

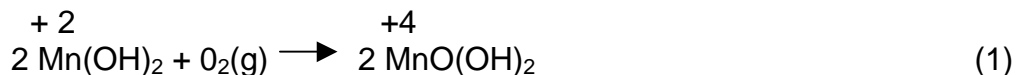
Bestimmung von gel. Sauerstoff nach Winkler

Methode 1:

Maßanalytisch nach WINKLER (1888) durch Titration einer dem gelösten Sauerstoff äquivalenten Masse Iod mit Natriumthiosulfat (Iodometrie).

Theorie:

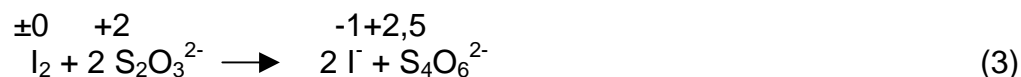
Gelöster Sauerstoff oxidiert in alkalischem Milieu Mn(2) zu Mn(4), wobei sich Oxidhydrate wechselnder Zusammensetzung bilden («Fixieren des Sauerstoffs»):



Der abgesetzte Niederschlag wird durch Zugabe von Säure (pH < 1) gelöst, wobei die durch die Umsetzung mit dem gelösten Sauerstoff entstandenen höherwertigen Manganverbindungen als Mn³⁺ Ionen in Lösung gehen. Diese wiederum oxidieren eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Masse Iodid-Ionen zu Iod, wobei sie zur ursprünglichen Oxidationsstufe + 2 reduziert werden:



Das in Freiheit gesetzte Iod läßt sich mittels einer Lösung von Natriumthiosulfat bekannten Gehalts wieder zu Iodid reduzieren, oder anders gesprochen: das in Freiheit gesetzte Iod oxidiert Thiosulfat zu Tetrathionat, wobei es selbst zu Iodid reduziert wird (Iodometrie):



Aus dem Verbrauch an Thiosulfat läßt sich indirekt der Gehalt an Sauerstoff errechnen.

Die Endpunktanzeige ist durch das vollständige Verschwinden von Iod gekennzeichnet. Dieses bildet mit einem Überschuß an Iodid das tiefbraun gefärbte Triiodid-Ion, so dass der Endpunkt aufgrund der Eigenfarbe erkennbar wäre. Dennoch wird gegen Ende der Titration eine geringe Menge Stärke-Lösung zugesetzt. Stärke bildet mit geringsten Spuren Iod in Anwesenheit von Iodid eine tiefblau gefärbte Einschlußverbindung, wobei sich in den kanalartigen Hohlräumen der schraubenförmig gewundenen Glucoseketten der Amylose atomares Iod kettenförmig einlagert. Die blaue Farbe ist auf eine weitgehend freie Beweglichkeit (Delokalisation) aller sieben Valenzelektronen des Iod, ähnlich der metallischen Bindung, zurückzuführen. Die Einlagerung der Iodatome ist reversibel, so daß nach Reduktion des Iods auch die blaue Farbe verschwindet.

Anwendungsbereich:

Die Methode ist geeignet zur Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationen > 0,2 mg/l. Bei künstlich mit Luft bzw. Sauerstoff angereichertem Wasser können die angegebenen Reagenzienmengen unzureichend sein. Es empfiehlt sich eine Verdoppelung derselben oder die elektrometrische Bestimmung.

Störungen und Vorbehandlung:

Störend wirken die meisten oxidierenden (z.B. Cl_2 , ClO^- , ClO_2 , ClO_2^- , NO_2^- , Cr(4)) oder reduzierenden (z.B. HS^- , SO_2^- , Fe(2)) Stoffe; die Ausschaltung aller dadurch hervorgerufenen Störungen wird durch das Iod-Differenzverfahren ermöglicht (DEV [1], G2).

In natürlichen, ungechlorten Wässern sind im allgemeinen kaum Störungen zu erwarten bzw. sind diese in der Arbeitsvorschrift berücksichtigt; Nitrit-Ionen werden durch Zugabe von Natriumazid, Eisen(3)-Ionen durch Zusatz von Phosphorsäure unwirksam gemacht.

Eisen(2)-Ionen müssen bestimmt und ihr O_2 -Verbrauch in Abzug gebracht werden.

$$1 \text{ mg/l Fe}^{2+} = 0,14 \text{ mg/l O}_2$$

Störungen durch gelöste organische Stoffe (KMnO_4 -Verbrauch $> 60 \text{ mg/l}$) werden ausgeschaltet durch Umwandlung der Manganhydroxide in die entsprechenden sauerstoffunempfindlichen Carbonate durch Zusatz von etwa $0,5 \text{ g}$ Natriumhydrogencarbonat nach Fällung derselben.

