

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék**

**MTA, Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport**

**MENNYISÉGI ANALITIKAI KÉMIAI GYAKORLATOK**

**4. átdolgozott kiadás**

Összeállították:

Dr. Gajdáné Dr. Schrantz Krisztina, egyetemi adjunktus

Károlyné Dr. Lakatos Andrea, tudományos munkatárs

Dr. Dombi András, egyetemi docens

## BEVEZETÉS

A jegyzet rendeltetése a Tanszéken oktatott kvantitatív analitikai kémiai gyakorlatok végrehajtásának segítése. A leírások sorában szereplő gyakorlatok közül az adott szakos hallgató csak a saját szakának tematikájában szereplő gyakorlatot köteles elvégezni.

A jegyzet összeállításánál elsősorban gyakorlati útmutatásra törekedtünk. Az egyes feladatok elvégzéséhez szükséges műveletek részletes leírása előtt megadott, tájékoztató jellegű elvi bevezetés az analitikai kémiai előadásokból ismert anyag rövid összefoglalása. A gyakorlatok anyagát képezi továbbá az analitikai munkához elengedhetetlenül szükséges egyensúlyi és sztöchiometriai számítások elsajátítása is, melyet az Ács G., Csikkelné Szolnoki A., Jáky K., Véber M.: **Analitikai kémiai példatár**, Szeged, 1998. segíti.

A jegyzet alapját az 1995-ben kiadott (Csikkelné, Dombi, Jáky, Nemesné), azonos című útmutató képezte, amely átírását a korszerűsített (környezetvédelmi szempontokat is szem előtt tartó) tematika és új laboratóriumi eszközök bevezetése tett indokolttá.

## 1. A MENNYISÉGI ANALÍZIS MŰVELETEI, ELJÁRÁSAI

A klasszikus mennyiségi (kvantitatív) kémiai analízis során tömeg- és/vagy térfogatmérési műveletek összességéből álló eljárások mérési eredményeiből számítjuk ki a megfelelően előkészített vizsgálandó minta egy vagy több komponensének mennyiségét.

### 1.1. Az analitikai minták tömegének mérése

Az analitikai munka során a mérendő anyag mennyiségétől és a mérés pontosságigényétől függően különféle érzékenységű mérlegeket használunk.

A tömegmérés elvéről, a mérlegek különböző típusairól és azok használatáról különböző praktikumokban részletes leírás található, a következőkben csak az analitikai (0,1 mg) pontosságú mérést részletezzük.

A mérések célja kétféle lehet:

- a.) ismeretlen tömeget kell pontosan lemérnünk,
- b.) gondosan előkészített anyagból kell meghatározott mennyiséget lemérnünk, ez a művelet az ún. bemérés.

A mérés módja attól függ, milyen analitikai mérleg áll rendelkezésünkre. A gyakorlatok során a hallgatók digitális kijelzésű analitikai mérleget használnak.

Ismeretlen tömeg mérésénél a mérleg bekapcsolása után megvárjuk amíg a kijelzőn a nulla érték megjelenik. Ezután a mérendő tárgyat a mérleg serpenyőjére helyezzük és a mérlegszekrény ajtaját becsukjuk. A kijelzőn megjelenik a mérendő tárgy tömege 0,1 mg pontossággal, amelyet az egyensúly beállta után a jegyzőkönyvbe feljegyzünk.

Bemérésnél kétféle módon is eljárhatunk. Az egyik a visszamérési módszer, amelyet akkor alkalmazhatunk, ha pl. pontos beméréssel készítünk mérőoldatot. Visszamérésnél a megfelelően előkészített, exsikkátorban tárolt anyagot csiszolatos fedelű bemérő-edényben tesszük a mérleg serpenyőjére. Az egyensúly beállta után a megfelelő gomb megnyomásával a mérleget letárazzuk. A kijelzőn a nulla érték jelenik meg, vagyis a további mérés során ezt tekintjük kiinduló állapotnak. A bemérőedényt a mérleg mellé készített főzőpohár felett óvatosan kinyitjuk és a pohárba szórunk az anyagból, majd az edényt visszahelyezzük a mérlegre. A kijelzőn megjelenő negatív érték mutatja a pohárba szórt anyagmennyiséget. A műveletet addig ismétljük, míg  $\pm 10\%$  eltérést megengedve, de 0,1 mg pontossággal sikerül a kívánt anyagmennyiséget bemérni. A főzőpohárban lévő anyagot vízben oldjuk és veszteség nélkül átvisszük a megfelelő mérőlombikba.

Analitikai pontossággal mérhetünk bemérő csónakban (1 g-nál kisebb tömegeket), vagy kisebb főzőpohárban is. A tiszta száraz edényt a mérlegre helyezük és a mérleget letárazzuk. A mérlegről levéve kis részletekben rászórjuk a mérendő anyagot, majd az edényt visszahelyezzük a mérleg serpenyőjére és leolvassuk a bemért anyag tömegét. Ha a kívánt tömeget nem értük el, a hiányt pótoljuk. A bemérőcsónakról (a gyakorlaton műanyag bemérőcsónakokat használnak a hallgatók) az anyagot vízzel, tölcséren keresztül, veszteség nélkül mérőlombikba mossuk.

## 1.2. A térfogatmérés. A térfogatmérő eszközök használata

A mennyiségi analízisben közelítő pontosságú térfogatmérésre mérőhengert és osztott pipettát, a térfogat pontos mérésre mérőlombikot, bürettát és hasas pipettát használunk.

### *Az eszközök tisztítása és használata*

A pontos analitikai munka alapfeltétele, hogy tiszta eszközökkel dolgozzunk. Használat közben az üvegeszközök belső felülete könnyen zsírosodik. Előfordulhat, hogy a vékony folyadékréteg, amely a tiszta edény falát filmszerűen vonja be megszakad, és cseppek alakjában gyűlik össze az edény falán. Mosogathoz általában elegendő szintetikus mosószerek vizes oldatát használni. Tökéletes zsírtalanítás érhető el tömény kénsav és tömény hidrogén-peroxid 5:1 elegyével, permangánsavval vagy krómkénsavval. Az előbbi kettőt mindig frissen készítjük.

Ezeket a tisztítószereket természetesen nagy körültekintéssel használjuk, és mindig ügyeljünk arra, hogy maradékukat bőséges csapvízzel teljesen eltávolítsuk. Ezután desztillált vízzel öblítsük ki edényeinket.

A térfogatmérő eszközöket sohasem szabad melegíteni, mert csak hosszú idő után nyerik vissza eredeti térfogatukat.

**A mérőlombik:** hosszú nyakú, csiszolt dugóval és körkörös jellel ellátott állólombik. Mérőoldatok készítésére és oldatok ismert térfogatra való hígítására használjuk. Feltöltésnél a folyadék meniszkuszának alsó része a jel síkját érintse. Ezután bedugaszoljuk és tartalmát alaposan összerázzuk.

**A hasas pipetta:** meghatározott folyadékrészletek mérésére szolgál. Egyjelű és kétjelű pipettákat használunk. Az egyjelű pipetta szabályos használatánál óvatosan felszívjuk a folyadékot kevéssel a jel fölé, a pipetta felső nyílását száraz mutatóujjunkkal befogjuk, kívülről a szárára tapadt folyadékcseppeket szűrőpapírral letöröljük, végét az edény falához érintjük és a folyadék meniszkuszát jelre állítjuk. A leolvasási (parallaxis) hiba csökkentése érdekében a pipettát úgy tartjuk, hogy jele szemünkkel egy magasságban legyen. Kiürítésnél a függőlegesen tartott pipetta csúcsát a kb. 45 fokos szögben

megdöntött pohár száraz falához érintjük, és a benne lévő folyadékot hagyjuk szabadon kifolyni. 15 másodpercnyi utánfolyást várunk úgy, hogy a pipetta csúcsa továbbra is az edény falához érjen. A pipetta csúcsában maradt folyadékot nem szabad kifűjni!

Pontosabbak a kétjelű pipetták. Ezek kiürítésénél a fentiekhez hasonlóan járunk el, de amint a folyadéknívó az alsó körkörös jel felett mintegy 5 mm-t elérte, mutatóujjunkat ismét rászorítjuk a pipetta nyílására, megvárjuk a 15 másodpercnyi utánfolyást, majd ezután állítjuk a folyadéknívó "alsó" meniszkuszát a körkörös jel síkjára.

**A büretta:** tetszés szerinti folyadéktérfogatok mérésére alkalmas, beosztással és csappal ellátott üvegcső. A bürettákat hosszuk alsó harmadánál állványba fogva függőleges helyzetben rögzítjük. A büretta csiszolatos csapját, amelyet tisztítás után szárazra töröltünk, csapzsírral vagy vazelinnel vékonyan bekenjük. A jól zsírozott csaptest átlátszó és a csap furata zsírmentes. A bürettát 4-5 mm-rel a 0-jel fölé töltjük és a csap óvatos nyitásával a térfogatskála 0-pontjára állítjuk a folyadéknívót (átlátszó folyadék esetén az "alsó" meniszkuszt, sötét mérőoldatnál a "felső" meniszkuszt). A leolvasás előtt a büretta csapján függő cseppet az edény felemelésével - az edény falához érintve - mindig le vesszük. Ügyeljünk arra, hogy levegőbuborék ne maradjon a csapban ill. a büretta szárában. A büretta használatakor a leolvasás pontosságára is ügyeljünk. Az osztásnak megfelelő térfogatot közvetlen leolvasással, a köztiértékeket becsléssel állapítjuk meg. A bürettát kb. 10 cm<sup>3</sup>/perc sebességgel ürítjük ki, így az utánfolyásból eredő hibákat kiküszöböljük, illetve állandó értéken tartjuk. A csap elzárása után, kb. 30 másodperc elteltével, olvassuk le a folyadéknívó állását.

A leolvasás parallaxis hibáját itt is elkerülhetjük, ha szemünk azonos magasságban van a folyadéknívóval. Az ún. Schellbach-bürettát (hátsó, tejüveggel bevont oldalának közepén sötétkék csík van) könnyebb leolvasni, mert a folyadék "alsó" meniszkuszánál a kék csíkot elvékonyodva látjuk.

### ***A térfogatmérő eszközök hitelesítése***

A hallgatók a gyakorlat során hiteles, ún. A jelű térfogatmérő eszközöket (pipettát, bürettát és mérőlombikot) használnak, amelyek térfogata 0,01 cm<sup>3</sup> pontossággal ismert. Ezeket hitelesíteni (kalibrálni) nem kell. A gyakorlatban azonban még találkozhatunk ún. B-jelű térfogatmérő eszközökkel, melyeken csak a névleges térfogatuk van feltüntetve. A mennyiségi meghatározások pontosságának biztosítása érdekében ezek tényleges térfogatát, meg kell állapítani. A névleges és tényleges térfogat közötti különbség a térfogatmérő eszköz korrekációs értéke.

A hitelesítés a térfogatmérésnél nagyobb pontosságú tömegméréssel történik, centigramm érzékenységgű digitális táramérleg segítségével. Megmérjük az eszközbe töltött vagy abból kifolyt, ismert ( $t$ ) hőmérsékletű desztillált víz tömegét. Az átlagos környezeti hőmérsékletre (20 °C-ra) vonatkoztatott pontos térfogat a következő módon számítható ki:

$$V_{20} = K_t \cdot m$$

ahol  $V_{20}$  - a pontos térfogat  $\text{cm}^3$ -ben,  $20^\circ\text{C}$ -on  
 $m$  - a térfogathoz tartozó víztömeg, g-ban,  
 $K_t$  - a kalibrációs tényező, amely a hitelesítéshez használt víz sűrűségét, a mért tömegnek a légüres térrel való redukcióját és az üveg hőtágulási együtthatóját egyesíti egyetlen állandóban.

A vízzel történő hitelesítésnél használatos  $K_t$  kalibrációs tényező értékei különböző hőmérsékleten:

Hőmérséklet	$K_t$	Hőmérséklet	$K_t$
19,0	1,0026	24,0	1,0036
19,5	1,0027	24,5	1,0038
20,0	1,0028	25,0	1,0039
20,5	1,0029	25,5	1,0040
21,0	1,0030	26,0	1,0041
21,5	1,0031	26,5	1,0042
22,0	1,0032	27,0	1,0043
22,5	1,0033	27,5	1,0045
23,0	1,0034	28,0	1,0046
23,5	1,0035	29,0	1,0049

A kiszámított térfogatot  $0,01 \text{ cm}^3$ -re kerekítve adjuk meg.

A **mérőlombikot** betöltésre kalibráljuk, azaz a betölthető folyadék pontos térfogatát kell ismerni, ezért csak száraz eszköz hitelesíthető.

A következőképpen járunk el:

A tiszta, száraz mérőlombikot (névleges térfogata  $100 \text{ cm}^3$ ) dugójával együtt a digitális táramérleg serpenyőjére helyezük és feljegyezzük a tömegét centigramm pontossággal. Ezután a mérőlombikot jelig töltjük ismert hőmérsékletű desztillált vízzel, gondosan ügyelve arra, hogy a jel feletti részen vízcseppek ne maradjanak (szükség esetén szűrőpapírcsíkkal távolítjuk el azokat). A mérőlombikot dugójával lezárjuk és visszahelyezve a serpenyőre tömegét újra megmérjük. A két mérés különbsége megadja a lombikban lévő víz tömegét. A kalibrálás műveletét háromszor megismételjük, a pontos térfogatokat kiszámítjuk és középértéküket képezzük, ha a legnagyobb és a legkisebb érték között az eltérés  $0,05 \text{ cm}^3$ -nél nem nagyobb.

A **bürettát** és a **pipettát** kifolyásra kalibráljuk, ezért itt nem szükséges száraz eszközt használni. A  $10 \text{ cm}^3$ -es pipetta és a  $12 \text{ cm}^3$ -es büretta hitelesítésekor a pipettából kifolyt ill. a bürettából  $\text{cm}^3$ -enként (mindig a 0-ponttól) leengedett folyadékreszletek tömegét csiszolt fedővel ellátott bemérőedényben (vagy csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikban) mérjük le (max.  $0,05 \text{ g}$  eltérés fogadható el). A

megfelelő térfogatokat kiszámítjuk. A büretta korrekciós értékeit a névleges térfogat függvényében milliméterpapíron ábrázoljuk.

### 1.3. A térfogatos analízis: titrimetria

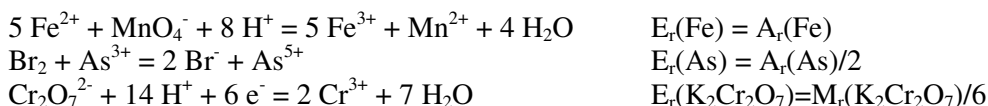
A térfogatos analízis során addig adagolunk ismert hatóértékű un. mérőoldatot a vizsgálandó anyag oldatához, míg a hatóanyagtartalom éppen maradéktalanul átalakul. Ez a művelet a titrálás. A titrálás végpontjáig (ekvivalencia- vagy egyenértékpontig) elhasznált mérőoldat térfogatából következtetünk a meghatározandó alkotórész mennyiségére. A titrálás végpontja színváltozás alapján vizuálisan, vagy műszeres módszerrel érzékelhető.

A titrimetriát a meghatározás alapját képező reakciók típusa, ezen belül a felhasznált mérőoldat hatóanyaga szerint osztjuk fel (csapadékos titrálások, acidi-alkalimetria vagy neutralizációs analízis, komplexometria, redoxititrálás (permanganometria, bromatometria, cerimetria, kromatometria), jodometria, reduktometria (titanometria, aszkorbinometria, stb.)). Az előírásoknak megfelelően, gondosan elvégzett mérésekkel általában 0,1 %-os pontosság érhető el.

A mérőoldatok koncentrációját az analitikában mol/dm<sup>3</sup>-ben fejezzük ki. Az így megadott koncentrációt molaritásnak (M) is nevezzük. 1 mólos az az oldat amelynek 1 dm<sup>3</sup>-re 1 mol oldott anyagot tartalmaz.

Az gyakorlatok leírásánál a mérések során használt segédoldatok koncentrációja sok esetben g/dm<sup>3</sup>-ben (tömegkoncentráció) vagy tömény savak és lúgok esetén tömegszázalékban %(m/m) van megadva.

Régebben a mérőoldatok koncentrációját normalitásban (N) fejezték ki (régebbi kiadású könyvekben még találkozhat vele a hallgató). 1 normál az az oldat, amelynek 1 dm<sup>3</sup>-rében grammegyenértéktömegnyi (E<sub>r</sub>) anyag van oldva. Az egyenértéktömeget a meghatározás szempontjából döntő reakció határozza meg. Például:



Egy anyag egyenértéktömege változó lehet aszerint, hogy milyen reakcióban vesz részt.

#### *Mérőoldatok készítése és hatóértékük megállapítása*

A mérőoldatok koncentrációját a lehető legnagyobb pontossággal kell ismernünk. Mérőoldatot ismert mennyiségű hatóanyag pontos bemérésével

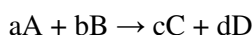
készíthetünk, vagy a közelítő pontossággal készült mérőoldat hatóértékét utólagosan állapítjuk meg.

**Pontos beméréssel** készíthető a mérőoldat, ha alapanyagunk kellő tisztaságú, pontosan ismert összetételű és mérés vagy tárolás közben nem bomlik. A mérőoldat készítéséhez használt alapanyag molekulatömegének ismeretében kiszámítjuk, hogy a kívánt molaritású oldat elkészítéséhez mennyi anyag szükséges. Ezt a mennyiséget  $\pm 5\%$  eltérést megengedve, de analitikai pontossággal bemérjük egy főzőpohárba (lásd 1.1. fejezet), a bemért tömeg pontos értékét a jegyzőkönyvbe feljegyezzük. A mérőlombikba egy tölcsért helyezünk el úgy, hogy a lombik nyaka és a tölcsér szára között a légmozgásnak utat biztosítunk. Egyúttal gondoskodunk a lombik vagy a tölcsér rögzítéséről is (pl. szűrőállvány). Az anyagunkat kevés desztillált vízben oldjuk és a pohár csapzsisírral bekent részén a lombikba öntjük az üvegbot segítségével. A poharat, az üvegbotot, a tölcsért, végül a tölcsér kiemelésekor annak szárát is desztillált vízzel gondosan átöblítjük, a lombikot jelig töltjük és jól összerázzuk. A mérőoldat  $10\text{-}20\text{ cm}^3$ -es részleteivel kiöblítjük a tiszta, jól záró (erről még a mérőoldat betöltése előtt győződjünk meg) tárolóedényt, ezután töltjük át a mérőoldatot. Az oldat pontos koncentrációját  $\text{mol/dm}^3$ -ben kifejezve, számítással határozzuk meg. Az üveget felcímkézzük, ráírjuk a mérőoldat nevét, pontos koncentrációját, készítésének időpontját és a készítőjének nevét.

**Közelítő pontosságú beméréssel** készítünk mérőoldatot, ha az előzőleg ismertetett feltételek nem teljesülnek. A mérőoldat koncentrációját ilyenkor utólag állapítjuk meg. A hatóérték pontos megállapítása kétféle módon történhet:

- szilárd anyag segítségével,
- segédmérőoldattal.

Az első esetben jól mérhető, ismert összetételű szilárd anyag (az ún. faktoralapanyag) pontosan bemért mennyiségét közvetlenül titráljuk a mérőoldattal. A lejátszódó reakció sztöchiometriájának ismeretében előzetesen kiszámítjuk hány grammot kell bemérni ahhoz, hogy az oldatunkból az optimális mennyiség fogyjon (pl.  $10\text{ cm}^3$ -es buretta esetén kb.  $8\text{-}9\text{ cm}^3$ ). A megfelelő mennyiséget,  $\pm 10\%$  eltérést megengedve, de analitikai pontossággal titráló lombikba mérjük, kevés vízben oldjuk és az előírásnak megfelelően elvégezzük a titrálást. Egy általánosan felírt reakció esetén:



ahol A a mérőoldatot, B pedig a szilárd anyagot jelzi, az egyenértékponban igaz a következő összefüggés:

$$c_A \cdot V_A = \frac{a \cdot m}{b \cdot M_B}$$



ahol

- $c_A$  - mérőoldatkonzentráció (mol/dm<sup>3</sup>)
- $V_a$  - mérőoldatfogyás (dm<sup>3</sup>)
- $M_B$  - a bemért anyag móltömege (g/mol)
- $m$  - a bemért anyag tömege (g)

Az összefüggésből a mérőoldat pontos koncentrációja  $c_A$  kiszámítható.

Legalább három párhuzamos mérést kell végeznünk.

Az egyes bemérésekre kapott mérőoldat-fogyásokból számolt értékek között 0,3 % relatív eltérés lehet, ezek középértékét fogadjuk el helyes értéknek. Ennél nagyobb eltérésnél még legalább egy újabb mérést végzünk. A pontos koncentrációt négy értékes számjegyre kerekítetten adjuk meg.

A hatóérték megállapításának másik módja az, hogy ismert, pontos koncentrációjú mérőoldat un. segédmérőoldat gondosan kimért részleteit titráljuk a beállítandó mérőoldattal. A párhuzamos titrálások közül azoknak a mérőoldat-fogyásoknak (legalább háromnak) a középértékét fogadhatjuk el a helyes értéknek, amelyek relatív eltérése 0,3 %-nál nem nagyobb.

A fenti általános reakció alapján a végpontban érvényes az alábbi egyenlőség:

$$b \cdot c_A \cdot V_A = a \cdot c_B \cdot V_B$$

ahol  $a$  és  $b$  sztöchiometrikus együtthatók,

$B$  jelöli a segédmérőoldat,

$A$  pedig a meghatározandó oldat térfogatát és koncentrációját.

