

## Aufgaben zur Dichromatometrie und CSB-Wert

### 1. Dichromatometrie – allgemein

**1.1** 40 mL einer  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösung verbrauchen bei der Titration 19,6 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 1,020$ . Wie viel Milliliter der  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösung müssen mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 L verdünnt werden, damit die entstehende Lösung  $\beta(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$  besitzt?

**1.2** Einige Analyte lassen sich nicht so einfach chromatometrisch ermitteln, wie  $\text{Fe}^{2+}$ , weil sie mit dem  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  viel langsamer reagieren. Wie geht man in solchen Fällen vor? Begründen Sie!

**1.3** Zur Einstellung einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Maßlösung werden 20,0 mL der Lösung mit ca. 1,0 g Kaliumiodid versetzt. Anschließend wird die Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung ( $c = 0,1000 \text{ mol/L}$ ) bis zum Farbumschlag von blau nach grün versetzt. Der Verbrauch an Thiosulfat-Maßlösung beträgt 18,8 mL.

a) Geben Sie die relevanten Reaktionsgleichungen an und erklären Sie die auftretenden Farben durch Angabe der zugrundeliegenden Stoffe.

b) Berechnen Sie den Titer der Lösung, wenn die Sollkonzentration  $c_{\text{soil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01667 \text{ mol/L}$  ( $\frac{1}{60} \text{ mol/L}$ ) beträgt.

### 2. CSB-Wert

**2.1** Der CSB-Wert kann sowohl durch titrimetrische als auch durch fotometrische Methoden ermittelt werden.

- Erklären Sie wofür die Abkürzung CSB-Wert steht, und wofür dieser ein Maß/Kennzahl ist.
- Beschreiben Sie, wie bei der titrimetrischen Methode vorgegangen wird. Wie funktioniert die fotometrische Methode, wenn man bedenkt, dass bei der Reaktion grünes  $\text{Cr}^{3+}$  entsteht.

**2.2** 100 mL einer Abwasserprobe wurden mit Schwefelsäure angesäuert und mit 20 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ( $c$  ist nicht genau bekannt) versetzt. Nach Reaktionsende verbraucht die noch vorhandene Dichromat-Stoffmenge bei der Titration 8,2 mL Ammoniumeisen(II)-sulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,994$ ). Bei der Blindprobe wurden statt 100 mL Abwasser, 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Hier lag der Verbrauch bei der Titration bei 15,6 mL Ammoniumeisen(II)-sulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,994$ ). Berechnen sie den CSB-Wert der Lösung in mg/L.

**2.3** Der CSB-Wert einer Abwasserprobe, die Glykol (Ethandiol) in der Konzentration  $\beta = 150 \text{ mg/L}$  enthält, kann dichromatometrisch ermittelt werden.

- Notieren Sie die Redox-Reaktion die während der Titration stattfindet.
- Welches Volumen an Kaliumdichromatmaßlösung ( $c = 0,01667 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,9840$ ) wird rechnerisch für 1 L Abwasser verbraucht? Antwort: 245,5 mL
- Berechnen Sie den CSB-Wert der Abwasserprobe. Antwort:  $\beta(\text{O}_2) = 193 \text{ mg/L}$

**2.4** Ein Aceton-haltige Wasserprobe hat den CSB-Wert  $\beta(\text{O}_2) = 480 \text{ mg/L}$ .

- Notieren Sie die Redox-Reaktion die während der Titration stattfindet.
- Welches Volumen an Kaliumdichromatmaßlösung ( $c = 0,01667 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,9840$ ) wird rechnerisch verbraucht, wenn 50 mL Abwasserprobe eingesetzt werden?
- Berechnen Sie die Stoffmenge  $n(\text{Aceton})$  in 50 mL Abwasserprobe.

## Musterlösungen

1.1

Zuerst ermitteln wir anhand des Titrationsergebnisses den genauen Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  in der Maßlösung.

Ablaufende Reaktion:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

- Bis zum ÄP zugesetzte  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Stoffmenge:  $n = c \cdot V \cdot t = 0,01667 \text{ mol/L} \cdot 0,0196 \text{ L} \cdot 1,020 = 0,0003332 \text{ mol}$
- aus dem Koeffizientenverhältnis berechnete  $\text{Fe}^{2+}$ -Stoffmenge:  $n = 0,0019992 \text{ mol}$
- $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration:  $c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n}{V} = \frac{0,0019992 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,04998 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \beta(\text{Fe}^{2+}) = c \cdot M = 2,7911 \frac{\text{g}}{\text{L}}$

Verdünnungsformel:  $\beta_1 \cdot V_1 = \beta_2 \cdot V_2 \Rightarrow 1 \text{ g/L} \cdot 1 \text{ L} = 2,7911 \text{ g/L} \cdot V_2 = \text{ca. } 0,3582 \text{ L}$

Es müssen ca. 358,2 mL der Lösung mit VE-Wasser auf 1 Liter verdünnt werden.

