Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Permanganatverbrauches von Trinkwasser nach Schulze's Verfahren

Von

L. Grünhut.

E. Rupp¹⁾ und M. Duyk²⁾, ferner A. F. Drschewezky³⁾, sowie M. Schmidt⁴⁾ haben vor längerer Zeit auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht, die sich bei der Bestimmung des Permanganatverbrauches von Trinkwasser und anderen Wassern nach Kubel's Verfahren⁵⁾ zeigt. Bringt man nämlich hierbei, der Vorschrift gemäß, das Permanganat bei saurer Reaktion zur Einwirkung auf die organischen Stoffe des Wassers, so ergibt sich neben dieser Einwirkung zuweilen noch eine ungewollte Nebenreaktion mit den im Wasser gelösten Chlorionen. Man findet nämlich, sofern deren Konzentration einigermaßen beträchtlich ist — etwa 200 mg pro Liter überschreitet — infolge ihrer Umwandlung zu elementarem Chlor zu hohe Werte für den Permanganatverbrauch. Diese Fehlerquelle wird, wie Rupp¹⁾ und Schmidt zeigten — mit Ausnahme eines nachträglich von E. Rupp⁶⁾ erwähnten, theoretisch übrigens nicht ohne weiteres zu deutenden Spezialfalles — vermieden, wenn die Oxydation mittels Permanganats bei alkalischer Reaktion, also nach der Vorschrift von Schulze⁷⁾, ausgeführt wird. Gelegentlich der diesjährigen, in Charlottenburg

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **3**, 676 (1900); vergl. diese Zeitschrift **41**, 775.

²⁾ Annales de chimie analytique **6**, 121 (1901); vergl. diese Zeitschrift **41**, 774.

³⁾ Wratsch **22**, 40 u. 82 (1901); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 133.

⁴⁾ Wratsch **22**, 570 (1901); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 134.

⁵⁾ Vergl. Kubel und Tiemann. Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. von G. Walter und A. Gärtner, S. 255.

⁶⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 418; vergl. diese Zeitschrift **44**, 646.

⁷⁾ H. Trommsdorff, diese Zeitschrift **8**, 344; vergl. auch R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. **2**, 168.

abgehaltenen, Ferienkurse für Nahrungsmittelchemiker habe ich darauf hingewiesen, dass diese Beobachtungen bei Erörterung der Frage, welche der beiden Methoden zur Bestimmung des Permanganatverbrauches zur alleinigen und allgemeinen Anwendung empfohlen zu werden verdient¹⁾, den Ausschlag zugunsten des Verfahrens von Schulze geben.

Ganz neuerdings habe ich nun in einem besonderen Falle auch eine, allerdings leicht zu beseitigende, Fehlerquelle der Schulze'schen Methode aufgefunden. Sie zeigt sich bei manganhaltigem Wasser. Kocht man ein solches, der Vorschrift gemäß, nach Zusatz von Natronlauge und Kaliumpermanganat, so wird hierbei das anfangs durch das Alkali ausgefällte Manganhydroxyd durch den Sauerstoff der Luft unter Dunkelfärbung zu höheren Oxydationsstufen oxydiert. Säuert man, nach beendigtem Kochen und erfolgter Abkühlung auf 60°, mit Schwefelsäure an und fügt titrierte Oxalsäurelösung hinzu, so wird letztere durch die leicht Sauerstoff abgebenden höheren Manganoxyside oxydiert. Dies bedingt bei dem nunmehr folgenden Zurücktitrieren des Oxalsäureüberschusses mittels Permanganats einen verminderten Verbrauch an letzterem, und somit einen zu niedrigen Wert für den Permanganatverbrauch des zu untersuchenden Wassers.

