

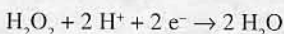
## Maßanalytische Bestimmung von Aktivsauerstoff und fachgerechte Aufarbeitung der Rückstände

WALTER KLUG, VOLKER KRAMB, DIRK RADSZIWILL, VOLKER WISKAMP

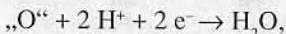
*Bei der Behandlung von Waschmitteln bietet es sich an, die Aktivsauerstoffgehalte der Waschmittelinhaltsstoffe Natriumperborat und Natriumpercarbonat iodometrisch und permanganometrisch zu bestimmen und Grundlagen der Wasserstoffperoxid-Chemie und der beiden Redoxtitrationsverfahren zu vermitteln. Die Aufarbeitung der Rückstände minimiert die Umweltbelastung und fördert das Umweltbewußtsein der Schüler.*

### Fachliche Grundlagen

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel. Jedes Molekül nimmt zwei Elektronen auf

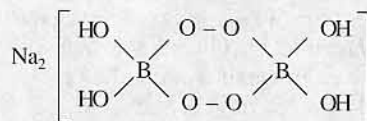


und kann deshalb als ein Äquivalent zu einem Sauerstoffatom angesehen werden



womit der Begriff „Aktivsauerstoff“ verständlich wird.

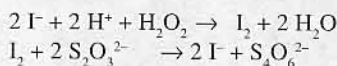
Natriumperborat ist eine echte Peroxoverbindung der folgenden Struktur:



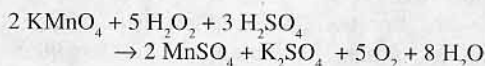
Natriumpercarbonat dagegen ist lediglich ein Perhydrat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  /1/. Beide Stoffe reagieren wie Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.

Wenn man definierte Portionen der Salze in verdünnter Schwefelsäure löst, werden entsprechende Portionen Wasserstoffperoxid freigesetzt und können maßanalytisch bestimmt werden.

Iodometrisch erfolgt dies, indem eine angesäuerte Lösung überschüssigen Kaliumiodids vorgelegt und mit der Perborat- bzw. Percarbonatlösung versetzt wird. Es entsteht eine äquivalente Menge Iod, die mit Thiosulfatmaßlösung titrimetrisch bestimmt wird:



Alternativ kann der Wasserstoffperoxid-Gehalt der angesäuerten Probelösungen durch Titration mit einer Permanganat-Maßlösung bestimmt werden:



Beide Verfahren sollten im Unterricht parallel durchgeführt und verglichen werden.

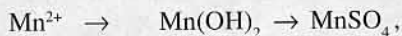
Die autitrierten Lösungen müssen fachgerecht aufbereitet werden. Dies führt zu schadstofffreien Abwässern und im Unterricht wiedereinsatzbaren Wertstoffen.

Die iodidhaltigen Lösungen werden mit überschüssigem Wasserstoffperoxid versetzt, wobei elementares Iod ausfällt. Es wird isoliert, getrocknet und wiederverwertet. Geringe Reste noch gelösten Iods werden dem Wasser durch eingerührte Aktivkohle entzogen /2/. Für die Schüler ist es besonders lehrreich, daß die gleiche Reaktion, die der analytischen Bestimmung des Wasserstoffperoxids zugrunde liegt, auch dem Iod-Recycling und damit dem Umweltschutz dient.

Zu den manganhaltigen Lösungen werden zunächst einige Tropfen schweflige Säure gegeben, um die violetten Lösungen gerade zu entfärben, so daß das gesamte Mangan in

zweiwertiger Form vorliegt. Da dieses in natürlichem Wasser in erheblichen Mengen vorkommt, wäre es zu verantworten, die Lösungen in das Abwasser zu geben.

Korrekt ist es jedoch, die Manganionen mit Natronlauge als  $Mn(OH)_2$  auszufällen und dieses dem Wasser durch Filtration zu entziehen. Der Recycling-Gedanke kann im Unterricht schließlich noch vertieft werden, indem der Hydroxidschlamm mit Schwefelsäure nach /3/ zu Mangansulfat aufbereitet wird



auch wenn wegen der in der Maßanalyse verwendeten geringen Stoffmengen nur wenig Produkt resultiert.

## Experimenteller Teil

### Geräte/Chemikalien

100-ml-Meßkolben, 20-ml-Pipette, 50-ml-Bürette, 300-ml-Erlenmeyerkolben, 500-ml-Becherglas, Uhrglas passend dazu, Magnetrührer, Nutsche, Saugflasche, Exsikkator

Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Kaliumiodid (p.a.), 0,1 molare Natriumthiosulfat-Lösung, Ammoniumheptamolybdat (p.a.), konz. Schwefelsäure, Schwefelsäure ( $w = 20\%$ ), Stärkelösung ( $w = 1\%$ ), Mangansulfat-Lösung ( $w = 3\%$ ), 0,02 molare Kaliumpermanganat-Lösung (Titereinstellung mit Natriumoxalat oder Oxalsäure-Dihydrat nach /4/), Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 30\%$ ), Natronlauge ( $w = 20\%$ ), schweflige Säure (6 %ige  $SO_2$ -Lösung), pulverförmige Aktivkohle, Calciumchlorid

### Bereitung der Stammlösungen

0,7 g Percarbonat oder Perborat werden auf der Analysenwaage genau eingewogen und mit kleinen Portionen dest. Wasser vollständig in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt. Es wird im Eisbad gekühlt; dann werden 10 ml  $H_2SO_4$  ( $w = 20\%$ ) langsam zugegeben (**Vorsicht!** Erwärmung, außerdem  $CO_2$ -Entwicklung beim Percarbonat). Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist,

wird mit Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt.