Fontos tudni, hogy használat előtt a mérőoldatot mindig jól összerázzuk, száraz főzőpohárba öntünk ki belőle a büretta feltöltéséhez vagy a pipettázáshoz és a fel nem használt részt nem öntjük vissza a tárolóedénybe.

### ***A titrálás kivitelezése***

A megfelelően előkészített vagy ampullázott vizsgálandó anyag oldatát tölcséren át desztillált vízzel mennyiségileg (általában 100,00 cm<sup>3</sup>-es) mérőlombikba mossuk át, majd jelig kiegészítjük. Az így készült törzsoldatot alaposan homogenizáljuk. A törzsoldatból pipettával pontosan mért arányos (un. alikvot) részleteket veszünk ki (többnyire 100 cm<sup>3</sup>-es) titráló lombikokba. Az előírásnak megfelelően hígítjuk, hozzáadjuk a szükséges segédanyagokat, indikátort, stb. Minimálisan 3 mintarészletet készítünk elő. A bürettát alaposan átöblítjük a mérőoldat kis részleteivel majd feltöltjük azzal, úgy, hogy a meniszkusz legmélyebb pontját a 0 jelre állítjuk. A titrálás során egyik kezünkkel szabályozzuk a büretta csapját, másik kezünkkel a titráló lombikot mozgatjuk, hogy a becsepegő mérőoldat folyamatosan elegyedjék a vizsgálandó oldattal.

Az első titrálás csak tájékozódás a végpont helyéről, a bekövetkező színváltozásról, stb. A következő titrálásnál a végpont előtt lassan, cseppenként

adagoljuk a mérőoldatot. A titrálás végén kb. 30 másodperc utánfolyási idő után olvassuk le a bürettát. A kipipettázott részletekre kapott fogyások középértéke képezi a számítás alapját.

### *A titrálás eredményének kiszámítása*

A titrálási eredmények kiszámítása az analízis alapjául szolgáló reakcióegyenlet figyelembevételével történik. Ezért a számítás során az első lépés mindig a reakcióegyenlet felírása! Az  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  általános reakcióegyenletet alapul véve igaz az, hogy, ha A a titrálásnál használt mérőoldat, B pedig a meghatározandó anyag, akkor a titrálás végpontjában:  $b n_A = a n_B$ , ahol  $n$  a megfelelő anyagok móljainak számát jelöli. Ennek alapján, valamint a mérőoldat koncentrációja ( $c_A$ ) és a mérőoldatfogyás ( $V_f$ ) ismeretében először kiszámítjuk, hogy a pipettával mért térfogatban ( $V_p$ ) mennyi a vizsgálandó anyag mennyisége (molban).

$$n_B = \frac{b \cdot c_A \cdot V_f}{a}$$

Ezután kiszámítjuk a törzsoldatban ( $V_i$ ) a vizsgálandó anyag móljainak számát, majd ezt megszorozva az anyag molekulatömegével ( $M_B$ ) megkapjuk az analízishez bemért vagy az ampullába zárt teljes anyag mennyiségét, melyet leggyakrabban mg-ban adunk meg:

Az anyagtartalmat 0,1 mg pontossággal adjuk meg. Ennek alapján kiszámíthatjuk a törzsoldat koncentrációját is (pl. mol/dm<sup>3</sup>-ben) vagy, por alakú minta esetében, az összetételt tömegszázalékban.

### *Visszamérési módszer vagy visszatitrálás*

Bizonyos meghatározásoknál csak úgy járhatunk el, hogy a mérőoldattal nem titrálunk, hanem ismert mennyiségben feleslegben adjuk a meghatározandó anyag alikvot részletéhez (pl. könnyen illó anyagok meghatározása esetén) és a mérőoldat feleslegét mérjük vissza ún. segédmérőoldattal. A titrálás eredményének kiszámításánál ebben az esetben két reakcióegyenletet kell figyelembe vennünk: (1) a mérőoldat és a meghatározandó anyag között lejátszódó reakció, (2) a mérőoldat feleslege és a segédmérőoldat között lejátszódó reakció. A számítás során a segédmérőoldat fogyásának és koncentrációjának ismeretében a második reakcióból kiszámítjuk a mérőoldat feleslegét (molban) és ezt kivonva a mintához hozzáadott mérőoldat összmólszámából, megkapjuk a meghatározandó anyaggal reakcióba lépett mérőoldat móljainak számát. Ezt felhasználva, az (1) reakcióegyenlet alapján kiszámoljuk a meghatározandó anyag móljainak számát a pipetta térfogatában, majd a törzsoldatban. Az így kapott mennyiséget

megszorozva a meghatározandó anyag molekulatömegével, megkapjuk az ampullába levő teljes anyagmennyiséget mg-ban.

#### **1.4. A jegyzőkönyv vezetése és egyéb követelmények**

A laboratóriumi gyakorlatra a hallgató köteles felkészülni a soron következő analízis anyagából és ismernie kell a műveletek kivitelezésének módját. Az eredményes munka feltételeihez hozzátartozik a jegyzőkönyv szakszerű vezetése, a rendelkezésre álló idő ésszerű beosztása, a felszerelés és munkaasztal tisztántartása, a laboratóriumi rend valamint a tűz- és balesetvédelmi szabályok betartása.

A végzett munka legfontosabb adatait jegyzőkönyvben rögzítjük. Baloldalra célszerű a dátum, a gyakorlat címe, a kiadott ismeretlen száma (ampullaszám) és az analízis menetének rövid leírása után, felírni a meghatározás alapját képező reakcióegyenletet, még a gyakorlat megkezdése előtt. Ide kerül az eredmény kiszámolásához szükséges egyéb adat is, mint a mérőoldat pontos koncentrációja, a törzsoldat és az analizált részletek térfogata. A jobb oldalra célszerű a tényleges kísérleti eredményeket és megfigyeléseket feltüntetni. Ha a meghatározás során valamelyik adatot nem használjuk fel **egy** vonallal áthúzzuk és ennek rövid magyarázatát melléírjuk. Kijelöljük a számolás menetét és kiszámítjuk a meghatározandó anyag mennyiségét.

A gyakorlatvezető rendelkezése szerint a jegyzőkönyvet más elrendezésben is meg lehet írni, de az minden esetben legyen könnyen áttekinthető, és a végeredmény kiemelve.

## 2. GRAVIMETRIA

A tömegszerinti analízis során a meghatározandó komponenst kis oldhatóságú, jól definiált (sztöchiometrikus) összetételű, vagy hőkezeléssel azzá alakítható csapadék formájában leválasztjuk. A csapadékot szűrővel elkülönítjük a többi komponenstől, mossuk, szárítással vagy izzítással tömegállandóvá tesszük és tömegéből számítjuk ki a meghatározandó alkotórész mennyiségét.

A gravimetriásan meghatározható csapadék:

- kis oldhatóságú, így kvantitatíven leválik;
- jól szűrhető;
- a rá tapadó szennyeződés vagy kísérő komponens kimosható anélkül, hogy akár csak a kis része is oldódna;
- szárítással vagy izzítással tömegállandóvá tehető és tömegállandó alakja sztöchiometrikus összetételű.

### *A tömegszerinti analízis műveletei*

**A csapadék leválasztása:** a híg oldatból való leválasztás módszerét alkalmazzuk. A meghatározandó anyagból készített törzsoldat alikvot részletét magas főzőpohárba pipettázzuk és desztillált vízzel hígítjuk. A lecsapást **általában** kis túltelítettség mellett végezzük, ezért a reagenst keverés közben, cseppenként adjuk a forró oldathoz kis feleslegben. A leválasztandó csapadék tulajdonságaitól függően ettől eltérhet az eljárás (lásd pl. a szulfátionok meghatározása). Ha helyesen végezzük el a leválasztást, akkor a forrás megszűnte után azonnal ülepedő, gyorsan szűrődő csapadékot kapunk. A csapadékos oldatot legalább egy éjjelen át óraüveggel lefedve állni hagyjuk. A csapadékos oldat lassú hűlésével elősegítjük a csapadék átkristályosodását és a csapadékrészecskék növekedését.

**A csapadék szűrése és mosása:** A csapadékot szűrővel választjuk el az anyalúgtól, és a szűrőre gyűjtött csapadékot mosással szabadítjuk meg a tömegnövekedést okozó szennyező anyagoktól.

A csapadék tulajdonságai és további kezelése határozza meg, hogy a szűrés szűrőpapíron vagy üveg szűrőtégelyeken történik-e.

**Papíron** szűrünk, ha a csapadékot izzítani kell. Csapadék szemcseméretének megfelelő porusátmérőjű, hamumentes szűrőpapírt megnedvesítve a jénai üvegtölcsér falához simítjuk (légbuborékmentesen), úgy, hogy a széle kb. 1 cm-rel lejjebb legyen a tölcser pereménél. Az így előkészített szűrőt szűrőállványra helyezük. A szűrlet felfogására tiszta poharat helyezünk a tölcser alá úgy, hogy a szűrő szára a pohár falához érjen. Ezzel növeljük az összefüggő folyadékoszlop hosszát, és megelőzzük a leszűrt folyadék kifreccsenését.

A szűrés előtt a csapadékos oldatot fedő óraüveg alsó oldalára freccsent csapadéknymokat kevés desztillált vízzel a pohárba mossuk. A pohár szélét a

kiöntővel szemben, kívülről lehetőleg 3-4 cm hosszán, a pohár pereméig érően (a peremét nem) bezsírjuk, hogy a folyadék kiöntéskor ne folyjon végig az edény falán. Először mindig az oldat tisztáját öntsük a szűrőpapír oldalára (sosem a csúcsára), 2-3 cm hosszú gumicső darabkával ellátott üvegbottal irányítva azt. A szűrőre öntött folyadék felszíne legalább 5 mm-el maradjon a szűrő pereme alatt. A folyadék tisztáját addig öntjük le, míg a csapadékos folyadék térfogata annyira lecsökken, hogy az üvegbottal felkavarva egy részletben a szűrőre önthető. Ez előtt célszerű a szűrlet felfogására szolgáló poharat egy másik, tiszta pohárral kicserélni, mert ha a csapadék egy része átmegy a szűrőn, nem kell az egész folyadékmennyiséget újra szűrni. Az edényben maradt csapadékot az szűrlet felhasználásával is felvihetjük a szűrőre, Így nem kell túllépnünk az előírt mosófolyadék mennyiségét.

Az üvegbotot csak a csapadékos pohárban, vagy a szűrő felett lehet tartani. Mindig a poharat a szűrő fölé emelve vehetjük ki az üvegbotot a pohárból.

A mosófolyadékot kis részletekbe öntjük a pohárba, innen pedig a szűrőre (üvegbot segítségével), megvárva, hogy az előző részlet teljesen átfolyjon a szűrőn. A mosás akkor tekinthető befejezettnek, ha az ellenőrzésre használt reakció negatív (pl. kloridionok kimosását ezüstionnal ellenőrizzük). A szűrőpapíron szűrt csapadékot a mosás befejezése után szikkadni hagyjuk, majd a tölcsérben a szűrőpapírt óvatosan összehajtogatjuk és az előzetesen izzított és lemért izzítótégelybe helyezzük.

A szűréshez különböző pórusátmérőjű zsugorított szűrőlapot tartalmazó **szűrőtégelyek**et is használhatunk, ha a csapadékot csak szárítani kell. Ennek számos előnye van a papíron való szűréssel szemben. Például, szivatással a szűrés és a mosás idejét jelentősen csökkenthetjük, a csapadék kimosása tökéletesebb. Hátrányuk viszont, hogy nem izzíthatók és csak körülményesen tisztíthatók. Az analitikai gyakorlatban legtöbbször a finomabb pórusú, G4-es jelzésű szűrőket használjuk. A szűrőtégelyt gumiperemes kehelytölcsérbe (un. tulipánba) helyezzük és gumidugóval a szívópalackhoz illesztjük. Az üres tégelyek tömegét a szűrés előtt lemérjük. Szűrésnél a papíron történő szűrésnél leírtak szerint járunk el, ügyelve arra, hogy a mosófolyadék mindig befedje a csapadékot. A mosófolyadék utolsó részletének leszívása után a tégelyt szárítószekrényben szárítjuk.

**A csapadék hőkezelése:** A csapadék kimosása után feladatunk a csapadék állandó tömegének, ill. állandó összetételének biztosítása. A tömegállandóságot a csapadék tulajdonságától függően szárítással vagy izzítással érhetjük el. Ettől függően a csapadékot szűrhetjük szűrőpapíron vagy üvegszűrőn. Szűrőpapíron szűrt csapadékot mindig izzítani kell. Az izzítás porcelán-, kvarc-, vagy fémtégelyekben történik, amelyeket előzőleg ugyanúgy izzítunk, mint a csapadékos tégelyeket. A szűrőpapírt a hármass rétegnél fogva húzzuk ki, és még a tölcsér felett összehajtogatjuk. A csomagot úgy helyezzük a tégelybe, hogy a hármass papírréteg felül legyen, és óvatosan a tégelybe nyomjuk. Az izzítókemencébe nyitott ajtó mellett előbb elhamvasztjuk a szűrőpapírt, és csak

miután már nem lángol, csukjuk be az ajtót és izzítjuk a csapadékot az előírt ideig. Az izzítás befejezése után a tégelyeket exszikkátorban hagyjuk lehűlni.

Üvegszűrőn szűrt csapadékot csak hőfokszabályozóval ellátott szárítószekrényben szárítunk. A csapadékot 100 °C-on szárítjuk, ha kristályvizet tartalmaz és 130 °C-on, ha kristályvizet nem tartalmaz. A tiszta szűrőtégelyt a csapadék szűrése előtt ugyanazon a hőmérsékleten szárítjuk, amelyen a csapadékot szárítani kívánjuk, majd exszikkátorban lehűtjük és a mérésig ott tároljuk.

**A csapadék mérése:** A gravimetriás eljárásoknál a csapadék tömegét a csapadékos és az üres tégely tömegének különbsége adja, ezért elengedhetetlen, hogy a tégelyeket mindkét esetben ugyanazok a fizikai hatások ériék.

- Izzítás vagy szárítás után a porcelán- vagy szűrőtégelyeket csak tégelyfogóval vagy csipesszel foghatjuk meg, mindaddig amíg analitikai mérlegen nem mértük le őket

- Izzítás után a tégelyeket 1-2 percig hűlni hagyjuk (legtöbbször a kemenceajtóra helyezve), majd szárítóanyagot tartalmazó exszikkátorban hagyjuk lehűlni (min. 30 percig) míg felülete a levegővel egyensúlyba kerül. Ez az ún. légszáraz állapot. A szárítószekrényből kivett szűrőtégelyt várakozás nélkül azonnal az exszikkátorba helyezük. A nem higroszkópos csapadékokat üres (nedvszívó anyag nélküli) exszikkátorban is hűthetjük.

- Az exszikkátorból fogóval kivett tégelyeket a mérlegszekrényben (lehetőség szerint ugyanabban, amelyben az üres tégelyeket mértük) állni hagyjuk néhány percig, hogy a környezet hőmérsékletét felvegyék. Azután a tömegmérésnél leírtak szerint járunk el.

**A szűrőtégelyek tisztítása:** A csapadékos tégelyekből a csapadék fő tömegét bő vízszárazalattal eltávolítjuk, majd 1:1 hígítású salétromsavban főzzük 15 percen át. Ezután bő vízzel leöblítjük és szivattal közben desztillált vízzel is átmoszuk.

#### ***Az elemzés eredményének kiszámítása***

Az elemzéskor legalább három párhuzamos meghatározást végzünk. A vizsgálandó mintából mérőlombikban törzsoldatot készítünk és analitikai pontossággal kivett azonos részletekből választjuk le a csapadékot. A kapott csapadéktömegek számtani középértéke a számítás alapja (csak az 1 %-nál kisebb eltérést mutató tömegeket átlagolhatjuk), a keresett alkotórész mennyiségét mg-ban vagy tömegszázalékban adjuk meg.

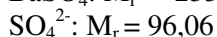
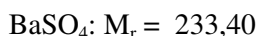
A csapadék tömegéből ( $m$ ), a keresett alkotórész ( $M_k$ ) valamint a mért vegyület ( $M_m$ ) molekulatömegéből a sztöchiometriai arányok figyelembevételével, egyszerű arányossággal kiszámíthatjuk a lecsapott oldatrészletben ( $V_p$ ) a keresett anyag mennyiségét. A mérőlombik térfogatát ( $V_l$ ) is figyelembe véve számítjuk ki a meghatározandó anyag összes mennyiségét.

## 2.1. Szulfátionok meghatározása bárium-szulfát alakjában

A fémszulfátok közül a bárium-szulfát oldódik legkevésbé vízben. Oldhatósági szorzata  $K_{s_0} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ . Ásványi savak jelenlétében oldhatósága nő. Ennek ellenére sósav jelenléte szükséges a leválasztásához, mert savanyú közegből (pH = 1) megfelelő szemcseméretű, jól szűrhető bárium-szulfát kristályok válnak ki. A leválasztást forró oldatból végezzük, mert a szobahőmérsékleten képződő kicsiny kristályok könnyen átmennek a szűrőn.

A módszer elvileg rendkívül egyszerű, a gyakorlatban annál több hibalehetőség adódik, a vizsgálandó minta összetételétől és a leválasztás körülményeitől függően. A hibák oka az, hogy a bárium-szulfát könnyen szennyeződik a jelenlévő különböző anyagokkal. A zavaró ionok hatásának kiküszöbölésére számos eljárás ismeretes.

A leggyakoribb az alkáli-szulfátok vagy az  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koprecipitációja a lecsapószer lassú adagolásakor. Ez negatív hibát okoz mert az előbbi kisebb tömegű mint a  $\text{BaSO}_4$ , az ammónium-szulfát pedig izzításkor el is távozik a csapadékból. Ezt a hibát kiküszöbölhetjük, ha a  $\text{BaCl}_2$ -oldatot gyorsan öntjük a szulfát-oldathoz.



### *Szükséges anyagok*

1 mol/dm<sup>3</sup> sósavoldat

50 g/dm<sup>3</sup> bárium-klorid-oldat

### *A meghatározás menete*

A törzsoldat 20,00 cm<sup>3</sup> részletét 10 cm<sup>3</sup> 1 mólos sósavval megsavanyítjuk és desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup> térfogatra hígítjuk. A forrásig melegített oldathoz állandó kevergetés közben, szintén forrásig melegített 15 cm<sup>3</sup> 5 %-os bárium-klorid-oldatot öntünk egyszerre. A leválasztásnál használt üvegbotot kevés forró desztillált vízzel leöblítjük. A reakcióelegyet óraüveggel lefedve egy éjjelen át állni hagyjuk.

A csapadékot a legkisebb porúsméretű szűrőpapíron szűrjük és forró desztillált víz részletekkel (5-6) mossuk. A szűrlet kloridion-mentességét ezüst-nitrát-oldattal ellenőrizzük úgy, hogy az üvegszűrő végéről egy csepp oldatot óraüvegre teszünk és egy csepp  $\text{AgNO}_3$  oldatot adunk hozzá. Ha látszik a képződött  $\text{AgCl}$  (fekete alapot használjunk), a mosást meg kell ismételni. A kimosott csapadékot 1/2 órán át szikkadni hagyjuk, majd a szűrőpapírt óvatosan összehajtogatva porcelántégelybe tesszük. A kemence nyitott ajtaja mellett a papírt elhamvasztjuk és 1 órán át 600 °C-on, csukott ajtó mellett izzítjuk.

*Meghatározandó a vizsgálatra kapott oldat szulfátion-tartalma mg-ban.*

### **2.3. Báriumion meghatározása BaCrO<sub>4</sub> alakjában**

A bárium-kromát oldhatósági szorzata  $K_{s0} = 2,3 \cdot 10^{-10}$ . Gyengén ecetsavas közegben a csapadék kvantitatíven leválasztható. A módszer igen pontos eredményeket ad, idegen ionok kevésbé zavarják, mint a bárium-szulfát alakban történő bárium meghatározást.

BaCrO<sub>4</sub>:  $M_r = 253,33$

Ba:  $A_r = 137,34$

*Szükséges anyagok:*

1 mol/dm<sup>3</sup> ecetsav

100 g/dm<sup>3</sup> kálium-kromát-oldat

*A meghatározás menete*

A törzsoldat 20,00 cm<sup>3</sup> részletét desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk, és 10 cm<sup>3</sup> 1 mólos ecetsavval savanyítjuk. Az oldatot forrásig melegítjük és forrás közben cseppenként 10 cm<sup>3</sup> kálium-kromát-oldatot adagolunk hozzá. A csapadékos elegyet még 1-2 percig forrásban tartjuk. Óraüveggel lefedve egy éjszakán át állni hagyjuk, majd a csapadékot G4-es szűrőn szűrjük, 50 cm<sup>3</sup> hideg vízzel mossuk, végül 130 °C-on 2 órán át szárítjuk.

*Meghatározandó a vizsgálatra kapott oldat báriumion-tartalma mg-ban.*

### **2.4. Kalciumion meghatározása CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· H<sub>2</sub>O alakjában**

Ammónium-oxalát hatására kalciumionokat tartalmazó forró oldatból jól szűrhető és mosható kalcium-oxalát-monohidrát csapadék válik le, melynek vízoldhatósága kicsiny ( $K_{s0} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ ), 20° C-on 100 ml vízben 0,7 mg oldódik.

Híg ecetsavas közegben (pH = 3) a kalcium kvantitatíven leválik, ezért az eljárás alkalmas a kalciumionnak magnéziumiontól való elválasztására is. A csapadék semleges vagy ammóniás hideg oldatból rendkívül finom eloszlásban válik le, ezért szűrése gyakorlatilag lehetetlen.