Da sich der Effekt der soeben ihrem qualitativen Verlauf nach geschilderten Reaktion auf das quantitative Ergebnis nicht ohne weiteres theoretisch übersehen lässt, versuchte ich denselben experimentell zu ermitteln. Je 100 *ccm* einer verdünnten Mangansulfatlösung von bekanntem Gehalt wurden — ganz wie bei Schulze's Verfahren der Wasseruntersuchung — mit 0,5 *ccm* 33-prozentiger Natronlauge versetzt, aufgekocht und 10 Minuten im Kochen erhalten. Dann liess ich auf 60° abkühlen, säuerte mit 5 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,27 an und fügte 25 *ccm* $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung hinzu. Nachdem der gesamte Niederschlag in Lösung gegangen war, wurde der Oxalsäureüberschuss mittels $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung zurückgemessen. Bei drei solchen Versuchen erhielt ich folgende Ergebnisse:

1) Eine Entscheidung hierüber erscheint deshalb wünschenswert, weil beide Methoden nicht immer so nahe bei einander liegende Werte liefern, wie sie F. Tiemann (Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. von G. Walter und A. Gärtner, S. 273) bei vergleichenden Untersuchungen fand. Vergl. z. B. E. Ruppin, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **3**, 686 (1900).

100 ccm der untersuchten Lösung enthielten Manganoion		Es wurde verbraucht Oxalsäure		auf 1 Mol Manganoion wurde verbraucht: Oxalsäure Mol
Millimol	mg	$\frac{1}{100}$ -Normal- Lösung ccm	entsprechend Millimol	
0,0512	2,82	9,49	0,0475	0,93
0,0102	0,56	2,05	0,0103	1,01
0,0051	0,28	0,98	0,0049	0,96

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auf je 1 Mol Manganoion im Verlauf der geschilderten analytischen Operation rund 1 Mol Oxalation verbraucht wird, wobei übrigens bei etwas höherer Konzentration die Reaktion nicht ganz eben so weit fortzuschreiten scheint wie bei geringerer.

Dieses Ergebnis lehrt zunächst, dass die Oxydation des anfänglich ausgefallten Manganohydroxydes durch den Luftsauerstoff weiter geht, als man nach den in der Literatur meist sich findenden Angaben erwarten sollte, nämlich weiter als bis zum Manganomanganihydroxyd, ja noch weiter als bis zum Manganihydroxyd. Denn läge zum Beispiel das letztere vor, so müsste sich die Reaktion zwischen ihm, Oxalation und Wasserstoffion nach folgender Gleichung abspielen:

$$2 \text{ Mn}(\text{OH})_3 + \text{C}_2\text{O}_4'' + 6 \text{ H}^+ = 2 \text{ Mn}'' + 2 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O},$$

es käme also auf je zwei Mol Mangan ein Mol Oxalation. Da meine Versuche einen doppelt so hohen Verbrauch an letzterem ergaben, so muss es schon eine noch höhere Oxydationsstufe des Mangans, nämlich Manganperhydroxyd, vielleicht $\text{MnO}(\text{OH}_2)$, sein, die in die Schlussreaktion eintritt. Diese verläuft dann nach der Gleichung:

$$\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{O}_4'' + 4 \text{ H}^+ = \text{Mn}'' + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O},$$

und damit decken sich meine experimentellen Befunde.

Die so erwiesene Tatsache, dass in alkalischer Flüssigkeit suspendiertes Manganohydroxyd nahezu vollständig durch den Sauerstoff der Luft in ein Hydrat des Manganperoxyds übergeführt wird, hat nur auf den ersten Blick etwas befremdendes. Denn wenn auch die meisten unserer Lehr- und Handbücher der anorganischen Chemie nichts über eine so weit gehende Oxydation aussagen, so ist andererseits diese Reaktion in der Technik längst bekannt. Ist sie es doch, auf der die Regeneration des Weldonschlammes beruht!

Ich habe mich davon überzeugt, dass nicht nur beim Kochen, sondern sogar schon bei Zimmerwärme die Oxydation nahezu vollständig

bis zum Perhydroxyd fortschreitet, denn eine Wiederholung des Versuches mit 0,0512 Millimol Manganioion ergab, auch unter Ersatz des 10 Minuten währenden Kochens durch ein eben so langes Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, einen Verbrauch von 0,85 Mol Oxalation auf 1 Mol Mangan.