N-Allylthioharnstoff in Konzentrationen von $> 0,5 \text{ mg/l}$ stört die Endpunktserkennung bei der Titration.

In Wässern mit extrem hoher mikrobieller Sauerstoffzehrung (z.B. Belebungsbecken) muß der Sauerstoff durch Inaktivieren der Mikroorganismen im Augenblick der Probenahme stabilisiert werden (s. DIN 38 408-G 2 1).

Chemikalien und Reagenzien:

Mangan(2)-chlorid-Lösung: 100 g Mangan(2)-chlorid z. A., $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, werden in 150 ml Deionat gelöst.

Alkalische Iodid-Azid-Lösung (Fällungsreagenz): 70 g Natriumhydroxid z. A., NaOH , und 60 g Kaliumiodid z. A., KI , werden in 150 ml Wasser gelöst. Getrennt davon werden 2 g Natriumazid, NaN_3 in 20 ml Deionat gelöst und sodann beide Lösungen vermischt. Die Lösung soll nach dem Verdünnen und Ansäuern bei Zugabe einiger Tropfen Stärkelösung keine Farbe zeigen.

Phosphorsäure: 600 ml Phosphorsäure z. A., H_3PO_4 , Dichte= $1,71 \text{ g/ml}$, ($w = 85 \%$), werden unter Rühren zu 400 ml Deionat zugegeben.

Natriumthiosulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$: 1 Ampulle Titrisol, Merck, Art. 9909, wird mit frisch abgekochtem und unter Verschuß abgekühltem Deionat im Meßkolben zu 1000 ml aufgefüllt. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wird 1 Plätzchen Natriumhydroxid zugegeben. Die Lösung ist kühl und im Dunkeln aufzubewahren.

Zinkiodid-Stärkelösung z. A., Merck, Art. 5445.

Ausführung:

1. Labormethode: Die Probenahme erfolgt nach in 100-ml-Sauerstoffflaschen mit abgeschrägtem Glasstopfen oder in gewöhnlichen Klarglasflaschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen (Flasche und Stopfen numerieren!). Das Volumen jeder dieser Flaschen wird für eine bestimmte Temperatur auf 0,2 ml durch Auswägen bestimmt und auf der Flasche unverlierbar vermerkt, z.B. 102,6 ml (15 °C). Es empfiehlt sich, eine Korrekturtabelle für einen bestimmten Temperaturbereich anzufertigen. Sogleich nach der Probenahme wird der Sauerstoff durch Zugabe von je 1 ml Mangan(2)-chlorid-Lösung und Fällungsreagenz fixiert. Die dazu benutzten Pipetten werden bis etwas unter den Flaschenhals in die Probe eingeführt und entleert; dadurch wird sichergestellt, daß sich die Reagenzlösungen unten einschichten und nur das überstehende Wasser aus der Flasche verdrängt wird. Nach blasenfreiem Aufsetzen des Stopfens (Flasche schräg halten!) wird mehrmals gut umgeschüttelt und das Absetzen des Niederschlages abgewartet. Sodann wird nochmals geschüttelt und die Probe vor Licht geschützt unter Vermeidung größerer Temperaturunterschiede in das Labor transportiert, dort bis max. 2 Tage aufbewahrt oder nach Möglichkeit alsbald weiterbearbeitet. Dazu wird der im unteren Drittel der Flasche sich befindende Niederschlag durch Zugabe von 5 ml Phosphorsäure bei eingetauchter Pipettenspitze gelöst, nach Säurezugabe die Flasche sofort wieder verschlossen, gut durchmischt und 10 min im Dunkeln stengelassen. Die Probe wird quantitativ in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben überführt und zur Vermeidung von Iodverlusten sofort mit Natriumthiosulfat titriert (10- bzw. 25-ml-Bürette) bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nun setzt man einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert langsam bis zum Verschwinden der blauen Farbe zu Ende. Eine später wieder auftretende Blaufärbung bleibt unberücksichtigt.

Die Titration kann auch in der Sauerstoff-Flasche erfolgen. In diesem Falle saugt man von dem gut abgesetzten Niederschlag etwa ein Drittel der überstehenden Lösung vorsichtig ab (man beachte, dass dadurch ein entsprechender Verlust an Iodid entsteht!), setzt 5 ml Phosphorsäure zu und verfährt weiter wie oben angegeben, wobei die Titration in der Flasche erfolgt (Magnetrührer!).