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· H<sub>2</sub>O:  $M_r = 146,11$

Ca:  $A_r = 40,08$



*Szükséges anyagok*

a. lt. ammónium-klorid  
1 mol/dm<sup>3</sup> ecetsav  
25 g/dm<sup>3</sup> ammónium-oxalát-oldat

*A meghatározás menete*

A törzsoldat 20,00 cm<sup>3</sup> részletét desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk, 3 g ammónium-kloridot és 10 cm<sup>3</sup> 1 mólos ecetsavat adunk hozzá.

A forrásig melegített oldathoz osztott pipettával cseppenként 20 cm<sup>3</sup> ammónium-oxalát-oldatot adunk. A csapadékos oldatot ezután még 1-2 percig forrásban tartjuk. Óraüveggel lefedve egy éjszakán át állni hagyjuk, majd a csapadékot G4-es szűrőre gyűjtjük, 50 cm<sup>3</sup> hideg vízzel mossuk és 3 órán át 100 °C-on szárítjuk.

*Meghatározandó* a vizsgálandó oldat kalciumiontartalma mg-ban.

### 3. CSAPADÉKOS TITRÁLÁSOK

A csapadékos titrálásoknál olyan mérőoldattal titrálunk, amely a meghatározandó iont rosszul oldódó csapadék alakjában leválasztja. Mérőoldatként a leggyakrabban ezüstnitrátot használunk, ekkor argentometriáról beszélünk. A módszer halogenidionok és pszeudohalogenidek meghatározására alkalmas. A csapadék teljes leválasztásához szükséges mérőoldat mennyiségének megállapítása, azaz a végpont észlelése többféle módon történik. Közvetlen titrálásoknál kromátionnal (Mohr-féle végpontjelzés) vagy ún. adszorpciós indikátorokkal történhet.

A kromátion az ezüstionnal vörösbarna színű ezüst-kromát-csapadékot képez. Mivel az ezüst-kromát oldhatósága nagyobb mint az ezüst-halogenideké, a titrálás során előbb a halogenidcsapadék válik le, majd a mérőoldat feleslegének hatására indul meg az ezüst-kromát csapadék képződése, melynek vörösbarna színe jelzi a végpontot. Annak érdekében, hogy az ezüst-kromát valóban a végpontban, vagyis a halogenidion teljes leválása után képződjék fontos a kromátkoncentráció helyes megválasztása, ami az oldhatósági szorzatok ismeretében kiszámítható.

Az adszorpciós indikátorok olyan festékanyagok, amelyek az ezüst-halogenid-csapadék felületére adszorbeálódnak, a végpontot az adszorbeálódott festék ezüstsójának színe jelzi.

Visszaméréssel járó meghatározásoknál segédmérőoldatként kálium-tiocianát- vagy ammónium-tiocianát-oldat szolgál. Ilyenkor a titrálás végpontjának jelzése vas(III)ionok segítségével történik. A mérőoldat feleslege ugyanis a vas(III)ionnal intenzív, vörös-barna színű komplexet képez.

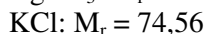
#### **0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ezüst-nitrát-mérőoldat készítése**

A mérőoldat közvetlen beméréssel készíthető analitikailag legtisztább minőségű ezüst-nitrátból. Ilyen készítmény hiányában a mérőoldat hatóértékét analitikai tisztaságú kálium-klorid segédmérőoldat titrálásával állapítjuk meg.

0,05 M ezüst-nitrát-oldatot 1 mólos oldat hígításával vagy 8,5 g ezüst-nitrátot lemérve és 1 dm<sup>3</sup> desztillált vízben oldva készítünk.

#### **0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-klorid-segédmérőoldat készítése**

A 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-klorid segédmérőoldatot pontos beméréssel készítjük a faktoralapanyagként kijelölt kálium-kloridból:  $0,3728 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ -ot bemérünk egy kis főzőpohárba és átmoszuk a 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba. Az oldat pontos koncentrációját számítással állapítjuk meg.



*Szükséges anyagok*

a. lt. ezüst-nitrát  
a. lt. kálium-klorid  
fluoreszcein indikátor  
100 g/dm<sup>3</sup> dextrin-oldat (forró vízben oldva és szűrve)

**0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ezüst-nitrát-oldat pontos koncentrációjának meghatározása**

A kálium-klorid segédmérőoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletét desztillált vízzel 25 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük, hozzáadunk 3 csepp fluoreszcein indikátort és 3 csepp dextrin-oldatot, hogy a csapadék koagulálását megakadályozzuk. Az oldatot csak enyhe mozgattal keverjük és addig titráljuk az ezüst-nitrát-mérőoldattal, míg a zöldessárga csapadékos folyadék színe rózsaszínűre változik.

**0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-tiocianát-mérőoldat készítése**

A mérőoldatot analitikai tisztaságú kálium-tiocianát oldásával készítjük. Hatóértékét ezüst-nitrát-mérőoldat Volhard szerinti titrálásával állapítjuk meg. 0,05 mólos mérőoldatot 5,0 g, táramérlegesen mért kálium-tiocianát 1 dm<sup>3</sup> vízben való oldásával készítünk.

KSCN:  $M_r = 97,18$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldat  
a. lt. kálium-tiocianát  
100 g/dm<sup>3</sup> salétromsav-oldat  
100 g/dm<sup>3</sup> vas(III)-nitrát-indikátoroldat

***A meghatározás menete***

10,00 cm<sup>3</sup> 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ezüst-nitrát-oldathoz 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és 3 cm<sup>3</sup> kiforralt és lehűtött salétromsavat adunk. Indikátornak 0,5 cm<sup>3</sup> vas(III)-nitrátot használunk és az oldatot állandó rázogattás közben addig titráljuk a kálium-tiocianát-mérőoldattal, míg a vas(III)-tiocianát halvány

vörösbarna színe megjelenik. A végpont közelében erőteljes rázogatózás közben, cseppenként titrálunk.

### 3.1. Kloridionok meghatározása Mohr szerint

A kloridionok semleges közegben közvetlenül titrálhatók ezüst-nitrát-mérőoldattal, a végpont jelzésére kálium-kromátot használunk. A titrálás során először ezüst-klorid csapadék válik le, majd a mérőoldat feleslegbe kerülésével vörösbarna színű ezüst-kromát- csapadék jelenik meg.

Cl:  $A_r = 35,45$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> kálium-kromát-indikátoroldat

***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és 0,5 cm<sup>3</sup> kálium-kromát indikátort adunk. Ezt a zöldessárga csapadékos oldatot ezüst-nitrát-mérőoldattal addig titráljuk (állandó rázogatózás közben), míg barnás színárnyalatúvá válik.

*Meghatározandó* az ismeretlen minta kloridiontartalma mg-ban.

### 3.2. Bromidionok meghatározása Fajans szerint

A bromidionok argentometriás mérésénél a végpont jelzésére gyengén ecetsavas közegben az eozin adszorpciós indikátor alkalmazható.

Br:  $A_r = 79,91$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> ecetsavoldat  
eozin indikátor

***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, 2 cm<sup>3</sup> ecetsavat és 2 csepp eozin indikátort adunk. A rózsaszínű csapadékos oldatot ezüst-nitrát-mérőoldatunkkal addig titráljuk, míg az ezüst-bromid csapadék vörösesibolya (málna) színűre változik és koagulál.

*Meghatározandó* a kiadott oldat bromidiontartalma.

### 3.3. Bromidionok meghatározása Volhard szerint

A bromidionokat tartalmazó salétromsavas oldathoz pontosan ismert, fölös mennyiségben ezüst-nitrát-mérőoldatot adva, az ezüst-bromid kvantitatíven leválik. Az ezüstionok feleslege tiocianát-mérőoldattal Fe(III)ionok jelenlétében visszamérhető.

Br:  $A_r = 79,91$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldat  
0,05 mol/dm<sup>3</sup> kálium-tiocianát-mérőoldat  
100 g/dm<sup>3</sup> salétromsav  
100 g/dm<sup>3</sup> vas(III)-nitrát-indikátoroldat

*A meghatározás menete*

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 10 cm<sup>3</sup> kiforralt salétromsavat és 20,00 cm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldatot adunk. Indikátornak 0,5 cm<sup>3</sup> vas(III)-nitrátot alkalmazva az elegyet erős rázogatózás közben 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú tiocianát-mérőoldattal titráljuk, míg a fehér csapadékos oldat tisztájában a vas-tiocianát vörösbarna színe halványan megjelenik.

*Meghatározandó* az ismeretlen oldatból készített törzsoldat bromidiontartalma mg-ban.

### 3.4. Savanyúságtartósító fűszerkeverék kloridiontartalmának meghatározása

Előkészítő műveletekkel a nátrium-kloridot a fűszerektől kvantitatíven elkülönítjük, majd argentometriásan Volhard szerinti visszaméréses módszerrel mérjük.

Cl:  $M_r = 35,45$

### *Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> ezüst-nitrát-mérőoldat  
0,05 mol/dm<sup>3</sup> kálium-tiocianát-mérőoldat  
100 g/dm<sup>3</sup> salétromsav-oldat  
vas(III)-nitrát-indikátor-oldat

### *A meghatározás menete*

Előzőleg a fűszerkeveréket szitán átszitáljuk, hogy a nagyobb fűszermagoktól (korriandermag, mustármag, bors) megszabaduljunk. Ezután a fűszerkeveréket porcelánmozsárban finom porrá dörzsöljük. A porcelántégelybe kiadott mintából 0,3-0,4 g-ot analitikai mérlegen, bemérőcsónak segítségével főzőpohárba mérjük és kb. 50cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldjuk. Teljes feloldódás után az oldatot redős szűrőn 100 cm<sup>3</sup> mérőlombikba szűrjük (így a kaportól szabadulunk meg) és desztillált vízzel jelig töltjük. Az így előkészített törzsoldatból 10 cm<sup>3</sup>-es részleteket titrálólombikba pipettázunk, hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup> 100g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú salétromsavoldatot, 20 cm<sup>3</sup> 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ezüst-nitrát-mérőoldatot és 0,5 cm<sup>3</sup> vas(III)-nitrát indikátort. Az elegyet erős rázogatás közben 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú tiocianát-mérőoldattal titráljuk, míg a fehér csapadékos oldat tisztájában a vas-tiocianát vörösbarna színe halványan megjelenik.

*Meghatározandó* a fűszerkeverék kloridiontartalma tömegszázalékban.

## 4. ACIDI-ALKALIMETIRA

### TITRÁLÁSOK VIZES KÖZEGBEN

Az acidi-alkalimetriás titrálásokkal meghatározhatók erős vagy gyenge savak illetve bázisok, valamint olyan vegyületek, amelyekből valamilyen kémiai reakció során ekvivalens mennyiségű sav vagy bázis állítható elő. Mérőoldatként erős savat illetve erős bázist alkalmazunk. Vizes közegben végzett titrálásoknál sav mérőoldatként általában sósavat, lúg mérőoldatként pedig nátrium-hidroxidot használunk, melyek koncentrációja nem kisebb mint  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ .

Végpontjelzésre ún. sav-bázis indikátorokat használunk, amelyek olyan gyenge szerves savak és bázisok, amelyek disszociálatlan formájának más a színe, mint a disszociált alaknak. A titrálás végpontjában a mérőoldat feleslege protonálja, vagy deprotonálja az indikátort, (attól függően, hogy savval vagy lúggal titrálunk) amely színváltozást eredményez. Az indikátor átcsapási pontjában a két indikátorforma koncentrációja megegyezik. Ezért a sav-bázis titrálásoknál mindig átmeneti színig titrálunk!

A sav-bázis titrálások egyik sarkallatos pontja az indikátor helyes megválasztása. Erős savak és bázisok titrálásánál, mivel nagy a pH-ugrás az ekvivalenciapontban, bármilyen, a titrálási görbe meredek szakaszán átcsapó indikátor használható végpontjelzésre. Gyenge savak és gyenge bázisok titrálásánál az ekvivalencia pont kémhatását és így az indikátor kiválasztását az határozza meg, hogy a reakcióban képződött só savasan vagy lúgosan hidrolizál. A végpont észlelésének még pontosabbá tételére (pl. híg oldatokban) sok esetben keverékindikátorokat használunk. A keverékindikátorok átcsapási tartománya  $\pm 0,1-0,2$  pH míg a kétszínű indikátoroké  $\pm 1$  pH.

A következő táblázat a továbbiakban ismertetésre kerülő gyakorlatok során használt indikátorok jellemzőit foglalja össze:

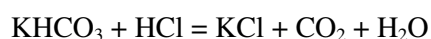
Indikátor	Átcsapási pH-tartomány	Savas szín	Bázikus szín
metilnarancs	3,2-4,4	vörös	narancssárga
brómkrezolzöld	3,9-5,4	sárga	kék
metilvörös	4,2-6,2	vörös	sárga
fenolftalein	8,0-10,0	színtelen	vörös

Indikátor	Átcsapási pH-tartomány	Savas szín	Bázikus szín
timolftalein	9,4-10,6	színtelen	kék
metilvörös-brómkrezolzöld (1:3)	5,1	narancsvörös	zöld
metilvörös-metilénkék (1:1)	5,3	ibolya	zöld

### **0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldat készítése és hatóértékének meghatározása**

A mérőoldat pontos beméréssel nem készíthető, mivel a tömény sósavoldat koncentrációja nem állandó. A megfelelő hígítással előállított kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldat pontos koncentrációját leggyakrabban kálium-hidrogén-karbonát titrálásával határozzuk meg. (A nátrium-hidrogén-karbonát bomlékonysága miatt, az egyéb karbonátok pedig nedvszívó tulajdonságuk, ill. változó kristályvíztartalmuk miatt kevésbé alkalmasak faktoralapanyagnak.)

A koncentrációmeghatározás reakcióegyenlete a következő:



Indikátorként metilnarancsot vagy metilvöröst használunk. A végpont előtt az oldott széndioxidot kiforraljuk.

$\text{KHCO}_3$ :  $M_r = 100,12$

#### *Szükséges anyagok*

- a. lt. tömény sósav (36 m/m %-os)
- a. lt. kálium-hidrogén-karbonát
- metilnarancs indikátor

#### *A meghatározás menete*

A mérőoldat készítéséhez tömény sósavat használunk. A számított mennyiséget közvetlenül 1 dm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mérjük, amelyet előzetesen félig töltöttünk desztillált vízzel. Az oldat összekeverése után a lombikot desztillált



vízzel jelre töltjük. Ismételt, alapos homogenizálás után egy, az oldattal kiöblített tárolóedénybe öntjük át a sósavat, amelynek koncentrációja gondos tárolás és kezelés mellett nem változik.

Analitikai tisztaságú kálium-hidrogén-karbonátból kb.  $0,07 \pm 10\%$  g-nyi mennyiséget analitikai mérlegen  $0,1$  mg pontossággal főzőpohárba mérünk, desztillált vízben oldjuk és  $100 \text{ cm}^3$  mérőlombikba kvantitatíven átmoszuk, majd a lombikot jelre töltjük. Az így elkészített törzsoldatból  $10 \text{ cm}^3$  részleteket főzőpohárba mérünk, hozzáadunk 1-2 csepp metilnarancs vagy brómkrezolzöld indikátort és az elkészített sósav-mérőoldatunkkal esetében átmeneti színűre (metilnarancs esetén hagymaszín, brómkrezolzöld esetén szürkészöld) titráljuk. Néhány szem horzsakövet teszünk az oldatba és 1-2 perces forralással az oldott szén-dioxidot eltávolítjuk. Jeges vízzel gyorsan szobahőmérsékletre hűtjük és a visszasárgult oldat titrálását befejezzük.

*Meghatározandó a  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  sósav-mérőoldat hatóértéke*

### **0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldat készítése és hatóértékének meghatározása**

A szilárd nátrium-hidroxid erősen higroszkópos tulajdonságú, és felületén a levegőből szén-dioxidot megkötve karbonát képződik, ezért pontos hatóértékű oldat közvetlen beméréssel nem készíthető.

A mérőoldat hatóértékét ismert koncentrációjú savoldattal vagy úgynevezett faktoralapanyagokkal (pl. hidrazin-szulfát, kálium-hidrogén-ftalát) határozzuk meg. A gyakorlat során az előbbi módszert alkalmazzuk.

NaOH:  $M_r = 40,00$

*Szükséges anyagok*

50 m/m %-os nátrium-hidroxid-oldat  
 $0,1 \text{ mol/dm}^3$  ismert hatóértékű sósav-mérőoldat  
metilvörös indikátor

#### ***A meghatározás menete***

A mérőoldat készítéséhez tömény (50 m/m %-os,  $1,528 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű) lúgoldatot készítünk. Az 50%-os töménységű nátrium-hidroxid-oldatból a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kiválik és leülepszik az edény aljára, így hígítással elvileg karbonátmentes mérőoldat készíthető. A számított mennyiséget dugattyús vagy gumilabdával ellátott osztott pipettával (az oldat felkavarása nélkül)  $1 \text{ dm}^3$ -es mérőlombikba mérjük, majd kiforralt és lehűtött desztillált vízzel hígítva a sósav mérőoldat készítésénél leírtaknak megfelelően elkészítjük mérőoldatunkat. A nátrium-

hidroxid-mérőoldat tárolása körültekintést igényel! A nem megfelelően lezárt üvegben tárolt lúgoldat a levegő CO<sub>2</sub>-jének hatására elkarbonátosodik, hatóértéke csökken. A mérőoldat megtámadhatja a tárolóüveg felületét, az oldatba került nátrium-szilikát pufferanyagként viselkedik és különösen híg oldatokban a titrálást zavarja. Ezért az oldatot célszerűbb kifejezetten erre a célra gyártott műanyag üvegben tárolni.

10,00 cm<sup>3</sup> ismert koncentrációjú sósavat titrálólombikba mérünk (ha a lúgot mérnénk a titrálólombikba, kevergetés közben könnyebben abszorbeálná a levegő széndioxidját ami csökkentené a koncentrációmeghatározás pontosságát). 1 csepp metilvörös indikátor hozzáadása után 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal vörösből átmeneti (hagymavörös) színűre titráljuk az oldatot.

*Meghatározandó* a 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldat hatóértéke.

#### 4.2. Ecetsav meghatározása

Az ecetsav egyértékű gyenge sav ( $K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), erős bázissal megtitrálható. A képződő só lúgos hidrolízise miatt az egyenértékponthoz pH-ja 7-nél nagyobb, ezért a titrálás végpontjának jelzésére fenolftalein indikátor alkalmas.

Az oldott szén-dioxid a meghatározást zavarhatja, ezért híg (0,01 - 0,001 mol/dm<sup>3</sup>) oldat titrálásakor gondoskodnunk kell a zavaró hatás kiküszöböléséről kiforralt desztillált víz és pentán védőréteg használatával.

CH<sub>3</sub>COOH: M<sub>r</sub> = 60,05

*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
fenolftalein indikátor

#### *A meghatározás menete*

A kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba mérünk, 2-3 csepp fenolftalein indikátor hozzáadása után 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal kezdődő rózsaszínig titráljuk. Ügyeljünk arra, hogy csak enyhe körkörös mozdítással keverjük a lombik tartalmát a titrálás során, mert így nagyobb mennyiségű szén-dioxid oldódását kerüljük el.

*Meghatározandó* a kapott oldat ecetsavtartalma mg-ban.

### 4.3. Kénsav meghatározása

A kénsav kétértékű sav. Az első proton disszociációja vizes oldatban teljes, a másodiké már nem. Ez utóbbi lépés egyensúlyi állandója ( $K_{s2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ) csak közepes erősségű savnak megfelelő értékű, ennek ellenére egy lépésben lúggal megtitrálható. Indikátorként legalkalmasabb a metilvörös.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
metilvörös indikátor

#### *A meghatározás menete*

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét titrálólombikba mérjük, egy-két csepp metilvörös hozzáadása után 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal hagymavörös szín elérésig titráljuk.

*Meghatározandó* a kiadott oldat kénsavtartalma mg-ban.

### 4.4. Foszforsav meghatározása

A foszforsav háromértékű sav. Első és második disszociációs állandója ( $K_{s1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  és  $K_{s2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ) közötti öt nagyságrendbeli különbség miatt egy- és kétértékű savként is közvetlenül megtitrálható, a titrálási feltételek pontos betartása mellett.

Az első titrálási lépcső egyenértékpontjának pH-ja kb. 4,7. Jelzésére metilnarancs vagy brómkrezolzöld indikátor alkalmas. A színátmenet a fellépő pufferhatás miatt azonban nem éles, ezért  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  összehasonlító oldat használata célszerű.



A második titrálási lépcső ekvivalenciapontja pH = 9,5 értéknél van. Az egyenértékpont indikálására timolftaleint célszerű használni. Szilárd nátrium-klorid (100 cm<sup>3</sup> oldathoz 18 g nátrium-klorid) hozzáadásával az ionerősséget jelentős mértékben megváltoztathatjuk és így fenolftaleint is használhatunk az indikálásra. (Ezzel a módszerrel a meghatározás kisebb pontosságú.)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $M_r = 98,00$

A harmadik disszociációállandó ( $K_{s3} = 4,8 \cdot 10^{-12}$ ) kis értéke miatt a foszforsav háromértékű savként csak közvetve titrálható (pl.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  csapadék leválasztása után). Körülményes volta miatt ez az eljárás nem ajánlatos.