Die Stammlösungen sollten kurz nach ihrer Bereitung titriert werden, da längeres Stehenlassen zu teilweisem Verlust von Aktivsauerstoff führt.

*Hinweis:* Im Unterricht kann darauf verzichtet werden, daß jeder Schüler selbst eine Stammlösung ansetzt. Der Lehrer muß dann unmittelbar vor der Stunde eine 1-Liter-Stammlösung bereiten, von der die Schüler aliquote Teile entnehmen.

### Iodometrische Bestimmung

20 ml Stammlösung werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 80 ml Wasser verdünnt. Dann gibt man eine Lösung von 1,1 g Kaliumiodid in 30 – 40 ml Wasser hinzu, anschließend 3 Tropfen Ammoniumheptamolybdat-Lösung ( $w = 3\%$ ) als Katalysator und titriert sofort unter ständigem Umschwenken des Kolbens mit 0,1 molarer Thiosulfatmaßlösung, bis die Reaktionslösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Jetzt fügt man 2 ml 1 %ige Stärkelösung (frisch hergestellt und filtriert) zu und titriert bis zum Farbumschlag von blau nach farblos.

### Permanganometrische Bestimmung

20 ml Stammlösung werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 80 ml Wasser verdünnt. Es werden wenige Tropfen Mangansulfat-Lösung ( $w = 3\%$ ) zugegeben. Dann wird mit einer 0,02 molaren Kaliumpermanganat-Maßlösung unter ständigem Umschwenken des Kolbens titriert, bis eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt.

### Aufbereitung der iodidhaltigen Lösung

Die autitrierte Lösung wird in einem 500-ml-Becherglas unter Rühren tropfenweise mit 15 ml 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt (**Vorsicht!** Schaumbildung). Man läßt das Becherglas über Nacht mit einem Uhrglas bedeckt im Abzug stehen, saugt das ausgefallene Iod ab und prüft im Filtrat durch Zugabe von 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung auf Vollständigkeit der Iodidoxidation.

Das Iod wird mehrmals mit Wasser gewaschen und in einem nicht gefetteten Exsikka-

tor über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet. Es kann zwecks weiterer Reinigung sublimiert und im Unterricht für andere Versuche verwendet werden.

Das Filtrat, das noch etwas gelöstes Iod enthält, wird mit 1 g pulverförmiger Aktivkohle versetzt und gerührt oder längere Zeit stehen gelassen. Nach Filtration muß farbloses Wasser resultieren, das in den Ausguß gegeben werden kann. Ist dies nicht der Fall, muß die Behandlung mit Kohle wiederholt werden, ggf. unter kurzzeitigem Aufkochen. Der Filterkuchen wird der gesetzlich vorgeschriebenen Sondermüllentsorgung zugeführt.

### ***Aufbereitung der manganhaltigen Lösung***

Die austitrierte, leicht rosa gefärbte Lösung wird durch Zutropfen von schwefliger Säure gerade entfärbt. Dann wird 20 %ige Natronlauge zugetropft, bis ein pH-Wert von 12 – 13 resultiert und 10 min nachgerührt. Das ausgefallene Manganhydroxid wird über eine Nutsche, die etwa 1 cm hoch mit angefeuchtetem Kieselgur (Filterbett, verhindert ein Durchlaufen des sehr feinen Hydroxidniederschlags bzw. ein Verstopfen der Filterporen) belegt ist, abgesaugt. Das klare Filtrat wird mit Abfallsäure neutralisiert und verworfen, der Filterkuchen der Sondermüllentsorgung zugeführt.

*Hinweis:* Es können auch mehrere austitrierte Lösungen gemeinsam im 5-l-Becherglas aufbereitet werden (Wanne als Auslaufschutz unterstellen). Ein Großansatz spart Arbeitszeit und ist für die Schüler besonders eindrucksvoll.

### **Literatur**

- 1 Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K.-H.: Industrielle Anorganische Chemie. – Verlag Chemie. – Weinheim, 1986
- 2 Wiskamp, V.; Chelius, S.; Fuchsbauer, L.; Hüttenhain, S.; Klieboldt, T.; Nintschew, A.; Seifert, R.: Versuche zur Chemie des Iods unter Berücksichtigung der Stoffrückgewinnung und Abwasserbehandlung. – In: Praxis der Naturwiss. Chemie. – Im Druck
- 3 Fischer, H.: Praktikum in Allgemeiner Chemie. – Verlag Helvetica Chimica Acta/Verlag Chemie. – Basel/Weinheim, 1992
- 4 Jander, G.; Blasius, E.: Einführung in das anorganisch-chemische Grundpraktikum. – Hirzel Verlag. – Stuttgart, 1987