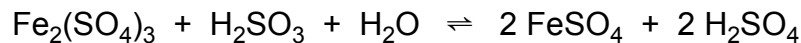
Ausführung:

Es werden 10–30 mL der 0,5–2%igen Eisen(II)-Lösung mit ca. 20 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert, mit luftfreiem Wasser verdünnt und direkt mit der Permanganatlösung titriert, bis der erste Tropfen die durch die gebildeten Fe^{3+} -Ionen gelbgefärbte Lösung ca. 60 Sekunden orange färbt. Wie beim Titerstellen angegeben, ist auch hier eine Beseitigung der gelben Farbe mit Phosphorsäure möglich.

Wenn die Probe auch **Eisen(III)-Ionen** enthält, was bei jeder etwas älteren Probe zu erwarten ist, muss vorher vollständig zu Eisen(II) reduziert werden. Ein Reduktionsmittelüberschuss muss vor der Titration aber völlig entfernt werden!

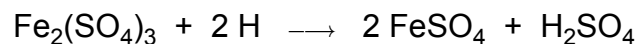
Brauchbare Reduktionsmethoden sind:

- a) Einleiten von SO_2 -Gas oder Zusatz von schwefeliger Säure. Die Lösung sollte dabei möglichst wenig sauer sein. Enthält sie zuviel freie Säure, so kann wegen des Gleichgewichtes die Reduktion unvollständig sein. (MWG!)



Anschließend wird nahe Siedetemperatur luftfreies CO_2 durchgeleitet, bis das gesamte SO_2 vertrieben ist.

- b) Reduktion mit naszierendem Wasserstoff. Zur Ausführung hängt man entweder ein Glasröhrchen mit Zink- oder Aluminiumgranalien in die stark saure, ca. 80 °C heiße Lösung, oder man lässt die Lösung langsam durch eine Säule mit amalgamierten Zink- oder Cadmiumgranalien laufen und spült dann gut nach.



Man prüft die Vollständigkeit der Reduktion, indem man einen Tropfen der Probenlösung mit etwas Rhodanidlösung mischt, wobei sich keine Rotfärbung zeigen darf!

Bei **Anwesenheit von Chloridionen** wird ein Teil des Permanganats unter Entwicklung von Chlorgas verbraucht:



(Normalerweise stören Chloridionen bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen eine Permanganattitration nicht. Die Eisenionen dürften aber eine Oxidation zu Chlor katalysieren. Man vermutet eine zwischenzeitliche Bildung von Eisen(V)-Ionen. Nach einer anderen Theorie bilden sich Mangan(III)-Ionen, die in der Lage sind Chlorid zu oxidieren.)

Zimmermann beobachtete 1882, dass die Chlorgasentwicklung fast ganz unterbleibt, wenn die Lösung einen größeren Überschuss an Mangan(II)-Ionen enthält.

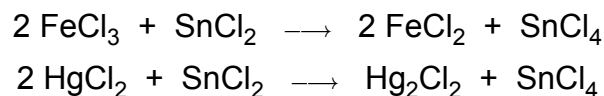
Ein Zusatz von Phosphorsäure drängt ebenfalls die Chlorentwicklung zurück und bewirkt durch komplexe Bindung der entstehenden Eisen(III)-Ionen, dass die Lösung nicht gelb gefärbt wird.

Diese beiden Tatsachen führten zur Entwicklung einer der wichtigsten Bestimmungsmethoden für Eisen, der

EISENBESTIMMUNG NACH REINHARDT - ZIMMERMANN

Grundlagen:

Die Eisenlösung wird im stark sauren Bereich mit Zinn(II)-chlorid reduziert. Ein dabei bewusst zugesetzter, **kleiner Überschuss** an Zinn(II)-Ionen wird durch anschließenden Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid entfernt, welches dabei bei richtiger Arbeitsweise nur zu unlöslichem Quecksilber(I)-chlorid, aber nicht zu metallischem Quecksilber reduziert wird.



Durch anschließendes starkes Verdünnen der Probenlösung und Zusatz größerer Mengen an Phosphorsäure und Mangansulfat wird erreicht, dass bei der folgenden Titration vom Permanganat fast ausschließlich das Eisen, aber nicht das Chlorid oder das Quecksilber(I) oxidiert wird.