#### *Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
0,05 mol/dm<sup>3</sup> kálium-dihidrogén-foszfát-oldat  
timolftalein indikátor  
brómkrezolzöld indikátor

#### *A meghatározás menete*

*Meghatározás egyértékű savként:* A kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba mérünk. Hozzáadunk 2 csepp brómkrezolzöld indikátort. Párhuzamosan 0,05 mol/dm<sup>3</sup>-es kálium-dihidrogén-foszfát-oldatot készítünk és ennek 20 cm<sup>3</sup>-ébe is 2 csepp indikátort teszünk és a titrálandó oldat mellé állítjuk. A vizsgálandó oldatot 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal titráljuk mindaddig, míg a két oldat színe megegyező lesz.

*Meghatározás kétértékű savként:* A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 2 csepp timolftalein indikátort adunk és az oldatot nátrium-hidroxiddal kezdődő (halvány-) kék színig titráljuk.

*Meghatározandó* a kiadott oldat foszforsavtartalma mg-ban.

#### **4.5. Alkáli-hidroxidok és alkáli-karbonátok egymás melletti meghatározása Warder szerint**

A vízben oldott karbonátió a Brønsted-féle sav-bázis elmélet szerint kétértékű bázisnak tekinthető. A két protonálódási állandója közötti nagy különbség miatt savval való titrálási görbéje két jól elkülönülő lépcsőt mutat ( $K_1 = 1,77 \cdot 10^{10}$ ,  $K_2 = 2,32 \cdot 10^6$ ).

Egyértékű bázisként titrálva egyenértékpontja pH = 8,4 értéknél van, ami fenolftaleinnel jól jelezhető. Ennél a pH-értéknél a jelenlévő erős bázisok titrálása is befejezettnek tekinthető. A titrálásnál alkalmazott nagymennyiségű (a végtérfogatban 50-60 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú) nátrium-klorid az ionerősség jelentős megváltozásán keresztül döntően az indikátor átcsapási tartományra hat és "közelebb hozza" a színátcsapást a titrálási ekvivalenciapontjához.

Az oldat sósav-mérőoldattal továbbtitrálható a 4.1. pontban ismertetettek szerint. A titrálásnál szén-sav (széndioxid) keletkezik, ami az oldat erőteljes

rázogatásával eltávozhat, ezért ez kerülendő. A széndioxid veszteséget az is csökkenti, ha a titrálást alacsonyabb hőmérsékleten (15 °C alatt) végezzük. Titrálhatunk a CO<sub>2</sub> kiforralásával metilvörös indikátor mellett.

Először fenolftalein indikátor jelenlétében halvány rózsaszínig végezzük a titrálást, majd folytatjuk metilvörös indikátor hozzáadásával, amely a második ekvivalenciapont jelzésére alkalmas (lásd 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldat hatóértékének megállapítása). A két titrálás eredményének különbsége az alkáli-hidroxidok mennyiségével egyenértékű.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> sósav-mérőoldat  
fenolftalein indikátor  
a. lt. nátrium-klorid  
metilvörös indikátor

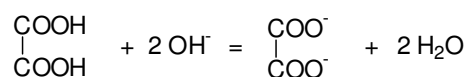
#### ***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup>-es részletéhez 2 csepp fenolftalein indikátort és 1 g nátrium-kloridot adunk. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldattal, nagyon enyhe rázogatózás közben, halvány rózsaszínig titráljuk. Ezután 1 csepp metilvörös indikátort adunk az oldathoz és tovább titráljuk az átmeneti szín megjelenéséig. Kiforraljuk az oldatot (horzsakő) és gyors lehűtés után befejezzük a kisárgult oldat titrálását.

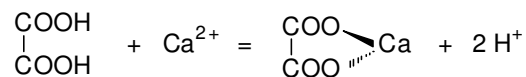
*Meghatározandó* a kapott oldat nátrium-karbonát- és nátrium-hidroxid-tartalma mg-ban.

### **4.6. Oxálsav meghatározása**

Az oxálsav olyan kétértékű, közepes erősségű sav, amelynél a konszekutív disszociáció egyes szakaszai nem különíthetők el jól egymástól ( $K_{s1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{s2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ). Meghatározása az egyes titrálási lépcsők alapján, külön-külön csak nagy hibával, egy lépésben viszont minden különösebb nehézség nélkül elvégezhető.



Az oxálsav meghatározásának egy másik módja azon alapszik, hogy a disszociációs egyensúly -  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok hatására - a kalcium-oxalát-csapadék leválása miatt gyakorlatilag teljessé válik és így az oxálsav lúg mérőoldattal látszólag erős savként titrálható.



$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $M_r = 126,07$

*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat

0,1 mol/dm<sup>3</sup> sósav-mérőoldat

metilnarancs indikátor

200 g/dm<sup>3</sup> kalcium-klorid-oldat

fenolftalein indikátor

#### ***A meghatározás menete***

*Titrlás gyenge savként:* A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 2-3 csepp fenolftalein-indikátort adunk. Az oldatot 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal a halvány rózsaszín megjelenéséig titráljuk.

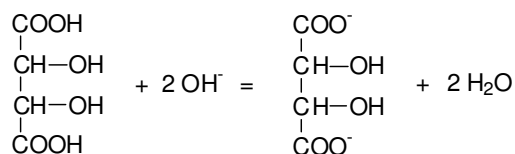
*Titrlás a kalcium-oxalát-csapadék leválasztása után:* Az elkészített törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 1 csepp metilnarancs indikátort adunk és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal átmeneti színűre titráljuk. Ezután az előre elkészített és a metilnarancs átmeneti színűre sósavval megtitrált 200 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ -oldatból 2 cm<sup>3</sup>-t adunk a vizsgálandó oldathoz. A visszavörösödött oldatot lúg-mérőoldattal tovább titráljuk az indikátor átmeneti színének megjelenéséig.

*Meghatározandó* az oldat mindkét módszer szerinti megállapított oxálsavtartalma mg-ban.

#### **4.7. Borkősav meghatározása**

A borkősav kétértékű gyenge sav. Disszociációállandók közötti nagyon kis eltérés miatt ( $K_{s1} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{s2} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ ) az egyes disszociációs szakaszok

nem különíthetők el. Az egyértékű gyenge savakhoz hasonlóan a borkősav egy lépésben titrálható.



$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6; M_r = 150,09$$

*Szükséges oldatok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
fenolftalein-indikátor

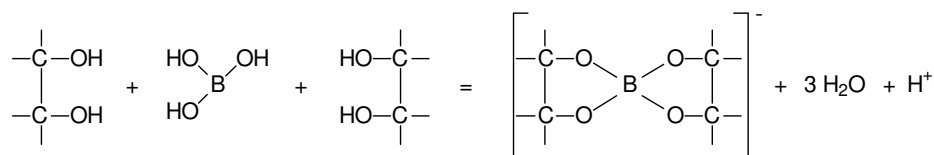
#### **A meghatározás menete**

A vizsgálandó szilárd anyagból törzsoldatot készítünk a következők szerint: a kiadott porkeverék analitikai pontossággal mért 0,7-0,8 g-nyi mennyiségét kevés vízben oldjuk. (Az oldódást enyhe melegítéssel elősegítjük.) A feloldott és szobahőmérsékletre hűtött anyagból 100,00 cm<sup>3</sup> térfogatú törzsoldatot készítünk, amelyből 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba pipettázunk. Hozzáadunk 2 csepp fenolftalein indikátort és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal titráljuk a halványrózsaszín szín megjelenéséig. (A végpont előtt a reakcióelegy hidrokarbonát szennyeződésétől származó CO<sub>2</sub>-ot kiforraljuk.)

*Meghatározandó* a kapott porkeverék borkősavtartalma tömegszázalékban.

#### **4.8 Bórsav meghatározása**

A bórsav vizes oldatban annyira gyenge sav ( $K_s = 7,3 \cdot 10^{-10}$ ), hogy lúgmérőoldattal közvetlenül nem titrálható. Többértékű vicinális alkoholokkal azonban stabilis komplexeket képez, amelyek középerős savak ( $K_s = 10^{-4}$ ):



Az így keletkező sav fenolftalein indikátor jelenlétében titrálható. A meghatározásnál polialkoholként leggyakrabban mannitot, esetleg invertcukrot alkalmazunk nagy feleslegben.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
fenolftalein indikátor  
mannit

***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 2-3 csepp fenolftaleint és 1 g mannitot adunk, majd 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal kezdődő rózsaszínig titráljuk.

*Meghatározandó* a kapott oldat bórsavtartalma mg-ban.

#### **4.9. Kénsav és bórsav egymás melletti meghatározása**

A bórsav olyan gyenge sav, hogy 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatának a pH-ja nagyobb mint 5. Ennél kisebb indikátor-exponensű indikátorok (metilvörös, metilnarancs) a bórsavra gyakorlatilag nem érzékenyek. Ezek alkalmazásával a bórsav mellett jelenlévő erős savak vagy bázisok megtitrálhatók. A titrálás többértékű alkohol hozzáadása után (lásd 4.8. pont, bórsav meghatározása) folytatható és a bórsav mennyisége meghatározható.

*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
metilvörös indikátor  
mannit  
fenolftalein indikátor

***A meghatározás menete***

A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba pipettázunk. Hozzáadunk 1 csepp metilvörös indikátort és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal átmeneti (hagymavörös) színűre titráljuk. Az oldott széndioxidot forralással eltávolítjuk és az oldatot gyorsan lehűtve befejezzük a titrálást.

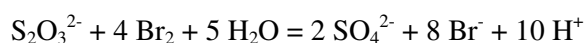


Ezután 1,0 g mannitot és 2 csepp fenolftalein indikátort adunk a titrálendő oldathoz, majd 0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxiddal a rózsaszín szín megjelenéséig folytatjuk a titrálást. (A mannit hozzáadása után az oldat színe ismét piros lesz, majd a titrálás folyamán sárgává változik, tehát az indikátor rózsaszín színének megjelenését a sárga oldatban észleljük.)

*Meghatározandó* a kapott oldat kénsav- és bórsavtartalma mg-ban.

#### 4.10. Nátrium-tioszulfát meghatározása

A tioszulfát-anion semleges közegben brómmal szulfáttá oxidálható, miközben az alábbi egyenlet értelmében tíz egyenértéknyi mennyiségű sav képződik:



A brómfelesleg kiforrálása után a keletkezett erős sav nátrium-hidroxiddal megtitrálható.

A módszer jól használható kis mennyiségű tioszulfát meghatározására, mert az oxidáció során molekulánként 10 H<sup>+</sup> képződik. Emiatt sokszorozó eljárásnak is nevezik a meghatározást.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
brómosvíz  
metilvörös indikátor

##### ***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletét főzőpohárba pipetázzuk és 50 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk. Dugattyús pipettával néhány cm<sup>3</sup> brómosvizet adunk óvatosan az oldathoz és enyhe mozdattal homogenizáljuk a pohár tartalmát. Ügyeljünk arra, hogy az oldatban a bróm kis feleslegben legyen. (Halványsárga szín jelzi.) Horzsakő hozzáadása után a bróm feleslegét forralással eltávolítjuk. Egy csepp metilvörös indikátort adunk az oldathoz, vörös színének eltűnése még szabad brómot jelez. (A bróm kiforrálása során elpárolgó vizet pótolni kell.)

A lehűtött oldatot 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal titráljuk a hagymavörös szín megjelenéséig.

*Meghatározandó* a kapott oldat nátrium-tioszulfát-tartalma mg-ban.

#### 4.11. Hexametilén-tetramin (urotropin) meghatározása

A hexametilén-tetramin vízben oldva egyértékű gyenge bázisként viselkedik. Melegen, savfelesleg hatására azonban elbomlik:



A keletkező formaldehid az oldatból forralással eltávolítható és így a hexametilén-tetramin bomlása gyakorlatilag teljessé tehető.

Az urotropinhoz adott, ismert mennyiségű sav feleslegének visszatitrálása képezi a meghatározás alapját.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> sósav-mérőoldat  
0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
horzsakő  
metilvörös indikátor

#### *A meghatározás menete*

A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba pipetázunk, hozzáadunk 2 · 10,00 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldatot. Pár szem horzsakövet teszünk az oldatba, forrásig melegítjük, majd 10 percen át enyhén forraljuk.

A szobahőmérsékletre hűtött oldathoz 1-2 csepp metilvörös indikátort adunk és a savfelesleget 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid mérőoldattal visszatitráljuk.

*Meghatározandó* a kapott oldat hexametilén-tetramin-tartalma mg-ban.

#### 4.12. Metilglükamin meghatározása

A metilglükamin (1-dezoxi-1-metilamino-szorbit) nitrogénjének protonmegkötő képessége révén, vizes oldatokban bázisként viselkedik. Báziserőssége ( $K_b = 6,7 \cdot 10^{-6}$ ) elegendően nagy ahhoz, hogy erős savval közvetlenül megtitrálható legyen. A titrálás végpontjának jelzésére metilvörös indikátor alkalmas.

$C_7H_{17}O_5N$ :  $M_r = 195,22$

*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> sósav-mérőoldat  
metilvörös indikátor

***A meghatározás menete***

A törzsoldat 100,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 1 csepp metilvörös indikátort adunk és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav-mérőoldattal átmeneti (hagymavörös) színig titráljuk.

*Meghatározandó* a kapott oldat metilglükamin-tartalma mg-ban.

#### **4.14. Alkáli-halogenidek (KCl) meghatározása ioncserélő gyanta segítségével**

Az alkálifémionok mennyisége acidimetriásan meghatározható, ha vizes oldatukat H-formára alakított kationcserélő gyantaoszlopon engedjük át. A gyantán végbemenő ioncsere után az oszlopról az alkáliionokkal egyenértékű hidrogénion eluálható desztillált vízzel, amely nátrium-hidroxiddal metilvörös indikátor jelenlétében megtitrálható.

Erősen savas típusú ioncserélő gyanta (pl. a Varion KS, amely polisztirol vázon szulfonsav aktív csoportokat tartalmaz), kellő szelektivitású a mennyiségi elválasztáshoz.

KCl,  $M_r = 74,56$

*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-mérőoldat  
kationcserélő gyanta  
10 g/dm<sup>3</sup> nátrium-klorid-oldat  
3 mol/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
20 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat  
metilvörös indikátor

***A meghatározás menete***

*Az ioncserélő gyanta előkészítése, formálása, oszlopkészítés:* Kb. 15 g kationcserélő gyantát bő vízzel, vagy 10 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-klorid-

oldattal több órán át - esetleg egy éjszakán - duzzasztás céljából állni hagyjuk. A duzzasztó folyadék leöntése után  $3 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldatot öntünk a gyantára és néhány (2-3) órán át állni hagyjuk a szennyező fémionok eltávolítása céljából. Ha az oldatunk nagyon elszíneződik, a sósavas mosást még 3-5-ször megismételjük.

A gyantát ezután bő vízzel, többszöri dekantálással alaposan kimossuk, majd annyi  $20 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot öntünk rá, hogy a gyantát elfedje. Maximálisan kétórás állás után a lúgot bőséges desztillált vízzel, dekantálva kimossuk. (A műveletek során az oldatok pH-ját indikátorpapírral kell ellenőrizni.)

A semlegesre mosott gyantát csappal ellátott üvegcsőbe visszük. Az oszlop töltésekor ügyelni kell arra, hogy a gyantaszemcsék közé levegőbuborék ne kerüljön. A felöntést ezért úgy végezzük, hogy a vízzel felkevert gyantát a vízzel megtöltött üvegcsőbe juttatjuk, ahol a gyantaszemcsék leülepednek. A felesleges vizet a csapon át leengedjük.

Az így előkészített oszlopon levő un. Na-formájú gyantát H-formára alakítjuk. E célból kb.  $100\text{-}150 \text{ cm}^3$   $3 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósav-oldatot engedünk át az oszlopon  $2\text{-}4 \text{ cm}^3/\text{perc}$  áramlási sebességgel. A formálás után a gyantát semlegesre ( $\text{pH} > 5$ ) kell mosni (ehhez kb.  $100 \text{ cm}^3$  desztillált vízre van szükség). Ügyeljünk arra, hogy az oszlopon levő gyanta állandóan folyadékkal fedett legyen!

Az *alkáli-halogenid meghatározása*: A törzsoldat  $10,00 \text{ cm}^3$  részletét közvetlenül a kationcserélő gyantával töltött oszlopra visszük fel. A teljes ioncsere érdekében ügyeljünk arra, hogy az oldat átfolyási sebessége az oszlopon az  $1 \text{ cm}^3/\text{perc}$  értéket ne haladja meg! A vizsgálandó oldat felvitele után az oszlopot desztillált vízzel átmoszuk. Az áramlási sebesség kezdetben kb.  $2 \text{ cm}^3/\text{perc}$ , majd  $50 \text{ cm}^3$  víz felöntése után legfeljebb  $4 \text{ cm}^3/\text{perc}$  legyen. Az eluálást mindaddig folytatjuk, míg a lecsepogő oldat semleges kémhatású lesz. (Ellenőrzése indikátorpapírral történik.) Az eluens térfogata lehetőleg ne legyen több  $100\text{-}150 \text{ cm}^3$ -nél.

A főzőpohárba összegyűjtött oldathoz 2-3 csepp metilvörös indikátort adunk és  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal átmeneti (hagymavörös) színűre titráljuk.

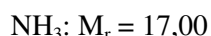
Az oszlopon lévő gyanta mindig folyadékkal fedett legyen!

Egy  $20 \text{ cm}$  hosszú,  $1 \text{ cm}$  átmérőjű gyantatölteten ( $15 \text{ g}$  száraz gyanta) kb. 5-6 párhuzamos meghatározás végezhető el.

*Meghatározandó* a kapott oldat kálium-klorid-tartalma  $\text{mg}$ -ban

#### 4.15. Ammóniumionok meghatározása ammónia desztillációjával

Az ammónia, mint gyenge bázis az ammóniumsókból lúggal felszabadítható. Desztilláló készülékben a szabaddá tett ammónia átdesztillálható és szedőben, savban felfogható. Erre a célra ismert mennyiségű sósav vagy kénsav-mérőoldatot használhatunk, amelynek feleslegét lúg-mérőoldattal, metilvörös indikátor jelenlétében visszatitráljuk. Használhatunk az ammónia felfogására szénsavmentes desztillált vizet és telített bórsav oldatot is. Ez utóbbi esetekben, alkalmas indikátor jelenlétében (metilvörös vagy metilvörös-metilénkék keveréke) az ammónia erős savval közvetlenül is megtitrálható. A gyakorlat során az ammóniát bórsavoldatban nyeletjük el és sósavval titráljuk.



##### *Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> sósav-mérőoldat  
2%-os bórsavoldat  
100 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat  
metilvörös-metilénkék keverékindikátor  
fenolftalein indikátor  
horzsakő

##### *A meghatározás menete*

Az ammónia meghatározását Schulek-Vastagh-féle desztilláló készülék segítségével végezzük.

A vizsgálandó törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletét a készülék Kjeldahl-lombikjába visszük és desztillált vízzel kb. 30 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki. Hozzáadunk 1 csepp fenolftalein indikátort és néhány szem horzsakövet. A desztilláló készülék csiszolatait vazelinrel tömítjük az összeszerelés előtt.

A szedőnek használt 150-200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba 40 cm<sup>3</sup> 2%-os bórsavoldatot és 3 csepp metilvörös-metilénkék keverékindikátort teszünk és ezt úgy helyezzük el, hogy a hűtő szárának vége majdnem az edény aljára érjen. A hűtővizet kis áramlási sebességgel megindítjuk. Az adagolótölcséren annyi (kb. 2-3 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot engedünk a Kjeldahl-lombikba, hogy az indikátor lúgos közeget jelezzon. (A desztilláció során végig lúgosnak kell lennie az oldatnak.) Kevés vízzel a Kjeldahl-lombikba öblítjük a lúgot (a lombik maximálisan a 2/3 részéig lehet töltve) és a tölcser csapja felett folyadékzárát létesítünk. Melegítéssel megindítjuk a desztillálást.

A lombik tartalmának 50-60 %-át átdesztilláljuk (kb. 10 perc). Az átdesztilláló ammónia hatására a szedőlombikban az indikátor színe lilából zöldbe vált. **A forralás megszüntetése nélkül** leeresztjük a szedőedényt, további 1-2

percig tartó desztillálással a hűtő belső falát leöblítjük a kondenzálódó vízgőzzel, majd kívülről is lemossuk kevés desztillált vízzel. Ezután megszüntetjük a melegítést.

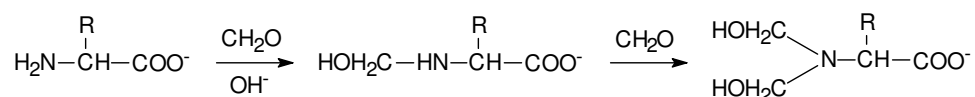
A szedőedénybe felfogott ammóniát  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldattal titráljuk. A titrálás során a keverékindikátor színe zöldből lilába vált, az átmeneti szín szürke, ez jelzi a titrálás végpontját.

*Meghatározandó* a kapott oldat ammóniatartalma mg-ban.

#### 4.17. Aminosavak meghatározása

Az aminosavakat közvetlen titrálással nem lehet meghatározni. A titrálás végrehajtható azonban, ha az amino-csoportokat formaldehiddel lekötjük. Ezen alapul a Sørensen-féle formoltitrálás.

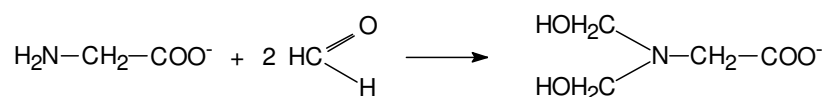
Az aminosavak gyengén lúgos közegben már szobahőmérsékleten is addicionálnak formaldehidet N-metilol- és N,N-dimetilol-aminosavak képződése közben:



Mivel a hidroximetil-csoport erős elektronszívása folytán a nitrogénatom protont hasznosító készsége mindkét származékban nagyon csökkent mértékű, ezért az amfoter jellegű aminosavak vizes oldata fenolftalein indikátor alkalmazásával formaldehid felesleg jelenlétében pontosan megtitrálható.

