

Kapitel 2: Sauerstoff im Wasser

Skript: modifiziert nach D. Diem

Die gelöste Sauerstoffkonzentration, $[O_2(aq)]$, ist eine der wichtigsten Kenngrössen natürlicher Gewässer. Einerseits wird sie wegen des unendlich grossen Reservoirs in der Atmosphäre ($3.8 \cdot 10^{19}$ mol O_2) durch diese kontrolliert, andererseits ist der Sauerstoff in vielen chemischen und biologischen Reaktionen in Gewässern ein entscheidender Reaktand.

Der Austausch molekularen Sauerstoffs zwischen Wasser und Atmosphäre lässt sich als (chemische) Gleichung formulieren:



Das Gleichgewicht lässt sich über das Massenwirkungsgesetz formulieren, die Konstante von Gas / Wasser-Gleichgewichten heisst allgemein «Henrykonstante», K_H . Henrykonstanten haben eine scheinbar gemischte Einheit: für die gasförmige Spezies wird die Konzentration als Druck in bar (veraltet: atm) eingesetzt, für die gelöste Spezies ist sie in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ anzugeben. Im Falle des Sauerstoffes ist der p_{O_2} eine (höhenabhängige) Konstante, die $[O_2(aq)]$ eine Folgegrösse.

$$K_H(O_2) = \frac{\frac{p_{O_2}}{p^0}}{\frac{c_{O_2,aq}}{c^0} \cdot \gamma_{O_2,aq}} \quad (2)$$

p_{O_2}	Partialdruck von Sauerstoff in der Atmosphäre	$[p_{O_2}] = 0.20 \text{ bar}$
p^0	Standarddruck	$p^0 = 1 \text{ bar}$
$c_{O_2,aq}$	Sauerstoffkonzentration in wässriger Lösung	$[c_{O_2}] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
c^0	Standardstoffmengenkonzentration	$c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$\gamma_{O_2,aq}$	Aktivitätskoeffizient des in Wasser gelösten Sauerstoffs	$[\gamma_{O_2}] = 1$

Beachte : Die Definition des Gas-Wasser-Austausches ist nicht einheitlich geregelt, hier findet die Konvention von Prof. R. Schwarzenbach (Organische Umweltchemie) Anwendung, in welcher der Prozess als Ausgasen (Gl. 1) definiert ist. In einigen Lehrbüchern (Skript

Chemie 1) und bei Prof. L. Sigg gilt der umgekehrte Prozess mit inverser Definition der Henrykonstanten. Deswegen sollten für Henrykonstanten immer Dimensionen angegeben werden, weil sonst unklar ist, um welchen Prozess es sich handelt und welche Einheiten verwendet worden sind.

Temperaturabhängigkeit und Sättigung

Sauerstoffsättigung eines Gewässers besteht dann, wenn die gelöste Konzentration an Sauerstoff im Gleichgewicht ist mit dem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre. Die Henrykonstante, K_H , ist, wie jede Gleichgewichtskonstante K , temperaturabhängig. In guter Näherung lässt sich diese mit der van't Hoff'schen Gleichung über die Reaktionsenthalpie berechnen. Über die Temperaturabhängigkeit von K :