Ausführung:

20–40 mL der Eisenlösung werden in einem Kolben mit 5 mL konz. HCl versetzt, fast bis zum Sieden erhitzt und unter dauerndem Umschwenken langsam und tropfenweise mit der Zinn(II)-chloridlösung versetzt, bis die Reduktion vollendet ist, d. h. bis die Lösung praktisch farblos geworden ist.

Man setzt dann noch einige Tropfen Zinnlösung im Überschuss zu, kühlt unter der Wasserleitung möglichst gut ab und versetzt abschließend mit 10 mL 5%iger Quecksilber(II)-chloridlösung.

Dieser Zusatz muss unter **sehr kräftigem Umschwenken und schnell in einem Guss** erfolgen, um örtliche Zinn(II)-Überschüsse in bezug auf das Quecksilber(II) zu vermeiden.

Das überschüssige Zinn(II)-chlorid reduziert das Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid, welches langsam als **weißer, seidigglänzender Niederschlag** ausfällt.

Erscheint **kein** Niederschlag, so wurde vorher zu wenig Reduktionsmittel zugesetzt.

Erscheint der Niederschlag durch ausgeschiedenes Quecksilber **grau**, dann war ein zu großer Überschuss an Zinn(II) in der Lösung oder die Probe wurde vorher nicht genügend abgekühlt.

Auch eine zu zaghafte Zugabe und zu langsame Vermischung können diese teilweise Überreduktion bewirken.

In all diesen Fällen ist die Probe zu verwerfen.

In einem 600-mL-Becherglas oder in einer großen Porzellanschale werden ca. 300 mL Wasser mit etwa 20 mL Reinhardt - Zimmermann - Lösung versetzt. Man gibt dann solange tropfenweise Titerlösung zu bis eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt.

In diese Lösung gießt man nach einigen Minuten die reduzierte Eisenlösung (etwas nachspülen nicht vergessen!) und titriert dann langsam, bis kurze Zeit (15–30 Sek.) eine erkennbare Rosafärbung bestehen bleibt. Bei der Verwendung eines Becherglases ist der Einsatz eines Magnetrührers sinnvoll. (Nicht zu viel Luft hinein sprudeln!)

W i s s e n s w e r t e s :

Bei der Reduktion des Eisens ist ein möglichst geringer Überschuss an Zinn(II)-chlorid anzustreben. Bei der Zugabe der Quecksilberlösung sollte daher zwar eine noch deutlich erkennbare, aber doch möglichst geringe Menge an Niederschlag entstehen.

Wie sich bei Versuchen zeigte, steigt der Permanganatverbrauch mit zunehmender Niederschlagsmenge etwas an. (Man bekommt also zu hohe Analysenwerte!)

Als Grund dafür ist anzunehmen, dass das Permanganat oder auch die gebildeten Eisen(III)-Ionen den Quecksilber(I)-Niederschlag langsam oxidieren. Größere Niederschlagsmengen begünstigen diese Möglichkeit natürlich.

Aus dem gleichen Grund muss man durch dauerndes Rühren und langsame Titration örtliche Permanganatüberschüsse vermeiden. Trotzdem sollte halbwegs zügig gearbeitet werden und keine unnötige Pause zwischen Beginn und Abschluss der Titration entstehen!

B e r e c h n u n g :

Das Eisen reagiert bei der Titrationsreaktion einwertig (es gibt ein Elektron ab). Daher entspricht

1 mL der 0,1-molaren Permanganatäquivalentlösung 0,1mmol, also 5,5847 mg Eisen.

H e r s t e l l u n g d e r L ö s u n g e n :

Reinhardt - Zimmermann - Lösung:

Eine Mischung aus 100 mL 45%iger Phosphorsäure ($d = 1,30$) und 160 mL Wasser wird vorsichtig mit 40 mL konz. Schwefelsäure versetzt.

Abschließend werden darin noch 25 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst.

Zinn(II)-chloridlösung:

Man löst 15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer Mischung aus 40 mL konz. HCl und 60 mL Wasser auf. Die Lösung ist sehr luftempfindlich und nur in weitgehend vollen, geschlossenen Flaschen einige Tage haltbar. Auch zur Entnahme von Lösung sollte die Flasche immer nur kurz geöffnet werden.

PERMANGANOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PEROXODISULFATEN

Herstellung und Eigenschaften:

Peroxodisulfate sind wichtige technische Oxidationsmittel und dienen z.B. als Desinfektionsmittel, als Bleichmittel, zum Ätzen von Metallen, zum Stärkeaufschluss usw.

Ihre Herstellung erfolgt durch Elektrolyse der entsprechenden Sulfatlösungen (Wie die erste Stufe der Wasserstoffperoxidherstellung). Durch geeignete Wahl der Konzentrations- und Temperaturverhältnisse erreicht man, dass das gegenüber den Ausgangsprodukten deutlich geringer lösliche Peroxodisulfat bereits während der Elektrolyse auskristallisiert.

Wichtig ist die Unterscheidung der Salze der Peroxodischwefelsäure, vor allem $K_2S_2O_8$ und $(NH_4)_2S_2O_8$, von den Salzen der Perschwefelsäure (Caro'sche Säure H_2SO_5), wie z.B. das Kaliumhydrogenperoxosulfat (Kaliumcaroat $KHSO_5$).

Die Caroate sind extrem starke Oxidationsmittel und werden meist iodometrisch bestimmt. Das zweite Proton der Caro'schen Säure wird erst in sehr stark alkalischem Bereich abgespalten. Sie verhält sich also wie eine einbasige Säure.

Die beiden Peroxodisulfate sind weiße, kristalline Pulver. Das Ammoniumsalz ist schwach hygroskopisch. Erst bei Temperaturen über $60^\circ C$ beginnen sie Sauerstoff abzuspalten bzw. werden sie als Bleichmittel wirksam.

Grundlagen der Bestimmung:

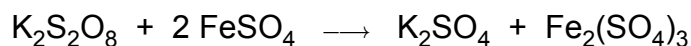
Die Peroxodisulfate sind stärkere Oxidationsmittel als Permanganat und können daher mit diesem nicht direkt titriert werden!

Zur Bestimmung muss man daher einen Umweg einschlagen:

Man lässt die Probe auf eine bekannte, überschüssige Menge Eisen(II)-sulfat einwirken, welches dabei zu Eisen(III)-sulfat oxidiert wird. Die verbleibende Menge Eisen(II)-sulfat wird dann mit Permanganat zurücktitriert.

Parallel dazu titriert man die gleiche Menge Eisen(II)-sulfat aber ohne Probenzusatz.

Die Differenz in den Verbrauchswerten der beiden Bestimmungen entspricht dann der Menge Persulfat in der eingesetzten Probenmenge.



Ausführung:

Zur Bestimmung wiegt man 2–3 g Persulfatprobe analysengenau in einen 250-mL-Messkolben ein, löst in Wasser und füllt dann bis zur Marke auf.

Die nötige Eisenlösung bereitet man sich in einem 250-mL-Messkolben durch Auflösen von 10 g Mohr'schem Salz (Eisen(II)-ammonsulfat-hexahydrat) in Wasser, welches auch noch 30 mL 1-molare Schwefelsäure enthält. (Die Lösung ist ca. 0,1-molar an Fe.)

Wie oben angegeben sind zwei kurz hintereinander erfolgende Titrationsen notwendig:

Titration A: 25 mL Eisenlösung werden mit der gleichen Menge 1-molarer Schwefelsäure angesäuert, und nach dem Verdünnen (ausgekochtes Wasser!) mit der Permanganatlösung bis zum Umschlag nach Orange titriert. Man erhält den Verbrauch "A", der bei max. ca. 25 mL liegen darf.

Titration B: Z.B. 25 mL der Probenlösung werden mit genau 25 mL der Eisenlösung sowie der gleichen Menge 1-molarer Schwefelsäure versetzt und dann ebenfalls mit der Permanganatlösung bis zum Umschlag nach Orange titriert. Man erhält den Verbrauch "B", welcher zwischen einigen Tropfen und Verbrauch "A" liegen muss.

B e r e c h n u n g :

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagieren die Peroxodisulfate bei der Bestimmung zweiwertig. Daher entspricht 1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganat-äquivalentlösung genau $1/20$ mmol der Probensubstanz.