##### 4.17.1. Glicin meghatározása

A módszer elvét lásd a 4.17. pontban.



$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ :  $M_r = 75,07$

*Szükséges anyagok*

$0,1 \text{ mol/dm}^3$  nátrium-hidroxid-mérőoldat

fenolftalein indikátor  
a. lt. formaldehid (38-40 m/m %-os vizes oldat)

#### ***A meghatározás menete***

A kapott törzsoldatot kiforralt, desztillált vízzel 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban jelig töltjük és összerázzuk. Egy csiszoldtugós Erlenmeyer-lombikba ebből bemért 10,00 cm<sup>3</sup> részletet 2 csepp fenolftalein jelenlétében 0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxiddal halványrózsaszín megjelenéséig titráljuk. Ezután 10 cm<sup>3</sup> formaldehidet adunk az elegyhez. Bedugaszoljuk a lombikot és 5 percig állni hagyjuk, közben többször összerázzuk. Az oldatot 2 csepp fenolftalein jelenlétében 0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxiddal halvány rózsaszínűre titráljuk. Az analízishez felhasznált víz és formaldehid légfogyasztását vakpróbában meg kell határozni. (10 cm<sup>3</sup> desztillált vízhez 10 cm<sup>3</sup> formaldehidet adunk és 2 csepp fenolftalein jelenlétében 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxiddal halvány rózsaszínig titráljuk.)

*Meghatározandó* a kapott glicin mennyisége g-ban, amino-nitrogéntartalma mg-ban.

#### **4.17.2. Tej fehérjetartalmának meghatározása**

A Schulz szerinti eljárás gyors tájékoztatást ad a tej összes fehérjetartalmáról. A tejben lévő amfoter fehérjék szabad amino-csoportjait formaldehiddel lekötjük és így a karboxilcsoportok okozta savasság lúggal megtitrálható (formol titrálás).

##### *Szükséges anyagok*

fenolftalein indikátor (20 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú alkoholos oldata)  
kálium-oxalát hidegen telített oldata (28 g 100 cm<sup>3</sup> vízben)  
0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid mérőoldat  
a. lt. formaldehid (38-40 m/m %-os vizes oldat)  
fukszin-oldat (0,005 g gyémánt fukszin - azaz bázisos fukszin - 50 cm<sup>3</sup> vízben oldva)

#### ***A meghatározás menete***

25,00 cm<sup>3</sup> pontosan bemért tejhez 0,25 cm<sup>3</sup> (8-9 csepp) fenolftalein indikátort és 1 cm<sup>3</sup> hidegen telített kálium-oxalát-oldatot adunk, majd 2 perc múlva 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal az összehasonlító oldat rózsaszín színére titráljuk (fogyott A cm<sup>3</sup>). Ezután az oldathoz 5 cm<sup>3</sup> semlegesített

formaldehydet (15-20 cm<sup>3</sup> formaldehydet fenolftalein jelenlétében az összehasonlító oldat színére titrálva semlegesítjük) adunk, az elegyet homogenizáljuk és két perc múlva 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-mérőoldattal az összehasonlító oldat színére titráljuk (fogyott B cm<sup>3</sup>). (Összehasonlító oldat: a hatályos szabvány szerint 25,00 cm<sup>3</sup> vizsgálandó tejhez 1 cm<sup>3</sup> fukszin-oldatot és 1 cm<sup>3</sup> hidegen telített kálium-oxalát-oldatot adunk.)

A (B-A) · c<sub>NaOH</sub>/0,143 összefüggés közvetlenül megadja a %-os fehérjetartalmat. (A 0,143 tényező egy átlagos fehérje móltömeg, a bemérés és a tej sűrűségének figyelembe vételével adódik.)

*Meghatározandó a tejminta fehérjetartalma %-ban.*



## TITRÁLÁSOK NEMVIZES KÖZEGBEN

A nemvizes közegben végzett acidi-alkalimetriás titrálások azért jelentősek, mert az alkalmasan megválasztott oldószerben az olyan gyenge savak és gyenge bázisok is közvetlenül meghatározhatók, amelyek disszociációállandói  $10^{-8}$ -nál kisebbek. Ezek a vegyületek vizes oldatokban nem titrálhatók, mivel az ekvivalenciapontban jelentkező pH-változás a végpont jelzésére nem elegendő.

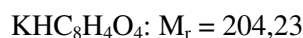
Lúg mérőoldatként tetrabutil-ammónium-hidroxid benzol-metanolos-oldatát, vagy alkoholátok (pl. nátrium-metilát) benzol-metanolos elegyét alkalmazzuk. Hatóértékük meghatározása sztöchiometrikus összetételű szerves savakra (pl. benzoészavra) történhet.

Leggyakrabban használatos savmérőoldat a jégecetes perklórsav. A gyakorlatok során is ezt a mérőoldatot használjuk. A perklórsav előnye az, hogy a legtöbb szerves oldószerben jól oldódik, valamint ecetsavban a legerősebb savként viselkedik az ismert ásványi savak közül.

Indikátorként timolkéket, kristályibolyát, genciánaibolyát, tropeolin 00-t, stb. használhatunk.

### **0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú jégecetes perklórsav-mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása**

Perklórsavból csak közelítő pontosságú mérőoldat készíthető. A mérőoldat hatóértékét kálium-hidrogén-ftalát megtitrálásával állapítjuk meg.



#### *Szükséges anyagok*

- a. lt. 99,5 m/m %-os jégecet
- a. lt. 70 m/m %-os perklórsav
- a. lt. ecetsavanhidrid
- a. lt. kálium-hidrogén-ftalát
- genciánaibolya indikátor

#### *A meghatározás menete*

Tiszta, száraz, üveg dugós üvegben kb. 975 cm<sup>3</sup> legalább 99,5 m/m %-os jégecethez száraz mérőhengerből 9 cm<sup>3</sup> 70 m/m %-os perklórsavat és 15-16 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidridet adunk. Az edényt bedugaszolva néhány napig állni hagyjuk.

Exszikkátorban tárolt kálium-hidrogén-ftalátból analitikai mérlegen pontosan bemért 0,15 g  $\pm$  10 % mennyiséget száraz pohárban, 10 cm<sup>3</sup> 99,5 m/m %-os jégecetben oldunk. A nehezen oldódó anyag teljes feloldódását nem kell

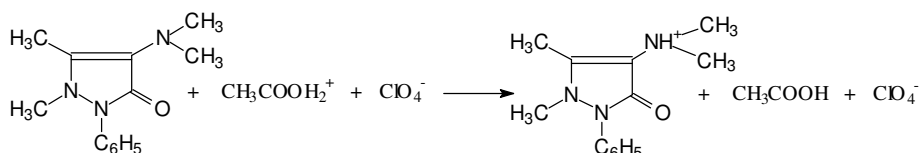
bevárni, mivel a kálium-hidrogén-ftalát a titrálás folyamán feloldódik (az elegyben finom, fehér csapadék jelenik meg). Az oldatot 2 csepp genciánaibolya indikátor jelenlétében száraz bürettába töltött jégecetes 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú perklórsav-mérőoldattal kék színig titráljuk. (A kék szín a mérőoldat további 1-2 cseppjére sárgára változik.)

*Meghatározandó* a 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú perklórsav-mérőoldat hatóértéke.

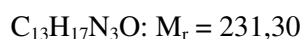
#### 4.18. Amidazofén meghatározása

A nitrogéntartalmú gyenge bázisok erőssége protondonor oldószerekben, pl. jégecetben, megnő és így ezek perklórsavval titrálhatókká válnak.

Az amidazofén (1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetil-amino-pirazol-5-on) dimetil-amino-csoportjában lévő nitrogén protonaffinitása vizes oldatban kicsiny, ezért gyenge bázis, így sav-mérőoldattal közvetlenül nem titrálható meg. Jégecetben, az oldószer hatására báziserőssége megnő, ezért perklórsav-mérőoldattal meghatározható a reakció szerint.



A titrálás végpontját jégecetben oldott tropeolin 00 indikátorral jelezzük. A jégecet oldószerhez benzolt adunk a bázis oldhatóságának növelése céljából.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> jégecetes perklórsav-mérőoldat  
tropeolin 00 indikátor  
benzol-jégecet 3:1 térfogatú elegye

*A meghatározás menete*

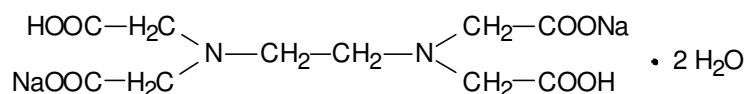
Az amidazofént  $20 \text{ cm}^3$  3:1 térfogatú benzol-jégecet oldószerben határozzuk meg. Az oldószer illékonysága miatt a meghatározást célszerű az oldat elkészítése után azonnal elvégezni.

A kiadott oldatot 2 csepp tropeolin 00 indikátor jelenlétében  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú perklórsav-mérőoldattal megtitráljuk, a végpont közelében lassan, cseppenként adagolva a mérőoldatot. A titrálást addig folytatjuk, amíg az oldat sárga színe ibolyaszínűvé válik. A végpont elérése után a szín nem változik.

*Meghatározandó* a kiadott oldat amidazofén-tartalma mg-ban.

## 5. KOMPLEXOMETRIA

Fémionok mennyiségi meghatározására olyan többfunkciós ligandumokat (un. kelátképző anyagokat) használunk, amelyek egy molekulája a fémion összes koordinációs helyének betöltésére elegendő számú és alkalmas donor atomot tartalmaz. E ligandumok nagy stabilitású, sztöchiometrikus összetételű fémkomplexei egy lépésben is nagy sebességgel alakulnak ki. Komplexometriás meghatározásokhoz az amino-polikarbonsavakat, közülük is az etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTE-t) ill. sóit használják leggyakrabban (EDTA).



EDTA

A meghatározások pontossága és szelektivitása az oldatok pH-jának a beállításával, segédkomplekképzők adagolásával, stb. fokozható. Az alkálifémionok kivételével, megfelelő körülmények között, gyakorlatilag minden fémion komplexometriásan meghatározható. A mérési körülmények megválasztása a titráló fémion EDTA-komplexének stabilitásától függ. A legnagyobb stabilitású az EDTA-komplexe a három- és négyvegyértékű fémionoknak, ezért ezek savanyú közegben (pH~1-3) titrálhatók. A közepes stabilitású komplexet képező átmenetifémek általában 5-6 pH-n, míg a kis stabilitású EDTA-komplexet képező alkáliföldfémek lúgos (pH~10-12) kémhatású oldatban titrálhatók meg. A közvetlen titrálásos módszerek mellett, szükség esetén visszamérési és közvetett módszerek is alkalmazhatók.

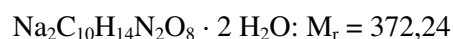
A titrálások végpontjának jelzésére leggyakrabban színes komplexeket adó un. fémindikátorok használatosak. A végpontjelzés azon alapul, hogy az indikátornak a meghatározandó fémionnal képzett komplexe más színű, mint az indikátor saját színe az adott reakciókörülmények között. A titrálás elején az indikátor fémkomplexének színét látjuk. A titrálás során a mérőoldat először a szabad fémionokkal reagál, majd a végponthoz közeledve elkezd kiszorítani az indikátort fémkomplexéből. Az oldat színe fokozatosan változik. A végpontban a szabad indikátor színe látszik, amely további mérőoldat adagolására nem változik. Ezért a komplexometriában mindig színállandóságig titrálunk! Az indikátor megválasztásánál figyelembe kell venni a mérendő fémion természetét, az oldat kémhatását (sok esetben a fémindikátor protonálódott és deprotonálódott formája eltérő színű) és az esetleges zavaró tényezőket (pl. fémion szennyezés).

## EDTA-mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása

Az EDTA-mérőoldatot (a kereskedelmi forgalomba Komplexon III, vagy Selecton B<sub>2</sub> néven kerülő) etilén-diamin-tetraecetsav két kristályvizet tartalmazó dinátrium sójának bemérésével készítjük.

Az oldat pontos koncentrációját célszerű meghatározni, mert enyhén nedvszívó és nem mindig sztöchiometrikus összetételű. A hatóérték meghatározásához alkalmasan megválasztott fémsó- (pl. Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>)-oldatot használunk. Az oldatokat nagytisztaságú (min. 99,99 %-os) fémek ásványi savakban való oldásával, vagy megbízható tisztaságú fénoxid ill.fémsó oldásával állítjuk elő.

A mérőoldat hatóértékének meghatározására célszerű ólom(II)iont használni, mivel nagy relatív atomtömege miatt a bemérés relatív pontossága javítható. Az ólom EDTA-val 4-12 pH tartományban titrálható. A legmegfelelőbb 5-6,5 pH-t acetátpufferrel vagy hexametilén-tetraminnal állíthatjuk be. A titrálás végpontját fémindikátorral (pl. metil-timolkékkal) jelezzük. (A fémindikátorok többsége - mint pl. a metil-timolkék is - vizes oldatban bomlékony, ezért szilárd porkeverékben - pl. kálium-nitráttal - hígítva használjuk.) **Fémindikátorok alkalmazásakor színállandóságig titrálunk!**



### *Szükséges anyagok*

- a. lt. Selecton B<sub>2</sub>
- a. lt. ólom(II)-nitrát
- 100 g/dm<sup>3</sup> salétromsavoldat
- 200 g/dm<sup>3</sup> hexametilén-tetramin-oldat
- 1:200 szilárd hígítású metiltimolkék indikátor

### *A meghatározás menete*

7,5 g Selecton B<sub>2</sub>-t táramérleggen lemérünk, feloldás után 1 dm<sup>3</sup>-es mérőlombikba visszük és jelre töltjük. 0,6624 g ± 10 % ólom(II)-nitrátot analitikai mérleggen visszaméréssel kis főzőpohárba mérünk. Kevés desztillált vízben oldjuk és hozzáadunk 3 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú salétromsavat. A pohár tartalmát 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba kvantitatíven átmoszuk és jelre töltjük.

A fémsó-oldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba pipetázunk, hozzáadunk 2 cm<sup>3</sup> hexametilén-tetramin-oldatot, és 0,1 g metil-timolkék indikátor jelenlétében a

mintát  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldattal addig titráljuk, amíg a kék színű oldat színe állandó sárga nem lesz.

*Meghatározandó* a  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldat hatóértéke.

### 5.1. Réz(II)ionok meghatározása

A réz(II)ion az EDTA-val stabilis komplexet képez, 3-10 pH-tartományban közvetlenül titrálható. A végpont jelzésére számos fémindikátor (pl. murexid, PAR, PAN) használható.

Cu:  $A_r = 63,54$

*Szükséges anyagok*

$0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldat

acetát puffer

$10 \text{ g/dm}^3$  PAN (1-(2-piridil-azo)-2-naftol) indikátor

*A meghatározás menete*

Az elkészített törzsoldat  $10,00 \text{ cm}^3$  részletéhez  $20 \text{ cm}^3$  vizet, majd  $5 \text{ cm}^3$  acetát puffert adunk. A só feloldódása után 4-5 csepp PAN-indikátor jelenlétében  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldattal megtitráljuk. A titrálást a végpont közelében lassan, a mérőoldat cseppenkénti adagolásával végezzük. A fémission-indikátor komplexének színe lila, amely a végpontban kéken keresztül zöldbe változik. (Vigyázat könnyen túltitrálható!)

*Meghatározandó* a kiadott oldat réz(II)iontartalma mg-ban.

### 5.2. Vas(III)ionok meghatározása

A vas(III)ionok az EDTA-val nagy stabilitású komplexet képeznek, ezért savas (pH ~ 2) oldatban közvetlenül titrálhatók. Savanyú oldat használatára van szükség a hidroxid-csapadék leválásának elkerülése végett. A legtöbb kation EDTA komplexének stabilitása kisebb, mint a vasé, ezért a meghatározást csak kevés ion zavarja.

Indikátorként szulfo-szalicilsav, tiron, esetleg redox-indikátorok, mint pl. variaminkék használhatók.

Fe:  $A_r = 55,85$

#### *Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
szulfo-szalicilsav indikátor  
50 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat

#### ***A meghatározás menete***

Az előkészített törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t titrálólombikba pipettázunk. Az oldat pH-ját 2 és 3 közé állítjuk be 50 g/dm<sup>3</sup> sósav vagy 50 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldattal (a pH-t indikátor-papírral ellenőrizzük). 3 csepp szulfo-szalicilsav indikátor hozzáadása után a lila színű oldatot 40-50 °C-ra melegítjük és 0,02 M EDTA-mérőoldattal állandó sárga szín megjelenéséig titráljuk.

*Meghatározandó* a kiadott oldat vas(III)iontartalma mg-ban.

### **5.3. Bizmut(III)ionok meghatározása**

A bizmut(III)ion savas (0,2-2 pH-jú) közegben közvetlenül meghatározható. Savas közegben a titrálást csak kevés fémion (pl. Fe<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) zavarja.

A végpont jelzésére számos, a komplexometriában használatos indikátor (xilenolnarancs, metiltimolkék, pirokatechinibolya, stb.) alkalmas.

Bi: A<sub>r</sub> = 208,98

#### *Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> salétromsavoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> ammónium-hidroxid-oldat  
10 g/dm<sup>3</sup> xilenolnarancs-indikátor-oldat

#### ***A meghatározás menete***

A vizsgálandó törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez annyi ammónium-hidroxidot adunk, hogy az oldat éppen opálos legyen, majd késedelem nélkül 2 cm<sup>3</sup> salétromsavoldattal megsavanyítjuk. Desztillált vízzel 20 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk és 3 csepp xilenolnarancs indikátort használva 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldattal színállandóságig titráljuk. A színátcsapás ciklámen-pirosból sárgába történik.

*Meghatározandó a kiadott oldat Bi(III)iontartalma mg-ban.*

#### **5.4. Kalcium- és magnéziumionok egymás melletti meghatározása**

A kalcium- és magnéziumionok egymás melletti meghatározása az EDTA komplexeik stabilitása közötti kicsiny eltérés miatt közvetlenül nem végezhető el. A magnézium azonban  $\text{pH} > 12$  oldatban (hidroxid-csapadék kiválásával) maszkírozható, így a kalciumion murexid indikátor mellett zavartalanul titrálható. Kevésbé lúgos ( $\text{pH} \sim 10$ ) közegben a két ion együttes mennyisége a magnéziumionnal színes komplexet adó erikrómfekete T indikátor mellett mérhető. (Ez utóbbi módszer a vizek összes keménységének meghatározására is használatos.)

Eljárhatunk úgy is, hogy a kalciumion fent ismertetett, alkalikus közegben végzett meghatározása után, a megtitrált oldatot átsavanyítjuk és forralással elbontjuk a murexid indikátort. Az oldat pH-ját ezután ammóniás pufferrel 10 körüli értékre állítjuk be, és a magnéziumionokat erikrómfekete T indikátor hozzáadása után titráljuk.

Ca:  $A_r = 40,08$

Mg:  $A_r = 24,31$

1 német keménységi fok (NK) =  $1000 \text{ cm}^3$  vízben 10 mg kalcium-oxiddal ekvivalens mennyiségű oldott kalcium- és magnéziumsó.

#### *Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
murexid indikátor  
erikrómfekete T indikátor  
1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat  
ammóniás puffer (50 g NH<sub>4</sub>Cl 1 dm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH-ban oldva), illetve  
5 mol/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
200 g/dm<sup>3</sup> ammóniaoldat

#### *A meghatározás menete*

A kalcium- és magnéziumionokat tartalmazó törzsoldat  $10,00 \text{ cm}^3$  részletéhez  $20 \text{ cm}^3$  vizet és  $3 \text{ cm}^3$  1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldatot adunk. A csapadékos oldathoz 0,1 g szilárd hígítású murexidet teszünk és 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldattal addig titráljuk, amíg az oldat színe vörösből lilába vált. A



meghatározás pontosságát növeljük, ha a következő párhuzamos titrálásoknál az első, un. tájékozódó mérésnél fogyott mérőoldat mintegy 95 %-ának hozzáadása után lúgosítjuk az oldatot (a leváló magnézium-hidroxid-csapadék így kalciumionokat alig ragad magával.) A fogyásból a kalciumtartalom közvetlenül számítható.

A törzsoldat újabb  $10,00 \text{ cm}^3$  részletéhez  $20 \text{ cm}^3$  vizet,  $5 \text{ cm}^3$  ammóniás puffert és  $0,05 \text{ g}$  eriokrómfekete T indikátort adunk, és EDTA-mérőoldattal állandó kék színre titráljuk. A végpont közelében a mérőoldatot lassan, cseppenként adagoljuk, mert az indikátor fémkomplexének elbomlása nem pillanatszerű. A magnéziumtartalom a két fogyás különbségéből kiszámítható.

A magnéziumionokat megtitrálhatjuk úgy is, hogy a kalciumion meghatározásakor a lila színűre titrált oldatot  $3 \text{ cm}^3$  5 mólos sósavval megsavanyítjuk, teljes elszíntelenedésig melegítjük. Ezután lehűtjük,  $6 \text{ ml}$  tömény ammóniaoldatot,  $0,05 \text{ g}$  eriokrómfekete T indikátort adunk hozzá és állandó kék színig titráljuk. Ebből a második fogyásból a minta magnéziumtartalma kiszámítható.

*Meghatározandó* a kiadott oldat kalcium- és magnéziumion-tartalma mg-ban, valamint a  $100,00 \text{ cm}^3$ -re hígított oldat keménysége német keménységi fokban.