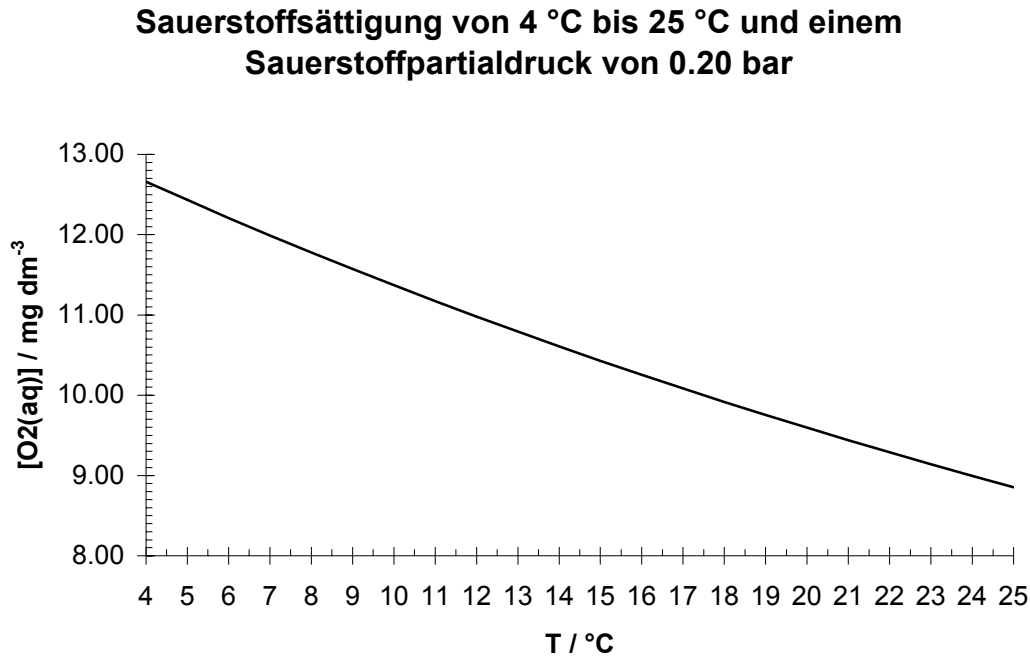
$$d \ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad [\Delta_r H^\circ] = \text{J mol}^{-1}; [R] = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}; [T] = \text{K} \quad (3)$$

erhalten wir, bei Annahme einer im Temperaturbereich T_1 bis T_2 konstanten Reaktionsenthalpie, nach Integration beider Seiten von $\ln K(T_1)$ bis $\ln K(T_2)$, resp. von T_1 bis T_2 :

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4)$$

Für den in Gl. (1) beschriebenen Prozess ist die Henrykonstante von Sauerstoff bei 25 °C: $K_H(25 \text{ °C}) = 723.0 \text{ bar (mol dm}^{-3})^{-1}$, die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ (25 \text{ °C}) = 11.71 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Sauerstoffsättigungskonzentration in reinem Wasser ist stark temperaturabhängig. Unten ist sie im uns interessierenden Temperaturbereich von 4 °C bis 25 °C aufgetragen. Aus historischen Gründen wird die Sauerstoffkonzentration in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ angegeben.



Figur 1 Sättigungskonzentration von Sauerstoff in Wasser als Funktion der Wassertemperatur. Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 0.20$ bar.

Die Sauerstoffbestimmung nach Winkler

Allgemeines

Die Messung der Sauerstoffkonzentration in Gewässern ist heikel. Ideal ist immer eine in situ Messung, z.B. mit einer Sonde, die gemeinsam mit einem Thermometer an den gewünschten Ort abgesenkt werden kann. Der Nachteil der Methode ist, dass mit den zur Zeit verfügbaren Sonden keine sehr hohe Präzision und vor allem keine hohe Empfindlichkeit erzielt wird. Werden andererseits Wasserproben zur Messung ins Labor gebracht, besteht das Problem, dass sich die Sauerstoffkonzentration der Probe zwischen Entnahmezeit und Messzeit ändert, vor allem wegen mikrobieller Sauerstoffzehrung. Um zuverlässige Messungen im Labor auch noch nach Tagen zu gewährleisten, wendet man die sogenannte «Winkler-Methode» an.

Winkler-Methode

Bei der Winkler-Methode wird der im Wasser gelöste molekulare Sauerstoff direkt am Probenahmeort «fixiert», d.h. für chemische und biologische Reaktionen unzugänglich gemacht (zusätzlich werden Mikroorganismen chemisch abgetötet). Diese Fixierung geschieht durch die chemische Reduktion des $\text{O}_{2(\text{aq})}$. Dabei werden Elektronen von Mangan auf den Sauerstoff übertragen und es kommt zur Bildung von Manganoxid (Braunstein) und Wasser.

Die proportional zum Sauerstoff entstandene Menge Manganoxid wird im Labor quantitativ bestimmt.