Im Vorübergehen möchte ich darauf hinweisen, dass diese Ergebnisse auch für die Methode zur Manganbestimmung im Trinkwasser von Baumert und Holdefleiss¹⁾ Bedeutung besitzen. Sie beruht auf der jodometrischen Titrierung eben jener Oxydationsprodukte, von denen hier die Rede ist, und die auch die genannten Verfasser, wie üblich, für Manganihydroxyd hielten. Würde man, von einer solchen unzutreffenden Voraussetzung ausgehend, den Mangantiter der benutzten Natriumthiosulfatlösung aus ihrem Wirkungswert gegen Jod berechnen, so würde man zu hohe Mangangehalte finden. Baumert und Holdefleiss sind dieser Fehlerquelle dadurch entgangen, dass sie jenen Titer durch Ausführung eines Versuches mit Manganolösung von bekanntem Gehalt ermittelten. — Ein anderes, auf derselben Reaktion beruhendes Verfahren ist Winkler's Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes²⁾. Für dieses ist die Oxydationsstufe, die der Manganniederschlag erreicht, belanglos, ein Irrtum hierüber also auch ohne Bedeutung für das Ergebnis, weil — wie man leicht erkennt — der Manganoxyd-Sauerstoff in gleicher Weise mit Jodion reagiert, wie der Peroxydsauerstoff, der eine wie der andere also jodometrisch in gleicher Weise bestimmbar ist.

Doch kehren wir nun zur Frage des Einflusses auf die Ermittlung des Permanganatverbrauches zurück! Wir hatten erkannt, dass praktisch je 1 Mol im Wasser enthaltenes Manganioion 1 Mol Oxalation für sich beansprucht und mithin der Zurücktitrierung durch Permanganat entzieht. Diese Zurückmessung müsste sich nach der Gleichung:

abspielen; für jedes Mol in Verlust gegangene Oxalsäure, mithin auch für jedes Mol Manganioion, werden demnach 0,4 Mol Kaliumpermanganat zu wenig verbraucht. Das heisst mit anderen Worten: je 1 mg Manganioion in 1 l Wasser lässt den Kaliumpermanganatverbrauch nach Schulze theoretisch um 1,15 mg pro Liter,

¹⁾ Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 177 (1904); vergl. diese Zeitschrift 46, 69.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 21, 2843 (1888); vergl. diese Zeitschrift 28, 366.

praktisch jedenfalls nur um einen wenig kleineren Betrag, zu niedrig finden.

Hätte ein Wasser zum Beispiel einen Permanganatverbrauch von 5 mg pro Liter, so könnte derselbe durch gleichzeitig in 1 l vorhandene 4,35 mg Manganion vollständig verdeckt werden; überträte der Mangan-gehalt diesen Betrag, so würde man nach Schulze einen negativen Permanganatverbrauch finden. In der Tat habe ich kürzlich Wasserproben analysiert, bei denen diese letzte Eventualität in zunächst sehr überraschender Weise auftrat.

Die hier aufgedeckte Fehlerquelle ist leicht zu vermeiden, wenn man bei manganhaltigen Wassern sich folgender, das Prinzip der Methode nicht berührenden, Abänderung des Schulze'schen Verfahrens bedient: 120 bis 150 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,6, beziehungsweise 0,75 ccm 33-prozentiger Natronlauge versetzt, wenige Minuten unter gelegentlichem Umschwenken stehen gelassen und hierauf durch einen Gooch- oder Neubauertiegel filtriert. 100,5 ccm des klaren Filtrates benutzt man dann in gewohnter Weise zur Ausführung der Bestimmung nach Schulze. Da der Manganniederschlag durch die Filtration entfernt worden ist, kann er nicht mehr störend auf das Ergebnis wirken. In dieser Art erhielt ich denn auch bei manganhaltigem Wasser einwandfreie Ergebnisse.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Literatur. Von den zahlreichen Neuerscheinungen der letzten Zeit ist vor allem der »Leitfaden der theoretischen Chemie« von W. Herz¹⁾ zu nennen, der als Einführung in dieses Gebiet für Studierende der Chemie, Pharmazie und Naturwissenschaften, Ärzte und Techniker dienen soll. Wie aus dem Vorwort hervorgeht, hat W. Herz sein

¹⁾ Stuttgart 1912, Verlag von Ferdinand Enke, Preis 7.— M.