### 5.5. Cink(II)ionok meghatározása

A cinkion tág (4-12) pH-tartományban, komplexometirásan közvetlenül titrálható. A titrálás mind savas, mind alkalikus közegben igen egyszerű, nem igényel nagy előkészítést, ezért kiterjedten alkalmazzák visszamérésen alapuló titrálásokhoz. Hasonlóképpen alkalmazható az EDTA-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározásához is.

A végpont jelzésére több indikátor (pl. metiltimolkék, eriokrómfekete T, xilenolnarancs, stb.) is alkalmas.

Zn:  $A_r = 65,37$

*Szükséges anyagok*

$0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldat  
metiltimolkék indikátor  
 $100 \text{ g/dm}^3$  hexametilén-tetramin-oldat

*A meghatározás menete*

A kb.  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú, gyengén savas oldat  $10,00 \text{ cm}^3$ -éhez  $0,1 \text{ g}$  szilárd hígítású metiltimolkék indikátort és  $5 \text{ cm}^3$  hexametilén-tetramin-oldatot adunk. A kékes-lila színű oldatot EDTA-mérőoldattal állandó sárga színig titráljuk.

*Meghatározandó* a törzsoldat cink(II)ion-tartalma mg-ban.

### 5.6. Nikkel(II)ionok meghatározása

A nikkellion az EDTA-val 3-10 közötti pH-tartományban közvetlen titrálással vagy visszatitrálással határozható meg. A nikkellion és a komplexképzőszer közötti reakció nem pillanatszerű, ezért a titrálást lassan végezzük.

A végpont az oldat kémhatásától függően többféle indikátorral is jelezhető, pl. ammóniás közegben murexiddel.

Ni:  $A_r = 58,71$

*Szükséges anyagok*

$0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldat  
murexid indikátor  
tömény ammónium-hidroxid-oldat  
a. lt. ammónium-klorid

*A meghatározás menete*

A törzsoldat  $10,00 \text{ cm}^3$  részletét  $50 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk desztillált vízzel és hozzáadunk annyi tömény ammónium-hidroxid-oldatot, hogy a kiváló csapadék éppen feloldódjék. Az oldathoz ezután  $0,3 \text{ g}$  szilárd ammónium-kloridot és  $0,05 \text{ g}$  murexid indikátort adunk. A sárga színű oldatot  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA-mérőoldattal állandó ibolya színig titráljuk.

*Meghatározandó* a kiadott oldat nikkelliontartalma mg-ban.

### 5.7. Alumínium(III)ionok meghatározása

Az alumínium(III)ionok EDTA-val igen stabilis komplexet képeznek, de a komplex kialakulása lassú, a szintén stabilis alumínium(III)akvakomplexek képződése miatt. Az alumínium(III)–EDTA komplex kialakulását meggyorsíthatjuk, ha az EDTA-t savanyú közegben főlöszlegben alkalmazzuk és az

oldatot néhány percig forraljuk. A lehűtött oldatban az EDTA-fölösleget 6-os pH-n cink(II)-mérőoldattal visszamérjük.

Al:  $A_r = 26,98$

#### *Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
metiltimolkék indikátor  
fenolftalein indikátor  
0,02 mol/dm<sup>3</sup> cink-szulfát-segédmérőoldat  
5 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> ammóniaoldat  
szilárd hexametiléntetramin

#### *A meghatározás menete*

A vizsgálni kívánt ismeretlenből 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba törzsoldatot készítünk. A törzsoldat 10 cm<sup>3</sup>-es részleteit 5 g/dm<sup>3</sup>-es sósavoldattal (1-2 csepp) pH = 2-3 értékre állítjuk be. A reakcióelegyhez hozzáadunk 20,00 cm<sup>3</sup> 0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA-mérőoldatot és néhány percig forraljuk. A komplex teljes kialakulása érdekében a még forró oldathoz 2-3 csepp fenolftalein jelenlétében annyi 5 g/dm<sup>3</sup> ammóniaoldatot adunk, míg az rózsaszínű lesz. Az elegyet 1-2 percig ismét forraljuk, lehűtjük és néhány csepp 5 g/dm<sup>3</sup> sósavval átsavanyítjuk és 1-2 g szilárd hexametiléntetramint adunk hozzá. Az oldatot desztillált vízzel 50-60 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki, hozzáadunk 0,1-0,3 g szilárd hígítású metiltimolkék indikátort és az EDTA fölösleget pontosan ismert 0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú cink(II)-mérőoldattal (koncentrációját az 5.5. fejezetben leírtak szerint határozzuk meg) visszatitráljuk. A titrálás során az oldat színe sárgából kezdődő kékbe változik (vigyázzunk, itt nem állandó színig titrálunk!)

*Meghatározandó* a törzsoldat alumínium(III)ion-tartalma mg-ban.

### **5.8. Szulfátionok közvetett meghatározása**

A szulfátionokat feleslegben alkalmazott, ismert mennyiségű báriumionot tartalmazó oldattal lecsapjuk, majd a csapadékos oldatban a báriumionok feleslegét, alkalmas indikátor (metiltimolkék, fluorexon) jelenlétében visszatitráljuk.

A bárium-EDTA komplex viszonylag kicsiny stabilitása miatt a bárium felesleg visszamérése csak alkalikus (10-nél nagyobb pH-jú) oldatban végezhető el.



#### *Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
metiltimolkék indikátor  
0,02 mol/dm<sup>3</sup> bárium-klorid-segédmérőoldat  
20 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
50 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat  
a. lt. tömény ammónium-hidroxid-oldat

#### ***A meghatározás menete***

A szulfáttartalmú vizsgálandó oldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t főzőpohárba pipettázunk, hozzáadunk 30 cm<sup>3</sup> vizet és 1 cm<sup>3</sup> sósavoldatot. Az így előkészített oldatot felforraljuk, majd forrás közben, lassú ütemben adagolt 2 · 10,00 cm<sup>3</sup> 0,02 mol/dm<sup>3</sup> bárium-klorid-oldattal lecsapjuk a szulfátot.

A lehűlt, csapadékos oldathoz 0,1 g metiltimolkék indikátort adunk és a sárga színű oldatot cseppenként adagolt nátrium-hidroxid-oldattal lila színre (pH ~ 6,5) állítjuk be. Ezután az oldathoz 2 cm<sup>3</sup> tömény ammónium-hidroxidot adunk és a megkéült (pH ~ 11) oldatot 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldattal füstszínűre titráljuk.

A lecsapószer (bárium-klorid) koncentrációját az ismertetett eljárással határozzuk meg, csak a szulfátiontartalmú törzsoldat helyett értelemszerűen desztillált vizet használunk.

*Meghatározandó* a kiadott törzsoldat szulfátiontartalma mg-ban.

### **5.8. Talajminták feltárása és törzsoldat készítése**

A vizsgálandó mintát szilárd kálium-hidroxiddal megömlesztett és az ömledéket 1:4 hígítású sósavban feloldjuk.

#### *Szükséges anyagok*

a. lt. kálium-hidroxid  
1:4 hígítású sósavoldat  
300 g/dm<sup>3</sup> hidrogén-peroxid-oldat

a. lt. tömény sósav

### ***A feltárás menete***

Az előzetesen 105 °C-on tömegállandóságig szárított talajmintából 0,4 g-ot bemérőcsónakban analitikai mérlegen lemérünk. Nikkel tégelyben kb. 1 g kálium-hidroxidot megömlesztünk és az ömledék tetejére szórjuk a feltárandó mintát, majd hozzáadunk még kb. 1,6-1,8 g szemcsés kálium-hidroxidot. Gázlángon melegítve óvatosan elkezdjük a feltárást, vigyázva arra, hogy az ömledék ki ne fröccsenjen. A pezsgés megszűnése után a mintát 10-15 percig óvatosan tovább melegítjük a feltárás teljes befejezéséig. (A kezdetben zöld anyag megbarnul.) Az olvadékot lehűtjük és 50-60 cm<sup>3</sup> vízzel 250 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba átmoszuk

A lúgos oldathoz gyors mozdulattal 12-15 cm<sup>3</sup> tömény sósavoldatot adunk (állandó kevergetés mellett) lassú átsavanyításnál oldhatatlan kovasav válhat ki), majd a nikkeltégelyt 40-50 °C-os hígított sósavoldattal kimossuk. A savas oldathoz ezután 1-2 csepp 300 g/dm<sup>3</sup> hidrogén-peroxid-oldatot adunk és az oldatot felforraljuk. Lehűtés után az elegyet 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mossuk át és 1:4 hígítású sósavoldattal jelig egészítjük ki.

### **5.9. Talajminták vas(III)-oxid- és alumínium-oxid-tartalmának meghatározása**

A talajok fő alkotói közül 5,5-6,3 pH-jú (optimális pH = 5,8) oldatban a vas(III)- és alumíniumionok EDTA-val stabilis komplexet képeznek. A komplexképződési reakció azonban igen lassú, amit melegítéssel lehet gyorsítani. A két ion egymás melletti meghatározásánál az első lépésben együttes mennyiségüket állapítjuk meg úgy, hogy ismert mennyiségű EDTA-mérőoldatot adunk hozzá és a feleslegét cink-klorid-mérőoldattal visszatitráljuk. A következő lépésben a megtitrált oldatban az alumíniumionok EDTA-komplexét nátrium-fluorid adagolásával elbontjuk és a felszabaduló EDTA-t ismét cink-klorid-mérőoldattal visszatitráljuk. Ez utóbbi fogyás az alumínium mennyiségével lesz arányos.

A titrálások végpontját a szokásos fémindikátorok mellett benzidin és hexaciano-ferrát(II)/hexaciano-ferrát(III) redox rendszerrel is jelezhetjük. Utóbbi esetben a végpontot a benzidin oxidált formája kék színének a megjelenése jelzi.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $M_r = 101,96$   $E_r =$   
 $M_r/2$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $M_r = 159,69$   $E_r =$   
 $M_r/2$

*Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
0,02 mol/dm<sup>3</sup> cink-klorid-mérőoldat (3,3 ZnCl<sub>2</sub>·1,5 H<sub>2</sub>O-t 30 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> sósavban oldunk és 100 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki desztillált vízzel)  
telített nátrium-fluorid-oldat  
a. lt. tömény ammónium-hidroxid-oldat  
acetát-puffer (50 g CH<sub>3</sub>COONa·3 H<sub>2</sub>O-t vízben feloldunk, hozzáadunk 2 cm<sup>3</sup> tömény CH<sub>3</sub>COOH-t és desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki)  
jégecetes benzidin (2 g benzidint 60 cm<sup>3</sup> jégecetben oldunk)  
ferrocianid/ferricianid-oldat (2 térfogatrész 10 g/dm<sup>3</sup> K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] és 1 térfogatrész 10 g/dm<sup>3</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] oldat naponta frissen készített elegyét tízszeresére hígítjuk)

### ***A meghatározás menete***

A kálium-hidroxidos feltárással készített törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba pipetázunk. Hozzáadunk 10,00 cm<sup>3</sup> 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldatot és desztillált vízzel kb. 30 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki, majd felmelegítjük 30-40 °C-ra. A felmelegített oldathoz 1 csepp metilvörös indikátort adunk és tömény ammónium-hidroxiddal (kb. 2 cm<sup>3</sup>) a rózsaszín eltűnéséig semlegesítjük a mintát. Ezután 3 cm<sup>3</sup> acetát pufferoldatot adunk az oldathoz és 3 percig forraljuk, majd szobahőmérsékletre hűtjük. 5 csepp jégecetes benzidint, valamint 0,5 cm<sup>3</sup> ferrocianid/ferricianid elegyet hozzáadva az EDTA feleslegét 0,02 mol/dm<sup>3</sup> cink-klorid-mérőoldattal visszatitráljuk. A végpontban az oldat színe rózsaszínből kékbe csap át.

A megtrált oldathoz ezután 5 cm<sup>3</sup> telített nátrium-fluorid-oldatot adunk és forrásig melegítjük. A forró oldatot 1-2 percig állni hagyjuk, majd szobahőmérsékletre lehűtjük. Ismét hozzáadjuk a mintához az indikátorokat és az alumínium-EDTA komplexből felszabadult EDTA-t megtráljuk a 0,02 mol/dm<sup>3</sup> cink-klorid-mérőoldattal.

A meghatározása során vakpróbát is végzünk a fentiek szerint (a minta helyett desztillált vízzel).

*Meghatározandó* a vizsgált talajminta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalma tömegszázalékban.

## **5.10. Bauxitminták feltárása és törzsoldat készítése**

A bauxitmintát alkáli- (kálium-) hidroxiddal megömlesztjük és az ömledéket híg sósavban feloldjuk

*Szükséges anyagok*

- a.lt. kálium-hidroxid
- a. lt. tömény sósav

### ***A feltárás menete***

Az előzetesen, 100 °C-on tömegállandóságig szárított bauxitból 0,15 g-ot analitikai mérlegen pontosan bemérünk. 1 g kálium-hidroxidot nikkeltégelyben megömlesztünk, majd hozzáadjuk a feltárandó mintát. További 1,6 g szemcsés kálium-hidroxid hozzáadása után az elegyet gázláng fölött lassan mozgatva, óvatosan megömlesztjük, ügyelve arra, hogy az ömledék ki ne fröccsenjen, majd a teljes feltárás végett 5-6 percig erőteljesebben melegítjük. (Az ömledék sötétbarna színű lesz.) A tégelyt körkörösén mozgatjuk, hogy az ömledék nagy felületen kenődjön szét. A tégelyt a lángtól elvesszük, s amikor az ömledék éppen megdermed, az alját hideg vízbe mártjuk. A megdermedt, megrepedezett ömledéket desztillált vízben oldjuk. Szükség esetén enyhén melegítjük. A szuszpenziót 250 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba átmossuk, óvatosan hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup> tömény sósavat, s lehűlés után a teljesen tiszta oldatot 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba átmossuk, végül a lombikot jelig töltjük.

### **5.11. Bauxitminta alumínium-oxid-tartalmának meghatározása**

Az alumíniumionok EDTA-val csak lassan reagálnak, ezért meghatározásukra visszaméréses módszert alkalmazunk. A vizsgálandó oldathoz ismert mennyiségű és koncentrációjú EDTA-mérőoldatot adunk és az oldat pH-ját pufferrel 5,8-re állítjuk be. (A meghatározást zavaró titánionokat ammónium-dihidrogén-foszfáttal választjuk le, ha szükséges.) Az EDTA feleslegét cink-klorid-mérőoldattal titráljuk vissza. Az eredeti EDTA-mérőoldat és feleslegének különbsége a minta vas- és alumíniumtartalmának együttes mennyiségével egyenértékű. Ezután az alumíniumion EDTA-komplexét telített nátrium-fluorid-oldattal megbontjuk, és az így szelektíven kiszorított komplexképzőszer cink-klorid-mérőoldattal megtitrálható.

A titrálások végpontjának jelzésére vanádium-komplexonát/difenilkarbazon indikátorrendszert is alkalmazhatunk.

$$Al_2O_3: M_r = 101,96 \qquad E_r = M_r/2$$

*Szükséges oldatok*

0,2 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat

0.02 mol/dm<sup>3</sup> cink-klorid-mérőoldat  
 1:1 hígítású ammónium-hidroxid-oldat  
 1:1 hígítású sósavoldat  
 telített nátrium-fluorid-oldat  
 acetátpuffer (készítését lásd a talajvizsgálatnál)  
 vanádium-komplexonát (1,17 g ammónium-metavanadátot és 3,77 g  
 Selecton B<sub>2</sub>-t 10 cm<sup>3</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxidban oldunk, majd 0,5 cm<sup>3</sup> 960  
 g/dm<sup>3</sup> ecetsavval és 200 g szilárd kálium-nitráttal elkeverjük és vízfürdőn szárazra  
 pároljuk)  
 difenil-karbazon-oldat ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>CO 2 g/dm<sup>3</sup> alkoholos oldata)  
 metilénkék-oldat: 0,1 g/dm<sup>3</sup> vizes oldat

### ***A meghatározás menete***

10,00 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 300 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba pipetázunk, bürettából hozzáadunk 12,00 cm<sup>3</sup> 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldatot, majd 1 csepp fenolftalein jelenlétében cseppenként annyi (kb. 2 cm<sup>3</sup>) 1:1 ammónium-hidroxidot, hogy az oldat rózsaszín legyen, majd 1:1 sósavval az oldatot elszíntelenítjük. A pH közelítő beállítása után hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup> acetátpuffert, majd 3 percig forraljuk az oldatot, hogy a komplexképződés teljes legyen. Lehűtés után az oldathoz 1 csepp metilénkéket, 0,5 cm<sup>3</sup> difenil-karbazon-oldatot és kb. 0,5 g vanádium-komplexonátot teszünk, majd 0,02 mol/dm<sup>3</sup> cink-klorid-mérőoldattal az EDTA felesleget visszatitráljuk. A végpontban az oldat színe zöldes-kékből lilás-pirosba csap át. A megtitrált oldathoz 5 cm<sup>3</sup> telített nátrium-fluoridot adunk, az oldatot felforraljuk, s legalább 3 percig forrásban tartjuk, hogy az alumíniumhoz kötött EDTA tökéletesen felszabaduljon. Lehűlés után az oldathoz ismét adunk 0,5 cm<sup>3</sup> difenil-karbazon-t (az első titráláskor használt indikátorok a forraláskor elroncsolódnak) és a felszabadult EDTA-t cink-klorid-mérőoldattal megtitráljuk. Az alumínium mennyiségét a második titrálás során fogyott mérőoldat térfogatának ismeretében számítjuk ki.

*Meghatározandó a bauxitminta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalma.*

### **5.12. Bauxitminta vas(III)-oxid-tartalmának meghatározása**

A mintákból készített törzsoldat vas(III)ion-tartalma 2-3 pH-jú oldatban szulfo-szalicilsav indikátor jelenlétében EDTA-mérőoldattal megtitrálható. (Az esetleges jelenlévő vas(II)ionokat salétromsavval, forralás közben oxidáljuk.) A meghatározást a minta többi összetevője nem zavarja.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: M<sub>r</sub> = 159,69  
 M<sub>r</sub>/2

E<sub>r</sub> =



### *Szükséges anyagok*

0.02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldat  
1:1 hígítású sósavoldat  
1:1 hígítású ammónium-hidroxid-oldat  
tömény salétromsav  
tömény ecetsav  
szulfo-szalicilsav indikátor

### *A meghatározás menete*

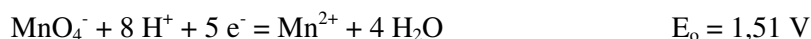
10.00 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba pipettázunk. Hozzáadunk 2,5 cm<sup>3</sup> 1:1 hígítású sósavoldatot és 1,5 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavat. Az oldatot 2-3 percig forraljuk, majd lehűtve 2,5 cm<sup>3</sup> tömény ecetsav-oldatot és óvatosan annyi 1:1 ammónium-hidroxidot (kb. 8-9 cm<sup>3</sup>) adunk hozzá, hogy az eredetileg sárga színű oldat éppen barna színűvé váljék a vas(III)-acetát megjelenése miatt. Az oldatot 80 °C-ra melegítjük, 5 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> szulfo-szalicilsavat adunk hozzá, majd 0,02 mol/dm<sup>3</sup> EDTA-mérőoldattal az ibolyaszín eltűnéséig titráljuk. A végpont közelében a titrálást állandó kevergetés közben, lassan végezzük. A megtitrált oldat színe annál sötétebb sárga marad, minél több vasat tartalmaz az oldat.

*Meghatározandó* a bauxitminta tömegszázalékos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalma.

## 6. PERMANGANOMETIRA

A permanganometria mérőoldata a kálium-permanganát-oldat. A kálium-permanganát erős oxidálószer, az oldat kémhatásától függően többféle reakcióban (5, 3 vagy 1 elektron felvételével) redukálódik:

- erősen savas közegben:



-gyengén savas vagy semleges közegben:



-erősen bázikus közegben:

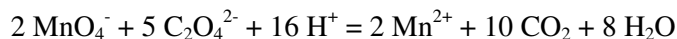


Permanganát-mérőoldattal közvetlen oxidációs meghatározások és segédmérőoldat (pl. oxálsav-, arzén(III)-oldat) alkalmazásával visszamérési meghatározások végezhetők.

A permanganometriás titrálások végpontját a mérőoldat intenzív színének megjelenése (esetenként eltűnése) jól indikálja.

### **0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-permanganát-mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása**

A permanganometriás meghatározások zömét erősen savas közegben végezzük. Kálium-permanganátból közvetlen beméréssel csupán közelítő koncentrációjú mérőoldat készíthető. Ennek oka, hogy az oldatba kerülő porrszemcsék, szerves és egyéb szennyezések a permanganátot mangán-dioxidá redukálják, ami katalizálja a permanganát további bomlását. Ennek csökkentése végett célszerű a mérőoldatot króm-kénsavval kimosott, és desztillált vízzel jól kiöblített, lehetőleg sötét üvegben tárolni, mivel a bomlást a fény is elősegítheti. A mérőoldat hatóértékét legalább egyhetes állás és üveggyapoton vagy G4-es szűrőn való szűrés után határozzuk meg. Ez idő alatt a bomlást okozó szerves anyagok oxidációja már befejeződik, szűréssel pedig a képződött mangán-dioxid eltávolítható, így viszonylag állandó mérőoldatot kapunk. A kálium-permanganát mérőoldat hatóértékét nátrium-oxalátra határozzuk meg az alábbi reakció alapján:



A permanganát és az oxalátionok közötti reakció lassan indul be, ezért a titrást meleg oldatban végezzük. A keletkezett mangán(II)-ionok autokatalízise következtében a titrálás előrehaladtával a reakció felgyorsul.