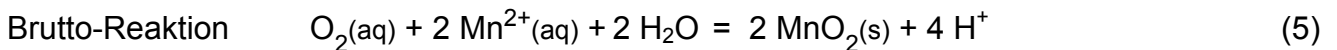
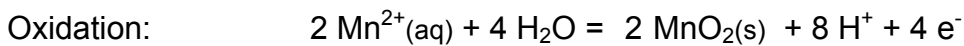
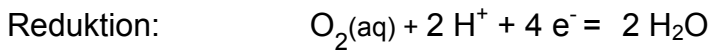
Versuchsdurchführung

- Hahnenwasser wird auf einer Heizplatte bzw. im Kühlschrank auf die gewünschte Temperatur erwärmt/gekühlt.
- Davon wird anschliessend eine Probe in eine spezielle Flasche (Winklerflasche) mit genau bekanntem Volumen überspülend gefüllt. Durch Einstossen des Stopfens wird etwas Platz geschaffen und sofort ca. 0.5 ml "Winkler-Lösung I" und 0.5 ml "Winkler-Lösung II" zugegeben. Dann wird die Winklerflasche verschlossen und einige Male gekippt. Der sich bildende feine braune Niederschlag ist das gefällte Manganoxid.
- Durch Winkler I werden der Probe ca. 0.01 M an Mangan(II)-Ionen ($\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$) zugegeben, durch Winkler II ca. 0.05 M an Hydroxidionen ($\text{OH}^{-}(\text{aq})$, $\text{pH} \approx 12.7$) und ca. 0.01 M an Iodidionen ($\text{I}^{-}(\text{aq})$).
- Der klare wässrige Überstand (enthält keinen gelösten Sauerstoff mehr!) wird bis ca. 1 cm über dem Manganoxid - Niederschlag am Wasserstrahlvakuum abgesaugt
- **Mit Brille und Handschuhen:** Der Suspension ca. 2 ml Schwefelsäurelösung 50 % zupipettieren
- Mit 0.050 M Natriumthiosulfatlösung mittels Dosimat titrieren, bis die braungelbe Farbe sehr hellgelb ist
- Einige Tropfen Stärkelösung als Indikator zugeben, dadurch kommt es zu einem Farbumschlag nach blauschwarz
- Zu Ende titrieren bis die Farbe gerade verschwunden ist (± 1 Tropfen!)
- Verbrauch und Konzentration der Titratorlösung und Flaschenvolumen (-faktor) notieren.

Die Chemischen Reaktionen

Sauerstofffixierung

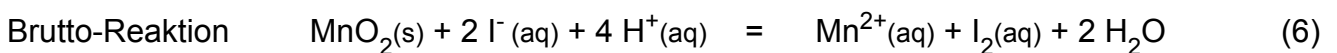
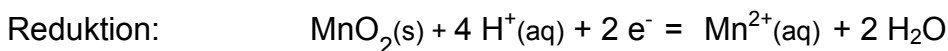
Fixierung des gelösten Sauerstoffs als Manganoxid in basischem Milieu:



Mangan und Hydroxid sind je in mindestens 100-fachem Überschuss vorhanden, die Reaktion geht sehr schnell und das Gleichgewicht liegt extrem rechts. Das in der Winklerlösung II miteingebrachte Iodid reagiert im Basischen nicht mit Manganoxid, erst beim Ansäuern wirkt es als dessen Reduktionsmittel.

Reduktion des Manganoxides

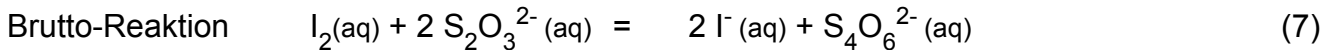
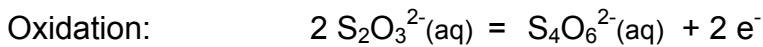
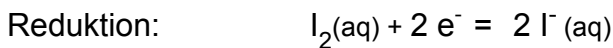
Gemäss folgender Redoxreaktion kommt es zur Reduktion des Manganoxids durch Iodid in saurem Milieu (nach Ansäuern durch Schwefelsäure):



Iodid und Protonen sind wiederum im Überschuss, das Gleichgewicht liegt extrem rechts.

Die *Bestimmung von Iod durch Redox Titration mit Thiosulfat als Reduktionsmittel* (sog. Iodometrie) erlaubt dann einen Rückschluss auf die ursprüngliche Menge des gelösten Sauerstoffs im Probevolumen.