1 mL ("A" – "B") entspricht: 13,516 mg Kaliumperoxodisulfat

bzw. 11,410 mg Ammoniumperoxodisulfat

Rechenbeispiel:

Einwaage: 2,580 g $K_2S_2O_8$, gelöst zu 250 mL; Vorlage davon 20 mL

Verbrauch A: 24,8 mL Verbrauch B: 9,6 mL Titer: 0,9860

Der Probe entsprechen $24,8 - 9,6 = 15,2$ mL der Permanganattiterlösung.

Das sind $15,2 \cdot 0,9860 = 14,99$ mL genau 0,1-molare Titerlösung.

Dieser Verbrauch entspricht $14,99 \cdot 13,516 = 202,57$ mg Kaliumperoxodisulfat.

Die 202,57 mg Persulfat waren in der Vorlage von 20 mL enthalten!

Im ganzen Messkolben und damit in der Einwaage sind daher:

$$\frac{202,57 \cdot 250}{20} = 2532,1 \text{ mg K-Persulfat.}$$

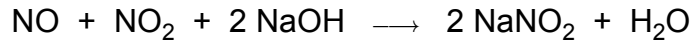
Diese 2532,1 mg sind aber $\frac{2532,1 \cdot 100}{2580} = \underline{\underline{98,14\%}}$ der Einwaage.

PERMANGANOMETRISCHE BESTIMMUNG VON NITRITEN

Herstellung und Eigenschaften:

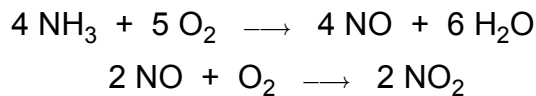
Alkalinitrite dienen vor allem für die Diazotierungsreaktionen bei der Herstellung von Azoverbindungen, besonders von Azofarbstoffen. Wichtig sind sie daneben auch als milde Oxidationsmittel, z.B. beim Färben mit Leukoküpenesterfarbstoffen.

Die Herstellung der Nitrite erfolgt durch Einleiten eines Gemisches aus NO und NO₂ in Alkalilaugen:



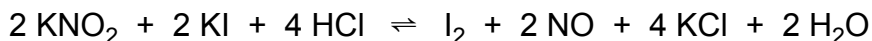
Das NO wird heute meist durch sogenannte Ammoniakverbrennung erhalten.

Mit Luftsauerstoff reagiert das farblose NO-Gas sofort unter Bildung des braunen NO₂:

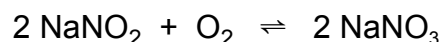


Im Handel sind die Alkalinitrite als 96–98%ige, meist ganz schwach gelblich gefärbte, etwas hygroskopische Salze. An Verunreinigungen enthalten sie meist etwas Nitrat, evtl. auch Spuren von Chlorid und Sulfat. Bei längerer unsachgemäßer Lagerung wird jedoch durch den Luftsauerstoff (besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit) ein immer größerer Anteil des Nitrits zu Nitrat oxidiert.

Nitrite sind ganz schwache Oxidationsmittel, die z.B. aus Iodidlösungen elementares Iod ausscheiden (stark pH-abhängiges Gleichgewicht!):

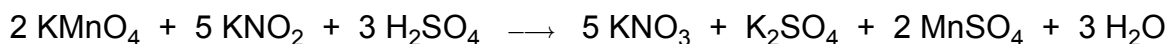


Umgekehrt lassen sich Nitrite relativ leicht oxidieren. Besonders in gelöster Form oxidiert bereits Luftsauerstoff zu Nitrat:



Grundlagen der Bestimmung:

Auch Permanganat oxidiert Nitrit leicht zu Nitrat:



Die übliche Ausführung einer Permanganattitration ist hier allerdings nicht möglich, weil das Nitrit in der Vorlage beim Ansäuern zu NO- und NO₂-Gas zersetzt würde, bevor eine Oxidation durch das Permanganat erfolgt:



Da Kaliumpermanganat aber auch in stark saurer Lösung beständig ist, kehrt man das Verfahren um und titriert eine angesäuerte genau bekannte Menge der Permanganattiterlösung mit der zu bestimmenden Nitritprobenlösung bis zur gerade eintretenden Entfärbung der Vorlage.