$\text{KMnO}_4$ :  $M_r = 158,05$

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :  $M_r = 134,00$

*Szükséges anyagok*

at. kálium-permanganát  
a. lt. nátrium-oxalát  
200 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat

### ***A meghatározás menete***

Táramérlegben főzőpohárba 3,2 g kálium-permanganátot mérünk és mintegy 50 °C-os desztillált vízben oldjuk, majd lehűtés után 1000 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk.

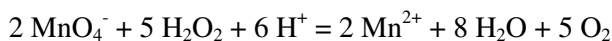
A 130 °C-on 2 óra hosszat szárított és exsikkátorban lehűlt nátrium-oxalátból 0,07 g körüli részleteket visszaméréssel, analitikai mérlegben titrálólombikba pontosan bemérünk. Az anyagot 20 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldjuk, hozzáadunk 5 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> kénsavat és 60-80 °C-on 0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-permanganát-mérőoldattal titráljuk a mérőoldat észrevehető halvány ibolyaszínének megjelenéséig. A titrálás kezdetén a mérőoldatot cseppenként adagoljuk az oldathoz és kevergetés közben addig várunk, míg az oldat elszíntelenedik. Ezen indukciós periódus után a titrálás gyorsabban folytatható. Ügyeljünk arra, hogy a titrálendő oldat hőmérséklete az egyenértékpont közelében ne csökkenjen. Befejezettnek tekinthetjük a titrálást, ha az oldat halvány ibolya színe 1-2 percig állandó marad.

A permanganometriás meghatározásoknál a buretta leolvasását a folyadékfelület felső határvonalával egy magasságban végezzük, mert az oldat sötét színe miatt alsó meniszkusza nem látszik.

*Meghatározandó* a kálium-permanganát-mérőoldat hatóértéke.

## **6.1. A hidrogén-peroxid meghatározása**

A hidrogén-peroxid erősen savas közegben az oxidáló (elektrofil) tulajdonságú permanganáttal oxigéngázzá oxidálható:



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: M<sub>r</sub> = 34,02

*Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> kálium-permanganát-mérőoldat  
100 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat

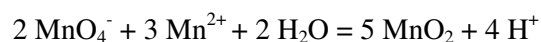
#### ***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét titrálólombikba pipettázzuk, 5 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> kénsavval megsavanyítjuk és szobahőmérsékleten azonnal, a permanganát-mérőoldat halvány rózsaszínének megjelenéséig titráljuk.

*Meghatározandó* a kiadott hidrogén-peroxid mennyisége mg-ban.

### **6.2. Mangán(II)ionok meghatározása Volhard-Wolf szerint**

A mangán(II)ionokat semleges közegben a kálium-permanganát mangán(IV)-oxiddá oxidálja:



A reakcióban keletkező protonok megkötésére - Volhard és Wolf javaslatára - cink-oxid és cink-szulfát keveréke alkalmazható. A cink(II)ionok alkalmazása azért is előnyös, mert cink-manganitok képzésével megakadályozzuk, hogy a titrálási során képződő mangán(IV)-oxid a felületén mangano-manganitok keletkezésével mangán(II)ionokat kössön meg. A titrálási hiba tovább csökkenthető, ha az egyenértékpont előtt az oldatot kevés ecetsavval megsavanyítjuk. A csapadék flokkulálása révén feltisztuló oldatban a permanganát színe jobban észlelhető.

Mn: A<sub>r</sub> = 54,94

*Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> kálium-permanganát-mérőoldat  
at. kristályos cink(II)-szulfát (ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O)  
at. cink(II)-oxid  
at. jégecet

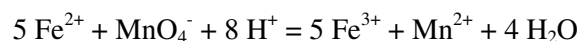
#### ***A meghatározás menete***

A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t 0,5 dm<sup>3</sup>-es állólombikba pipettázunk és desztillált vízzel 300 cm<sup>3</sup>-re hígítunk. Hozzáadunk 1 g cink-oxidot és 4 g cink(II)-szulfátot. A forrásig melegített oldatot kicsiny részletekben adagolt 0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-permanganát-mérőoldattal titráljuk. A végpont előtt a forró oldathoz 2 cm<sup>3</sup> jégecetet adunk. A képződött mangán(II)-oxid-csapadék ennek hatására összeáll, a csapadék fölötti oldat kitisztul. A végpontot az oldat tiszta részének 1-2 percig megmaradó rózsaszín színe jól jelzi. Célszerű először egy hozzávetőleges titrálást végezni, majd a következő titrálásánál a szükséges mennyiségnél valamennyivel kevesebb mérőoldatot egyszerre hozzáadni, újraforrálás és az ecetsav hozzáadása után cseppenként adagolással befejezni a titrálást.

*Meghatározandó a kiadott oldat mangán(II)ion-tartalma mg-ban.*

### 6.3. Vas(II)ionok meghatározása

A vas(II)ionok kénsavas közegben permanganáttal közvetlenül is titrálhatók az



egyenlet szerint. A savas közeg biztosításához sósavoldat használata nem célszerű, mivel a vas(II) és a permanganát közötti reakció indukálja a kloridion permanganátos oxidációját, ami mérőoldat túlfogyást eredményez a titrálás során. A titrálendő oldathoz foszforsavat adva csökkentjük a meghatározandó rendszer redoxipotenciálját megkönnyítve ezzel a vas(II) oxidációját. Ugyanakkor a foszforsav szintelen komplexet képez a reakcióban képződött vas(III) ionnal, így eltűnik a vas(III) ionok sárga színe, ami az egyenértékpont észlelését megkönnyíti.

Fe:  $A_r = 55,85$

*Szükséges anyagok*

0,02 mol/dm<sup>3</sup> kálium-permanganát-mérőoldat

100 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat

200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavoldat

***A meghatározás menete***

A meghatározandó vas(II)ionok kénsavas oldatát 100,00 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk. A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup> részletéhez 10 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldatot és 10 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavoldatot adunk és 0,02 mol/dm<sup>3</sup> kálium-permanganát-mérőoldattal

halvány rózsaszínig titráljuk. (A törzsoldat vas(II)-tartalma állás közben részben oxidálódhat, ezért a meghatározást a kiadást követően mielőbb végezzük el!)

*Meghatározandó* a kiadott törzsoldat Mohr-só- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -tartalma mg-ban.

## 8. JODOMETRIA

A jodometria alapját képező



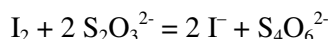
reakció standard redoxipotenciálja KI jelenlétében a



reakció szerint, trijodidion képződése miatt kissé csökken.

A 0,54 V-nál kisebb standardpotenciálú redukálószereket kálium-jodidos jóddal közvetlenül titrálhatjuk, vagy ismert mennyiségű kálium-jodidos jóddal reagáltatjuk és a jódfelesleg visszamérése útján mérjük.

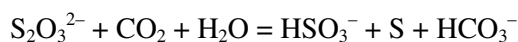
Azok az oxidálószeresek, amelyek standardpotenciálja 0,54 V-nál nagyobb, nagy mennyiségben alkalmazott kálium-jodidból savanyú közegben ekvivalens mennyiségű jódot tesznek szabaddá és ezt nátrium-tioszulfáttal mérjük:



A jodometriás mérések végpontjában tehát mindig a jód eltűnését vagy megjelenését kell jelezni. Legalkalmasabb erre a célra a keményítőoldat. A keményítő a trijodidionnal jellegzetes kék színű jódkeményítőt képez. Amikor közvetlenül jód-mérőoldattal titrálunk, a keményítőt már a titrálás elején hozzáadjuk az oldathoz. A végpontot a mérőoldat feleslegének hatására képződő jódkeményítő színe jelzi. Amikor a jódot titráljuk nátrium-tioszulfát oldattal az indikátort csak a végpont előtt adjuk az oldathoz (ha az oldat színe már halványsárga), mert ellenkező esetben a rosszul oldódó jódkeményítő kiválik az oldatból és így csak lassan reagál a nátrium-tioszulfáttal, ami bizonytalanná teszi a végpontjelzést. A végpontban a tioszulfát redukálja a keményítőhöz kapcsolódó trijodidot, ami a jódkeményítő szétválását, azaz a kék szín eltűnését eredményezi.

### **0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása**

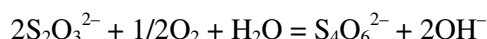
A nátrium-tioszulfát-mérőoldat igen bomlékony. Már a vízben oldott széndioxid hatására is hidrogén-szulfit és elemi kén képződése közben bomlik:



Mivel a jódos oxidációban 1 mol tioszulfáttal 2 mol jódot fogyaszt, míg a hidrogén-szulfit vagy szulfiton egyet, a fenti reakció a tioszulfát-mérőoldat

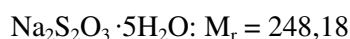
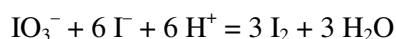
hatóértékének növekedését eredményezi. A hidrogén-szulfid illetve szulfidion a levegő oxigénjének hatására lassan szulfáttá oxidálódik ami nem reagál jóddal, ezért ez a folyamat a mérőoldat hatóértékének a csökkenéséhez vezet. Ezzel magyarázható tehát, hogy a frissen készített nátrium-tioszulfát-mérőoldat hatóértéke eleinte nő, majd később csökken. A fenti folyamatok lejátszódása után a mérőoldat hatóértéke hosszabb ideig viszonylag állandó marad, ezért a hatóértéket célszerű néhány nap (általában 1 hét) állás után meghatározni.

A nátrium-tioszulfát-mérőoldat bomlását bakteriális eredetű szennyeződések is katalizálják az alábbi reakcióegyenlet szerint:



Ezért a nagyon hosszú ideig tárolt oldatok pH-ja nő és hatóértékük csökken. A bakteriális eredetű bomlás gátlására a mérőoldathoz izobutil vagy amilalkoholt adnak.

A nátrium-tioszulfát-mérőoldat hatóértékét ismert mennyiségű jódtitrálásával határozzák meg. A jódot ismert koncentrációjú kálium-jodát ( $\text{KIO}_3$ ) vagy kálium-bijodát ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ) oxidáló segédmérőoldat és kálium-jodid-felesleg sósavas közegben történő reakciója útján állítható elő, az alábbi reakció szerint:



#### *Szükséges anyagok*

- a. lt. kristályos nátrium-tioszulfát
- a. lt. vízmentes nátrium-karbonát
- a. lt. n-amilalkohol (vagy izo-butyl-alkohol)
- a. lt. kálium-jodid

200 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat

keményítőoldat (90 cm<sup>3</sup> forró vízben 0,1 g szalicilsavat oldunk. 1 g keményítőt 10 cm<sup>3</sup> desztillált vízben elkeverünk és a 90 cm<sup>3</sup> forró szalicilsav oldatba öntjük. Az oldat tisztáját használjuk.)

#### *A meghatározás menete*

Táramérlegesen lemérünk 12,5 g kristályos nátrium-tioszulfátot ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) és veszteség nélkül 1000 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mossuk. Hozzáadunk 700-800 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, 0,2 g vízmentes nátrium-karbonátot, 10 cm<sup>3</sup> n-amilalkoholt (vagy izo-butyl-alkoholt), az alkohol teljes elegyedéséig rázzuk, majd azután desztillált vízzel jelre töltjük a lombikot. A kész mérőoldatot króm-kénsavval, csapvízzel és desztillált vízzel kiöblített üveg dugós üvegben,

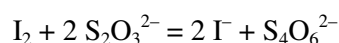


lehetőleg sötét helyen tároljuk. A nátrium-karbonát a mérőoldat tárolása közbeni savanyodását akadályozza meg, ezáltal lassítja a mérőoldat kémiai eredetű bomlását. Az amid-alkohol a kénbaktériumok szaporodását gátolja. Az oldat hatóértékét legalább egy hét állás után állapítjuk meg.

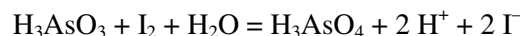
A mérőoldat hatóértékének meghatározásához analitikai tisztaságú kálium-jodátból  $0,14 \pm 10\%$  g-nyi mennyiséget visszaméréssel analitikai mérlegen  $0,1$  mg pontossággal főzőpohárba mérjük, desztillált vízben feloldjuk és  $100 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba kvantitatíven átmoszuk, majd a lombikot jelre töltjük. Az így elkészített törzsoldatból  $10,00 \text{ cm}^3$  részleteket csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba pipettázunk és feloldunk benne  $0,5$  g kálium-jodidot. Az oldatot  $5 \text{ cm}^3$   $200 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú sósavval megsavanyítjuk. A lombikot bedugaszoljuk, majd két perces várakozás után  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal halványsárga színig titráljuk. A végpont jelzésére kb.  $5$  csepp keményítőindikátort adunk az oldathoz és elszíntelenedésig titrálunk.

### **0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú jód-mérőoldat készítése és hatóértékének megállapítása**

A jód vízben csak kismértékben oldódik ( $100 \text{ g}$  víz  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,029 \text{ g}$  jód old), ezért kálium-jodidos oldatát használjuk, amelyben  $\text{I}_3^-$ -ionok képződésével jól oldódik. Hatóértékét frissen meghatározott nátrium-tioszulfát-mérőoldattal az



egyenleteknek megfelelően, vagy arzén(III)-oxidra állapítjuk meg.



Az arzénessav a jódot kvantitatíven redukálja, ha a reakció folyamán keletkező savat megköttjük. Ügyelni kell tehát arra, hogy az oldat pH-ja a titrálás végpontjában  $5-9$  közé essék, ami nátrium-hidrogén-karbonát adagolásával érhető el.

I:  $A_r = 126,92$

$\text{As}_2\text{O}_3$ :  $M_r = 197,84$

*Szükséges anyagok*

$0,05 \text{ mol/dm}^3$  nátrium-tioszulfát-mérőoldat

a. lt. szilárd jód

a. lt. kálium-jodid

$100 \text{ g/dm}^3$  kénsavoldat

keményítőoldat

1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat  
0,5 mol/dm<sup>3</sup> kénsavoldat  
a. lt. nátrium-hidrogén-karbonát

### ***A meghatározás menete***

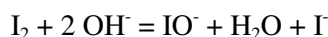
Száraz, 100 cm<sup>3</sup>-es csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba 13 g kálium-jodidot és 6,5 g tiszta jódot mérünk táramérlegesen. Legfeljebb 15 cm<sup>3</sup> vizet adunk hozzá és a lombikot bedugaszolva addig rázogatójuk, amíg a jód teljesen feloldódik. Az így nyert jóddatot desztillált vízzel 1000 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba öblítjük és jelére töltjük. A jód-mérőoldatot lehetőleg sötét üvegben tároljuk.

*0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-oldatra történő hatóérték meghatározásnál* csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba 10,00 cm<sup>3</sup> 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú jóddatot pipetázunk, 2 csepp 100 g/dm<sup>3</sup> kénsavval megsavanyítjuk és ismert faktorú 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal azonnal titráljuk. A végpont jelzésére keményítőindikátort használunk.

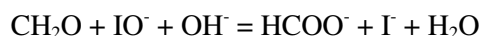
Arzén(III)-oxidra történő hatóérték meghatározásnál analitikai mérlegesen 50 cm<sup>3</sup>-es pohárba visszaméréssel pontosan bemérünk 0,25 (□ 10 %) g vízmentes arzén(III)-oxidot. 5 cm<sup>3</sup> 1 mólos nátrium-hidroxidban vízfürdőn melegítve oldjuk és kihűlés után veszteség nélkül a 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba öblítjük. 5,0-5,1 cm<sup>3</sup> 0,5 mólos kénsavat adunk hozzá és a lombikot desztillált vízzel jelre töltjük. Az így készített és számított koncentrációjú 0,025 mol/dm<sup>3</sup> arzénessav-oldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikban néhány csepp híg kénsavval megsavanyítjuk, 2 g szilárd nátrium-hidrogén-karbonátot és 5 csepp keményítőindikátort adunk hozzá, majd a beállítandó 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú jóddal a kék szín megjelenéséig titráljuk.

## **8.1. Formaldehid meghatározása Romijn szerint**

Kálium-bromát-mérőoldat segítségével kálium-jodidból ismert mennyiségű jódot állítunk elő, ami lúgos közegben diszproporcionálódik.



és a keletkező hipojodion a formaldehidet hangyasavvá oxidálja, amit a fölöslegben lévő lúg formiát alakjában közömbösít:



A jód fölöslegét, az oldat megsavanyítása után tioszulfát-mérőoldattal visszamérjük.

Savanyú közegben a jód nem reagál a formaldehiddel.

$\text{CH}_2\text{O}$ :  $M_r = 30,03$

*Szükséges anyagok*

0,0083 mol/dm<sup>3</sup> kálium-bromát-mérőoldat  
0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat  
a. lt. kálium-jodid  
50 g/dm<sup>3</sup>-es ammónium-molibdenát-oldat  
100 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat  
100 g/dm<sup>3</sup>-es nátrium-hidroxid-oldat  
keményítőoldat

### ***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba pipettázzuk. 20,00 cm<sup>3</sup> 0,0083 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-bromát-mérőoldatot, 0,5 g kálium-jodidot és 2 csepp 50 g/dm<sup>3</sup>-es ammónium-molibdenát katalizátort adunk az oldathoz, 5 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> sósavval megsavanyítjuk és a lombikot azonnal bedugaszoljuk. 3 perc várakozás után 8 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup>-es nátrium-hidroxidot öntünk az oldatba. Az azonnal lezárt lombikot alaposan összerázzuk, hogy a gőztérben lévő formaldehid is az oldatba kerüljön. Az elegyet sötétben 15 percig állni hagyjuk, közben 5 perc után még egyszer összerázzuk. A dugóra tapadt anyagot desztillált vízzel az oldatba mossuk, a reakcióelegyet 5 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> sósavval átsavanyítjuk és az el nem használt jódot 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal azonnal titráljuk.

Keményítőindikátorral (5 csepp) jelezzük a titrálás végpontját.

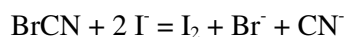
*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldat formaldehidtartalma mg-ban.

## **8.2. Tiocianátok meghatározása Schulek szerint**

A tiocianátok (és a cianidok) semleges vagy savanyú (foszforsavas) közegben brómos vízzel brómcian képződése közben reagálnak.



A brómfelesleget fenollal kötjük meg. A fenollal nem reagáló brómcian a jodidionokat savanyú közegben jóddá oxidálja:



A tiocianáttal egyenértékű jódot tioszulfát-mérőoldattal mérjük. Az eljárás redukáló anyagok (szulfidok, szulfitok, tioszulfátok) jelenlétében is közvetlenül használható.

KSCN:  $M_r = 97,18$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavoldat

brómos víz (frissen telített)

50 g/dm<sup>3</sup> vizes fenololdat

a. lt. kálium-jodid

keményítőoldat

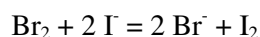
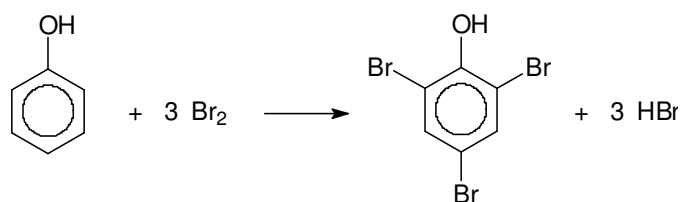
***A meghatározás menete***

A törzsoldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikban 15 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel elegyítjük, 3 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavval megsavanyítjuk és az elegyhez frissen készített, telített brómos vizet csepegtetünk, amíg a folyadék sárga színűvé válik. Az oldatot lezárt lombikban 5 percig állni hagyjuk, majd gyors mozdulattal 2 cm<sup>3</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> fenololdatot öntünk az elegyhez. Sötét helyen 5 percig ismételtlen állni hagyjuk, miközben többször összerázzuk. Minden egyes összerázás után a lombik dugóját meglazítjuk. Ezután 0,3 g kálium-jodidot oldunk fel a reakcióelegyben és a bedugaszolt lombikot 20 percig sötét helyre tesszük, majd 0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldattal titráljuk. A végpontot 5 csepp keményítőindikátorral jelezzük.

*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldat kálium-tiocianáttartalma mg-ban.

### **8.3. Fenol meghatározása Koppeschaar szerint**

A fenol vizes oldatban fölös mennyiségű brómmal a vízben rosszul oldódó tribrómfenollá alakítható át és a brómfelesleg jodometriásan visszamérhető. A bróm feleslege ugyanis kálium-jodiddal redukálható és a keletkező jód nátrium-tioszulfát mérőoldattal titrálható.



A reakcióelegyben ismert mennyiségű brómot úgy állítunk elő, hogy ismert térfogatú és koncentrációjú kálium-bromát-mérőoldathoz kálium-bromidot adunk és megsavanyítjuk:



*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

0,0083 mol/dm<sup>3</sup> kálium-bromát-mérőoldat

a. lt. kálium-bromid

200 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat

a. lt. kálium-jodid

keményítőoldat

#### ***A meghatározás menete***

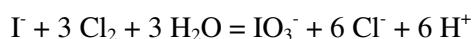
A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t csiszoltdugós brómozólombikba (vagy jól záró csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba) pipetázunk. Hozzáadunk 20,00 cm<sup>3</sup> 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-bromát-mérőoldatot, 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és 0,5 g kálium-bromidot. Az oldatot 5 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> sósavval gyorsan megsavanyítjuk és a lombikot a megnedvesített dugójával azonnal bedugaszoljuk, majd 15 percig sötét helyen állni hagyjuk. Ezután óvatosan, minél rövidebb időre emelve ki a dugót, 0,3 g kálium-jodidot szórunk az elegybe. Jól összerázzuk, és a kivált jódot 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfáttal titráljuk. A végpont jelzésére 5 csepp keményítőt használunk. (A tribrom-fenol csapadék felületi jóadszorpció miatt a megtitrált oldatban is gyenge kék színt mutat, ami tioszulfát feleslegben is lassan tűnik el.)