1.2

Man gibt einen Überschuss an Dichromationen dazu und lässt den Analyt damit „in Ruhe“ abreagieren, i.d.R. einige Minuten kochen. Die am Ende noch vorhandene Dichromat-Stoffmenge wird dann mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Maßlösung (i.d.R. Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung) zurück reagieren. D.h. man wählt die Methode der Rücktitration.

1.3

a) Durch das entstehende Iod färbt sich die Lösung nach Zugabe von Kaliumiodid dunkelbraun. Bei der Titration mit Thiosulfat-Maßlösung wird kurz vor dem Umschlagpunkt Stärke als Indikator zugegeben. Mit dem noch vorhandenen  $\text{I}_2$  entsteht der Iod-Stärke-Komplex mit der blaue Farbe führt. Der Umschlagpunkt ist erreicht, wenn auch die letzten Iodmoleküle abreagiert haben. Nun ist die grüne Farbe der Chrom(III)-Ionen zu sehen.

b) Reaktion zwischen Dichromat und Iodid:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$

Titration des entstandenen Iods:  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$  // \*3 (um  $\text{I}_2$  anzupassen)

Zusammenfassung der beiden Rktgl.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Zugegebene Thiosulfat-Stoffmenge am Umschlagpunkt:  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0188 \text{ L} = 0,00188 \text{ mol}$

Vorgelegene Dichromat-Stoffmenge:  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,00188 \text{ mol} : 6 \approx 0,00031333 \text{ mol}$  (wegen Koeff.verhältnis)

Ist-Konzentration der Kaliumdichromatlösung:  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{n}{V} = \frac{0,00031333 \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} \approx 0,015667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\text{Titer: } t = \frac{c_{\text{ist}}}{c_{\text{Soll}}} = \frac{0,0156667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,0166667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,9400$$

2.1

- a) Der **Chemische Sauerstoffbedarf** (CSB, engl. *chemical oxygen demand*, COD) ist als Summenparameter ein Maß für die Summe aller im Wasser vorhandenen, unter bestimmten Bedingungen oxidierbaren Stoffe. Er

gibt die Menge an Sauerstoff (in mg/l) an, die zu ihrer Oxidation benötigt würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre.

b) Zur Ermittlung des CSB wird eine Wasserprobe mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit einer vorgegebenen genauen Menge des starken Oxidationsmittels Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) erhitzt, unter Zusatz von Silbersulfat als Katalysator. Bei chloridhaltigen Proben muss das Chlorid zuvor entfernt oder mit Quecksilbersulfat maskiert werden, damit seine Oxidation zu Chlor nicht den Messwert fälschlich erhöht.

b) titrimetrische Methode: Die Menge an verbrauchtem Dichromat wird über Bestimmung des verbliebenen Dichromats berechnet und daraus die äquivalente Menge Sauerstoff  $O_2$  berechnet. Die verbliebene Menge des Dichromats titrimetrisch mit Ammonium-Eisen-(II)-Sulfat-Lösung und Ferroin-Indikator bestimmt (Verfahren DEV H41, H43 und H44).

photometrischen Verfahren wird die Wasserprobe ebenfalls mit heißer Schwefelsäure versetzt und Dichromat zugegeben, das zu  $Cr^{3+}$  reduziert wird. Die grüne  $Cr^{3+}$  wird photometrisch quantifiziert.

2.2

Siehe Unterricht

2.3.

*siehe unterstrichene „Antworten“. Stehen direkt bei den Aufgabenstellungen.*

2.4

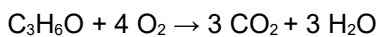
a) Bei der Titration reagiert das überschüssige Dichromat mit dem Eisen(II) der Maßlösung! Bei der verlangten Reaktionsgleichung ist also nicht das Aceton beteiligt!

Ablaufende Reaktion:  $Cr_2O_7^{2-} + 6 Fe^{2+} + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 7 H_2O$

b) Pro Liter Wasser werden 480 mg  $O_2$  benötigt (da CSB = 480 g/L). D.h. für 50 mL Abwasserprobe werden dann 24 mg  $O_2$  benötigt (Dreisatz). Da sind 0,00075 mol  $O_2$ . **Umrechnung in Dichromat:** Sie entsprechen 0,0005 mol  $Cr_2O_7^{2-}$ -Ionen (denn 1 mmol  $Cr_2O_7^{2-}$  entspricht 1,5 mmol  $O_2$ ; vgl. auch U-Unterlagen und auch „blaues Buch“ im Kapitel zum CSB-Wert)

$n = c \cdot V \cdot t \Rightarrow 0,005 \text{ mol} = 0,01667 \text{ mol/L} \cdot V \cdot 0,9840 \Rightarrow \mathbf{V = 0,3048 \text{ L (d.h. 304,8 mL)}}$ .

c) Zur Oxidation des Aceton werden rechnerisch 0,00075 mol  $O_2$  benötigt (vgl. Antwort zu Teilaufgabe b)



Mit dem Koeffizientenverhältnis 1 : 4 folgt:  $n(\text{Aceton}) = 0,00075 \text{ mol} : 4 = 0,0001875 \text{ mol Aceton}$ .