Da die Geschwindigkeit der Redoxreaktion relativ langsam ist, arbeitet man bei etwas höherer Temperatur. Um zu vermeiden, dass örtliche Nitritüberschüsse vor ihrer Oxidation doch noch durch die Säure zersetzt werden, ist es nötig, dass man sehr langsam titriert und laufend sehr gut umschwenkt. (Besonders gegen Ende der Titration, wenn die Permanganatkonzentration schon ziemlich gering ist!)

A u s f ü h r u n g :

Etwa 1,5–2 g feste Nitritprobe werden analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in etwas Wasser gelöst und der Kolben dann mit luftfreiem Wasser aufgefüllt.

Die Probenlösung wird dann in eine Bürette gebracht.

Man legt 10 bis 25 mL Permanganattiterlösung vor, verdünnt auf etwa 100 mL, säuert mit > 40 mL 1-molarer Schwefelsäure an und erwärmt auf 40 °C.

Dann wird langsam bis zur gerade eintretenden Entfärbung titriert, wobei man dauernd gut umschwenkt. Besonders gegen Ende der Titration sollten nicht mehr als drei Tropfen pro Minute zugesetzt werden. (Kann man im Verlauf der Titration auch nur Spuren von nitrosen Gasen an der Kolbenöffnung riechen, hat man zu schnell titriert und wird wahrscheinlich ein zu niederes Ergebnis finden!)

Um eine Oxidation des Nitrits durch den Luftsauerstoff möglichst zu unterdrücken, sollte sich die Bürettenspitze bei der Titration möglichst nahe der Flüssigkeitsoberfläche befinden. (Die Verwendung eines Magnetrührers ist hier günstig!) Eventuell erzeugt man durch Zusatz von etwas Säure und Hydrogencarbonat einen CO₂-Polster im Kolben.

Bei sehr langer Dauer der Titration sollte die Temperatur kontrolliert und evtl. wieder auf 40 °C eingestellt werden. Um eine extrem lange Titration zu vermeiden, empfiehlt sich bei völlig unbekanntem Proben ein Vorversuch mit z.B. 2 oder 5 mL Permanganatvorlage. Nötigenfalls wird man danach die Permanganatvorlage sinnvoll anpassen.

B e r e c h n u n g :

Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen, reagiert das Nitrit bei der Titration zweiwertig. 1 mL einer genau 0,1-molaren Permanganatäquivalentlösung entspricht daher 1/20 mmol Nitrit.

Das sind 3,4498 mg NaNO₂

bzw. 4,2552 mg KNO₂

bzw. 2,3003 mg NO₂⁻

Achtung: Bei der Berechnung ist zu beachten, dass der an der Bürette abgelesene Verbrauch bei der Titration der "vorgelegten Probenmenge" entspricht, und dass die im Kolben vorgelegte Menge an Permanganattiterlösung dem "Verbrauch" entspricht!

Rechenbeispiel:

1,463 g festes Natriumnitrit werden eingewogen und zu 250 mL gelöst.

Es werden 25,0 mL Permanganattiterlösung ($t = 0,9860$) vorgelegt, verdünnt, angesäuert und erwärmt. Dann wird mit der Nitritlösung bis zur eintretenden Entfärbung titriert.

Verbrauch: 19,55 mL.

Die 25,0 mL der vorgelegten Titerlösung entsprechen

$$25,0 \cdot 0,9860 = 24,65 \text{ mL einer genau } 0,1\text{-molaren Permanganatäquivalentlösung.}$$

24,65 mL einer solchen Lösung reagieren mit $24,65 \cdot 3,4498 = 85,04 \text{ mg Natriumnitrit.}$

Diese waren in der verbrauchten Nitritlösung enthalten.

In den gesamten 250 mL und damit in der Einwaage

$$\text{sind daher } \frac{85,04 \cdot 250}{19,55} = 1087,4 \text{ mg Natriumnitrit enthalten.}$$

$$\text{Diese } 1087,4 \text{ mg sind } \frac{1087,4 \cdot 100}{1463} = \underline{\underline{74,33\%}} \text{ der Nitriteinwaage.}$$