*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldat fenoltartalma mg-ban.

## 8.5. Jodidionok meghatározása

### 8.5.1. Sokszorozó eljárás

A jodidion meghatározására Winkler Lajos által kidolgozott sokszorozó eljárás a következő reakción alapul:



A jodátion jodometriás mérése előtt a klór feleslegét el kell távolítani. Ennek egyik lehetősége a kiforralás. A reakciót ebben az esetben savas (pH = 2) közegben kell végezni, ugyanis ezen a pH-n a jodidion oxidációja még kvantitatíven végbemegy és a hidrolízis - mely a klór kiforralását gátolná - is visszaszorul. A klór hidrolízise ugyanis kevésbé savas oldatban már jelentős lenne.



továbbá a hipoklorit ion forralás hatására diszproporcionálódhatna:



Meghamisíthatja a meghatározást ha a reakcióelegyben a klór feleslege akár csak részben is hipoklorit alakjában van jelen (pl. állott klórosvíz).

A klór feleslegét a jodát mellől kémiai reakciók segítségével is eltávolíthatjuk. Gyakran használt a cianidos eljárás, a klór ill. a hipoklorit ion a cianidionnal klór-ciánt képez, amely jodometriásan inaktív és a jodát mérését nem zavarja. A klórfelesleg cianidral történő megkötésének előnye, hogy semleges vagy gyengén lúgos közegben használható. A klór feleslegét eltávolíthatjuk úgy is, hogy bromidion felesleggel redukáljuk, és a keletkező brómot fenol-felesleggel megkötjük.

A jodidion egyenértékű tömege az iontömeg egyhatoda.

KI:  $M_r = 166,01$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

keményítőoldat

klórosvíz (frissen készített)

1 mol/dm<sup>3</sup> sósavoldat

a. lt. kálium-jodid

200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavoldat

metilnarancs indikátor vagy  
100 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat és  
50 g/dm<sup>3</sup> kálium-cianid-oldat vagy  
50 g/dm<sup>3</sup> fenololdat és  
100 g/dm<sup>3</sup> kálium-bromid-oldat

#### ***A meghatározás menete***

A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, desztillált vízzel 50 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk és 0,5 cm<sup>3</sup> 1 mólos sósavval megsavanyítjuk (pH = 2). A reakcióelegyhez dugattyús pipetából cseppenként annyi frissen készített klórosvizet adagolunk, hogy a kivált jódtól kezdetben sárga színű folyadék elszíntelenedjék, majd a már hozzáadott mennyiség megduplázásával biztosítjuk a reakció teljességét. (Ilyenkor a klór szaga erősen érezhető!) A klór feleslegét a titrálás előtt vagy kiforraljuk vagy cianiddal megkötjük, vagy pedig bromiddal redukáljuk.

#### ***A klórfelesleg kiforralása***

A lombikba néhány szem forrkövet teszünk és a folyadékból a klórt fülke alatt élénk forralással kiűzzük. Az elpárolgó vizet szükség szerint időnként pótoljuk. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük és a lombikba 1-2 csepp (tízszerezére felhígított) metilnarancs oldatot cseppentünk. Az oldatnak észrevehetően piros színűnek kell maradnia, ellenkező esetben az oldat még klórt tartalmaz és ilyenkor a kiforralást tovább kell folytatnunk. A lehűtött, klórmentes reakcióelegyben kb. 0,5 g kálium-jodidot oldunk, 5 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavval megsavanyítjuk és 0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfáttal titráljuk.

#### ***A klórfelesleg megkötése cianiddal***

A lombikot dugóval lezárjuk, majd tíz perc múlva 1 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldatot és fele annyi térfogatú frissen készült 50 g/dm<sup>3</sup> kálium-cianid-oldatot öntünk az elegybe, mint amennyi klórosvizet az oxidációhoz használtunk. A lombik tartalmát néhányszor összerázzuk, közben a lombik dugóját többször is meglazítjuk. 5 perc után a reakcióelegyben 0,5 g kálium-jodidot oldunk, 5 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavval megsavanyítjuk és a kivált jódot 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal - keményítőindikátort használva - megtitráljuk. Vigyázat ! A foszforsavas közegben, a cianid feleslege illékony, mérgező hidrogén-cianidot képez !

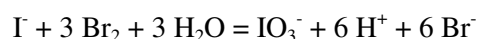
#### ***A klórfelesleg redukálása bromidion felesleggel***

A lombikot lezárjuk, majd 10 perc múlva fele annyi térfogatú 100 g/dm<sup>3</sup>-es kálium-bromid-oldatot öntünk hozzá, mint amennyi klórosvizet az oxidációhoz használtunk. 5 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> foszforsavat hozzáadva 5 percig állni hagyjuk az oldatot, miközben a dugót meglazítva néhányszor összerázzuk. Ezután gyors mozdulattal 5 cm<sup>3</sup> 50 g/dm<sup>3</sup> fenololdatot adunk az elegyhez és sötétben állni hagyjuk miközben többször összerázzuk. Helyesen végezve a műveletet csapadék nem válik ki és az oldat szintelen lesz (kevés csapadék kiválása nem okoz hibát). 5 perc múlva 0,5 g kálium-jodidot adunk az elegyhez és a kivált jódot, keményítőoldatot használva indikátorként, 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfáttal titráljuk.

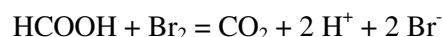
*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldat kálium-jodidtartalma mg-ban.

### 8.5.2. Brómmal való oxidáció

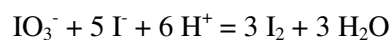
A semleges vagy semlegesített oldatban a jodidiont brómosvízzel is oxidálhatjuk jodáttá



Az egyensúlyt acetát-puffer hozzáadásával, a sav megkötése révén, az oxidáció irányába toljuk el. A bróm fölöslegét hangyasavval redukáljuk.



és a jodátot jodometriásan határozzuk meg



KI:  $M_r = 166,01$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

brómosvíz (frissen készült)

a. lt. hangyasav (80 m/m %-os)

a.lt. kálium-jodid

200 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat

keményítőoldat

acetát puffer (1 térfogat 1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-acetát és 1 térfogat 1 mol/dm<sup>3</sup> ecetsav elegye)



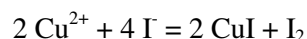
### *A meghatározás menete*

A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, desztillált vízzel 50 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk, és 10 cm<sup>3</sup> acetát pufferrel elegyítjük. Dugattyús pipetából, cseppenként brómosvizet adagolunk az oldathoz a jód barna színének elszíntelenedéséig és még annyit, hogy az oldat színe a fölös brómtól 10 perc várakozás után is sárga maradjon. Az elegyhez ezután rázogatás közben 80 m/m %-os hangyasavat csepegtetünk az oldat elszíntelenedéséig. A brómfelesleg eltávolítása után a reakcióelegyben 0,3 g kálium-jodidot oldunk és 8 cm<sup>3</sup> 200 g/dm<sup>3</sup> kénsavval megsavanyítjuk. A keletkezett jódot 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium tioszulfát-mérőoldattal titráljuk. Keményítőindikátor (5 csepp) mellett fejezzük be a titrálást. (A tömény hangyasavat - maró hatása miatt - célszerű dugattyús pipetával adagolni.)

*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldat kálium-jodid-tartalma mg-ban.

### **8.6. Réz(II)ionok meghatározása**

A réz(II)/réz(I) redoxirendszer normálpotenciálja ( $E_o = 0,17 \text{ V}$ ) kisebb mint a jód/jodid rendszeré. Savanyú közegben a réz(II)ionok a jodidionokat mégis elemi jóddá oxidálják, miközben fehér színű réz(I)-jodid csapadék válik ki az oldatból.



A réz(II) redukciójának előrehaladása során ugyanis a réz(I)ion koncentrációja az oldatban nem nő, értékét a réz(I)-jodid oldhatósága szabja meg, ezért a réz(II)ionok teljes mennyiségének redukciójáig a réz(II)/réz(I) rendszer redoxipotenciálja elég nagy marad ahhoz, hogy a jodidiont oxidálja. Az egyensúly az oxidáció irányába tolódik el, ha a jodidion koncentrációját kellően nagy értéken tartjuk és az oldat savanyítására ecetsavat használunk. Erős savval - különösen sósavval - nem savanyíthatunk, mert az a réz(I)-jodid oldhatóságát megnövelné.

Cu:  $A_r = 63,55$

*Szükséges anyagok*

0,05 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

1 mol/dm<sup>3</sup> ecetsavoldat

a. lt. kálium-jodid

keményítőoldat

### ***A meghatározás menete***

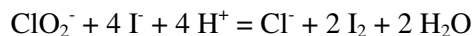
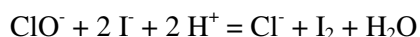
A törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba pipettázunk és desztillált vízzel 25 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük. 2,5 cm<sup>3</sup> 1 mólos ecetsavval megsavanyítjuk és 0,5 g kálium-jodidot adunk hozzá. A lombikot megnedvesített dugójával azonnal lezárjuk, enyhe rázogatóással a kálium-jodidot feloldjuk és sötét helyen 5 percig állni hagyjuk. A keletkezett jódot 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal titráljuk. Az 5 csepp keményítőindikátort a végpont előtt, a halványsárga szín megjelenésekor adjuk a reakcióelegyhez. A titrálást lassan fejezzük be. A megtitrált oldat szürkés-fehér csapadékot tartalmaz.

*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott oldatban a réz(II)ionok mennyisége mg-ban.

## **8.7. Fertőtlenítőszeres aktív klórtartalmának meghatározása**

### **8.7.1. Hypo-oldat aktív klórtartalmának meghatározása**

A kereskedelembe kapható Hypo-oldat fő hatóanyaga a nátrium-hipoklorit, de tárolás folyamán nátrium-klorit és nátrium-klorát is keletkezik az oldatban. Savas közegben a hipoklorit- és kloritionok a jodidionokat jóddá oxidálják



A készítmény hatóértékének meghatározását az előírt kísérleti körülmények között a klorationok nem zavarják.

A Hypo aktív klórtartalma alatt az általa kiválasztott jóddal egyenértékű klór mennyiségét értjük.

$$\text{Cl: } A_r = 35,46$$

#### *Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat  
a. lt. kálium-jodid  
100 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat  
keményítőoldat

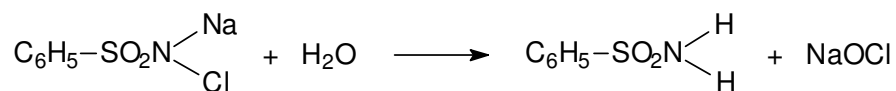
### ***A meghatározás menete***

A vizsgálandó oldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ét - fecskendővel ellátott pipettát bürettát használva - 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba visszük, majd desztillált vízzel a lombikot jelig töltjük. Az így kapott törzsoldatból 10,00 cm<sup>3</sup>-t csiszoltdugós Erlenmeyer-lombikba pipetázunk és desztillált vízzel 30 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk. Hozzáadunk 1 g kálium-jodidot és 10 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldatot, majd összerázzuk. Két-három perc múlva a kivált jódot 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal megtitráljuk. A keményítőindikátort a végpont előtt, a szalmasárga szín megjelenésekor adjuk az oldathoz. Az egyenértékpontot a jódkeményítő kék színének eltűnése jelzi.

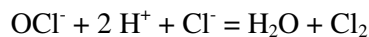
*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott Hypo-oldat aktív klórtartalma g/dm<sup>3</sup>-ben.

### 8.7.2. Neomagnol tabletta és porkeverék aktív klórtartalmának meghatározása

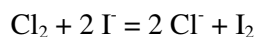
A neomagnol tabletta hatóanyaga a benzol-szulfon-klóramid-nátrium (klorogén) vizes oldatban nátrium-hipokloritra és benzol-szulfonamidra bomlik.



Sav hatására a hipokloritból klór fejlődik:



Az így képződött klór mennyisége, azaz a Neomagnol tabletta aktív klórtartalma jodometriásan mérhető.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

a. lt. kálium-jodid

100 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat

keményítőoldat

### *A meghatározás menete*

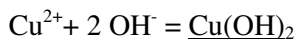
A meghatározáshoz a kiadott tablettapor illetve porkeverékből analitikai mérleggel, bemérőcsónak segítségével ~0,12 g-ot brómozólombikba mérünk, majd 20 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldjuk, 0,5 g kálium-jodid és 5 cm<sup>3</sup> 100 g/dm<sup>3</sup> sósavoldat hozzáadása után a képződő jódot 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-mérőoldattal megtitráljuk. A végpont közelében, a szalmasárga szín megjelenésekor 5 csepp keményítő-indikátor-oldatot adunk az elegyhez és tovább titrálunk a sötétkék szín eltűnéséig.

*Meghatározandó* egy átlagos tömegű Neomagnol tablettá illetve porkeverék tömegszázalékban kifejezett aktív-klórtartalma.

## **8.8. Cukormeghatározás**

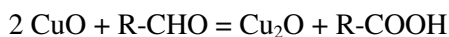
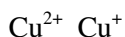
Az összetett és azok lebontásából keletkezett egyszerű cukrok, továbbá cukrokat tartalmazó egyéb vegyületek cukorkomponensének meghatározását aldehid- illetve ketoncsoportjaik azon tulajdonsága alapján végezhetjük, hogy rézkomplexet tartalmazó lúgos oldatból, forralás közben, redukcióval réz(I)-oxidot választanak ki. A kivált réz(I)-oxidot gravimetriásan (*Fehling-módszer*), permanganometriásan (*Bertrand-módszer*) határozhatjuk meg, de az oldatban maradt fölös réz(II)ionok mennyiségét is mérhetjük. Ez utóbbit elvégezhetjük jodometriásan a *Schoorl-módszer* szerint. A meghatározások megegyezésen alapuló eljárások, miután a kísérleti körülményektől függően a cukrok és a réz(II)-komplex között lejárló reakciók eltérőek lehetnek.

A Schoorl A (Fehling I: 0,44 M CuSO<sub>4</sub>) és a Schoorl B (Fehling II: KNa-tartarát lúgos oldata) oldat összeöntésekor először réz(II)-hidroxid



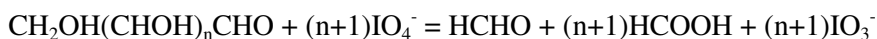
majd a kálium-nátrium-tartaráttal reagálva egy mélykék színű réz(II)-komplex só képződik.

A kétértékű réz a redukáló cukor egyvegyértékűvé redukálja, miközben a cukor oxidálódik

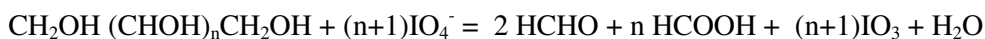


A szomszédos szénatomjaikon szubsztituenseket tartalmazó számos alifás vegyület - polialkoholok, cukrok - perjódsavval történő oxidációja, azaz a *Malaprade reakció* aldehidek képződésével jár. A szekunder alkoholos láncvégek

aldehiddé, a terciér alkohol, illetve aldehid és keton láncrészek pedig hangyasavvá oxidálódnak perjódsav hatására. A reakciókörülmények (pH, hőmérséklet, reakcióidő, koncentrációviszonyok, stb.) helyes megválasztásával a cukrokból sztöchiometrikus mennyiségű formaldehid keletkezik



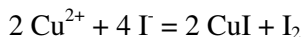
illetve



A reakcióban képződő formaldehid hidrogén-szulfit-cianidos módszerrel történő mérésével a cukor illetve polialkohol meghatározható. A Malaprade reakció analitikai célokra úgy is használható, hogy ismert koncentrációjú perjódsav (perjodát) mérőoldat feleslegével reagáltatjuk a vicinálisan szubsztituált alifás szerves molekulát, majd a perjodát feleslegét visszamérve, a reakcióban fogyott perjodát mennyiségéből számoljuk ki az analízis eredményét. A cianidos módszer veszélyessége miatt mi az utóbbi - visszamérési - eljárást alkalmazzuk. Megjegyzendő, hogy ez utóbbi eljárást minden olyan kísérő anyag zavarja, mely a perjodátot, jodátot vagy jódot redukálni képes.

### 8.8.1. Szőlőcukor meghatározása Schoorl módszerrel

Schoorl-oldatban a cukorral egyenértékű réz(I)-oxid mellett feleslegben, változatlanul maradt réz(II)ionokat jodometriásan határozzuk meg. A Schoorl-oldat réz(II)-tartalmát hasonlóképpen jodometriásan mérve a két mérés különbségéből (vagyis a redukált réz mennyiségéből) gyakorlati faktor alapján (lásd mellékelt táblázat) számítjuk ki a cukor mennyiségét.



*Szükséges anyagok*

0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfát-mérőoldat

a. lt. kálium-jodid

250 g/dm<sup>3</sup> kénsavoldat

keményítőoldat

forrkő

Schoorl A (Fehling I) oldat (69,28 g kristályos réz(II)-szulfátot desztillált vízben feloldjuk és 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk mérőlombikban)

Schoorl B (Fehling II) oldat (346 g kálium-nátrium-tartarátot és 100 g nátrium-hidroxidot desztillált vízben feloldjuk és mérőlombikban 1000 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk.

*Cukorredukciós táblázat Schoorl szerint*

Redukált réz (0,1 mol/dm <sup>3</sup> mérőoldat cm <sup>3</sup> - eiben kifejezve)	Szőlő- cukor (glükóz)  mg	Gyümölcs- cukor (fruktóz)  Mg	Invert- cukor  mg	Nád- cukor (szacharóz)  mg	Tej- cukor (laktóz)  mg
1	3,2	3,2	3,2	3,1	4,6
2	6,3	6,4	6,4	6,2	9,2
3	9,4	9,7	9,7	9,3	13,9
4	12,6	13,0	13,0	12,4	18,6
5	15,9	16,4	16,4	15,6	23,3
6	19,2	20,0	19,8	18,8	28,1
7	22,4	23,7	23,2	22,0	33,0
8	25,6	27,4	26,5	25,2	38,0
9	28,9	31,1	29,9	28,4	43,0
10	32,3	34,9	33,4	31,7	48,0
11	35,7	38,7	36,8	35,0	53,0
12	39,0	42,4	40,3	38,3	58,0
13	42,4	46,2	43,8	41,6	63,0
14	45,8	50,0	47,3	44,9	68,0
15	49,3	53,7	50,8	48,2	73,0
16	52,8	57,5	54,3	51,6	78,0
17	56,3	61,2	58,0	55,1	83,0
18	59,8	65,0	61,8	58,7	88,0
19	63,3	68,7	65,6	62,3	93,0
20	66,9	72,4	69,4	65,9	98,0
21	70,7	76,2	73,3	69,6	103,0
22	74,5	80,0	77,2	73,3	108,0
23	78,5	84,0	81,2	77,1	113,0
24	82,6	87,8	85,2	80,9	118,0
25	86,6	91,7	89,2	84,7	123,0

#### ***A meghatározás menete***

A kiadott cukoroldatot (kb. 30 g glükóz/dm<sup>3</sup>) desztillált vízzel 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban jelig hígítjuk majd összerázzuk. 250 cm<sup>3</sup>-es csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba 10,00 cm<sup>3</sup>-s hasas pipettával Schoorl A-oldatot mérünk majd 10,00 cm<sup>3</sup> Schoorl B-oldattal összerázzuk és ezután 10,00 cm<sup>3</sup> vizsgálandó oldatot

és 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet adunk hozzá. A lombik nyakába kis üvegtölcsért helyezünk. A reakcióelegyet úgy melegítjük, hogy a lombik tartalma kb. 3 perc alatt forrásnak induljon, majd pontosan 2 percig gyengén forraljuk.

Ezután a lombik tartalmát csapvízzel gyorsan szobahőmérsékletre hűtjük, 10 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldott 3 g kálium-jodiddal elegyítjük és 10 cm<sup>3</sup> 250 g/dm<sup>3</sup> kénsavval megsavanyítjuk. A kivált jódot 0,1 mol/dm<sup>3</sup> nátrium-tioszulfáttal halványsárga színűre titráljuk (a folyadék csapadékos) majd 10 csepp keményítőoldat hozzáadása után a kék szín eltűnéséig ill. a réz(I)-jodid savósárga színének megjelenéséig továbbtitrálhatjuk.

A Schoorl A-oldat 10,00 cm<sup>3</sup>-ének réz(II)-só-tartalmát párhuzamos kísérlettel, mindenben a fentebb leírtak szerint eljárva - cukoroldat helyett 10 cm<sup>3</sup> vizet adva a reakcióelegyhez - határozzuk meg. (Ezt a mintát is forralni kell!)

*Meghatározandó* a vizsgálatra kapott cukoroldat glükóztartalma g-ban, és koncentrációja a 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban mol/dm<sup>3</sup>-ben.

### **8.8.5. Üdítőital cukortartalmának meghatározása**

#### ***A meghatározás menete***

Táramérleggel 0,01 g pontossággal lemérünk 6-12 g (szárazanyagtartalom kb. 10 %) vizsgálandó anyagot és 100,00 cm<sup>3</sup> törzsoldatot készítünk belőle. A törzsoldat cukortartalmát a 8.8.1. gyakorlatokban leírtak szerint eljárva Schoorl-módszerrel meghatározzuk.

*Meghatározandó* az üdítőital invertcukortartalma tömegszázalékban.