Redoxtitration des Iods durch Thiosulfat

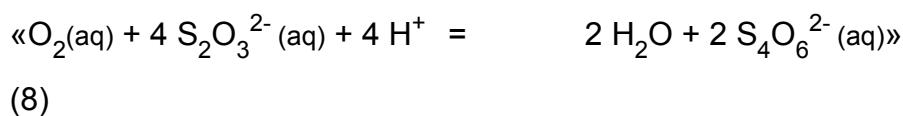


Der Verbrauch an Thiosulfat ist der Urmenge des gelösten Sauerstoffes direkt proportional. Was im Endeffekt geschehen ist, lässt sich durch Addieren der 3 vorhergehenden Gleichungen zeigen.

Die Gesamtgleichung

Durch Addieren von (5) + 2·((6)+(7)) und Kürzen erhält man formal die Gesamtreaktion:

«Titrieren von gelöstem Sauerstoff mit Thiosulfat zu Wasser und Tetrathionat»:



Ein Sauerstoffmolekül benötigt zur Reduktion zu Wasser 4 e⁻ und 4 H⁺. **Vier** Thiosulfationen geben bei der Oxidation zu zwei Tetrathionationen 4 e⁻ ab (nicht pH-abhängig!), daher die **1:4-Stöchiometrie**, die uns auch den Schlüssel zur Berechnung liefert.

Berechnung

Die Berechnung basiert auf der molekularen resp. molaren Äquivalenz transferierter Elektronen aller Teilprozesse. Für die **Sauerstoffmenge** im Probenvolumen V_{Pr} erhalten wir:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{e_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{e_{\text{O}_2}} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{4} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot v_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad (9)$$

$e_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Menge transferierter e ⁻ pro Mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[e_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}] = \text{mol}_{\text{e}^-} \cdot (\text{mol}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})^{-1}$
e_{O_2}	Menge transferierter e ⁻ pro Mol O_2	$[e_{\text{O}_2}] = \text{mol}_{\text{e}^-} \cdot (\text{mol}_{\text{O}_2})^{-1}$
n_{O_2}	Stoffmenge $\text{O}_2(\text{aq})$ im Probenvolumen	$[n_{\text{O}_2}] = \text{mol}_{\text{O}_2}$
$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Stoffmenge zutitrierter Titratorlösung	$[n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}] = \text{mol}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

$c_{S_2O_3^{2-}}$	Konzentration der Titratorlösung	$[c_{S_2O_3^{2-}}] = \text{mol}_{S_2O_3^{2-}} \cdot \text{dm}^{-3}$
$v_{S_2O_3^{2-}}$	Volumen zutitrierter Titratorlösung	$[v_{S_2O_3^{2-}}] = \text{dm}^3$

Für die **Stoffmengenkonzentration** Sauerstoff im Probenvolumen ergibt sich:

$$c_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{V_{Pr}} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot v_{S_2O_3^{2-}}}{4 \cdot V_{Pr}} \quad (10)$$

c_{O_2}	Konzentration von $O_2(\text{aq})$ in der Probe	$[c_{O_2}] = \text{mol}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3}$
V_{Pr}	Volumen der fixierten Probe (Flaschenvol.)	$[V_{Pr}] = \text{dm}^3$

Für die traditionell üblichere Angabe der Sauerstoffkonzentration in Milligramm pro Liter wird:

$$c'_{O_2} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot M_{O_2} \cdot 10^3}{4 \cdot V_{Pr}} \cdot v_{S_2O_3^{2-}} \quad (11)$$

c'_{O_2}	Konzentration von $O_2(\text{aq})$	$[c'_{O_2}] = \text{mg}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3}$
M_{O_2}	Molmasse von $O_2(\text{aq})$	$[M_{O_2}] = 32 \text{ g}_{O_2} \cdot (\text{mol}_{O_2})^{-1}$

Für eine vorgegebene Konzentration der Titratorlösung (Thiosulfat) lässt sich der ganze Bruchterm in Gl (11) für jedes Flaschenvolumen (bei den von uns verwendeten Flaschen ca. 114 ml) als einen einzigen Faktor angeben:

Der "Flaschenfaktor" F : Er ist auf den Flaschen eingätzt und ca. 3.5. Er gilt **nur** für eine Titratorlösung der Konzentration **0.050 M** und einen Volumenverbrauch in Millilitern. Er liefert das Resultat in Milligramm gelösten Sauerstoff pro Liter Probe.

$$c'_{O_2} = F \cdot v'_{S_2O_3^{2-}} \quad (12)$$

c'_{O_2}	Konzentration von $O_2(\text{aq})$	$[c'_{O_2}] = \text{mg}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3}$
F	Flaschenfaktor auf Probeflasche	$[F] = \text{mg}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-3}$
$v'_{S_2O_3^{2-}}$	Volumen zutitrierte Titratorlösung	$[v'_{S_2O_3^{2-}}] = \text{cm}^3_{S_2O_3^{2-}}$

Berechnung der relativen Sauerstoffsättigung

Als relative Sauerstoffsättigung wird das Verhältnis zwischen effektiver Sauerstoffkonzentration und Sättigungskonzentration bei derselben Temperatur bezeichnet. Meistens erfolgt deren Angabe in Prozent:

$$s = \frac{c^{eff}(T)}{c^{sat}(T)} \cdot 100 \% = \frac{c^{eff} \cdot K_H(T)}{p_{O_2}} \cdot 100 \% \approx c^{eff} \cdot K_H(T) \cdot 5 \cdot 100 \% \quad (13)$$

s	relative Sauerstoffsättigung	$[s] = \%$
$c^{eff}(T)$	gemessene Sauerstoffkonzentration bei T	$[c^{eff}] = \text{mol}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3}$
$c^{sat}(T)$	berechnete Sättigungskonzentration bei T	$[c^{sat}] = \text{mol}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3}$
$K_H(T)$	Henrykonstante von O_2 bei der Temperatur T	$[K_H] = \text{bar} \cdot (\text{mol}_{O_2} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre	$[p_{O_2}] = \text{bar}$

Lösungen

Winkler I	Wasser "Nanopur" (H_2O)	$\approx 200 \text{ ml}$
	Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O(s)}$):	400 g ($\approx 2 \text{ mol}$)
	Wasser "Nanopur" (H_2O)	add: 1000 ml
Winkler II	Wasser "Nanopur" (H_2O)	$\approx 300 \text{ ml}$
	Natriumhydroxid (NaOH(s)):	400 g ($\approx 10 \text{ mol}$)
	Natriumiodid (NaI(s)):	400 g ($\approx 2.7 \text{ mol}$)
	Natriumazid ($\text{NaN}_3\text{(s)}$):	10 g ($\approx 0.27 \text{ mol}$)
	Wasser "Nanopur" (H_2O)	add: 1000 ml
Schwefelsäure !! wird extrem heiss – immer Säure zu Wasser geben, nie umgekehrt !!		
• Brille !!		
• Handschuhe !!		
• Sorgfalt !!		
	Wasser "Nanopur" (H_2O)	100 ml
	Schwefelsäure conc. ($\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 98 \%$)	100 ml
Thiosulfat	Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(s)}$)	0.050 M-Lösung
	(aus Titrisol hergestellt)	

Aufgaben

Vor dem Praktikum

Beantworten Sie die folgenden Fragen nach der Lektüre dieser Anleitung:

- 1) Wann spricht man von Sauerstoffsättigung eines Gewässers?

.....

- 2) Wovon hängt die im Wasser maximal lösbare Menge an Sauerstoff ab (bei konstantem Sauerstoffpartialdruck)?

.....

- 3) Wie lautet die Reaktionsgleichung der Redoxtitration? Welche Spezies werden reduziert, welche oxidiert?

.....

- 4) Worauf ist beim Verdünnen einer konzentrierten Säure unbedingt zu achten?

.....

Im Praktikum

- 1) Bestimmen Sie experimentell die Sauerstoffkonzentrationen in mg/L von 2-3 Hahnenwasserproben mit unterschiedlicher Temperatur.

- 2) Ermitteln Sie rechnerisch die Sauerstoffsättigungskonzentrationen bei den entsprechenden Temperaturen.

- 3) Machen Sie eine Aussage über die relative Sauerstoffsättigung der einzelnen Proben.