

### 3.1.2.6. Sav-bázis titrálási gyakorlatok

#### 3.1.2.6.1. Ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat koncentrációjának meghatározása

##### A gyakorlaton elvégzendő feladatok:

0,1 M HCl-oldat készítése

0,1 M KHCO<sub>3</sub>-oldat készítése

0,1 M HCl-oldat faktorozása

0,1 M NaOH-oldat készítése

0,1 M NaOH-oldat faktorozása

Ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat meghatározása NaOH-oldattal

0,1 M HCl-oldat készítése:

Ismert sűrűségű és koncentrációjú (tömeg %) sósavoldatból hígítással készítünk 100 cm<sup>3</sup> 0,1 M sósavoldatot. A sósavoldat HCl tartalma állás közben változik, ezért felhasználás előtt a sósavoldat pontos koncentrációját, faktorát külön meg kell határozni. A faktor az a dimenzió nélküli szám, mely megmutatja, hogy mérőoldatunk 1 cm<sup>3</sup>-e hány cm<sup>3</sup> pontos mérőoldattal egyenértékű:  $c_t = c_e \cdot f$ . Ha valamely mérőoldat faktora 1-nél kisebb szám akkor az azt jelenti, hogy annak koncentrációja a „megadottnál” kisebb. Ha a faktor 1-nél nagyobb szám, akkor a koncentráció a „megadottnál” nagyobb.

0,1 M KHCO<sub>3</sub>-oldat készítése

100 cm<sup>3</sup> 0,1 M oldathoz szükséges kristályos KHCO<sub>3</sub>-t mérünk be analitikai mérlegen. A pontos koncentrációjú oldatok készítéséhez szükséges tömegmérést kétféle módon hajthatjuk végre.

Az egyik lehetőség szerint az előkészített anyagból a számított mennyiséget pontosan mérjük ki és a bemért anyagot a kívánt hőmérsékletű vízben, ismert térfogatú mérőlombikban oldjuk. Ebben az esetben az oldatunk faktora 1 lesz.

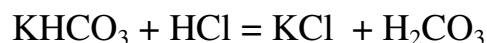
A másik lehetőség szerint az előkészített anyagból a gyorsabb mérés érdekében a számított mennyiséghez közeli értéket mérünk be és a bemért anyagot a kívánt hőmérsékletű vízben, ismert térfogatú mérőlombikban oldjuk. Ebben az esetben az oldatunk faktorát a bemért és a számított tömeg hányadosa adja:

$$f_{KHCO_3} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

#### 0,1 M HCl-oldat faktorozása

Az előbb elkészített KHCO<sub>3</sub>-oldatból 3 db 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba 10-10 cm<sup>3</sup>-t pipettázunk. Mindháromhoz hozzáadunk 2-2 csepp metilnarancs indikátort és a bürettából a 0,1 M HCl-oldattal átmeneti színre titráljuk.

A titrálás során lejátszódó reakció:



A keletkezett CO<sub>2</sub>-t forralással távolítjuk el, majd a lombikot vízcsap alá téve az oldatot lehűtjük és tovább folytatjuk a titrálást átmeneti (hagymavörös) színig. A HCl-oldat faktora:

$$f_{HCl} = \frac{V_{KHCO_3} \cdot f_{KHCO_3}}{V_{HCl}}$$

$V_{KHCO_3}$  : a bemért KHCO<sub>3</sub> oldat térfogata

$V_{HCl}$  : a fogyott HCl oldat térfogata

### 0,1 M NaOH-oldat készítése

100 cm<sup>3</sup> 0,1 M oldathoz szükséges NaOH-t mérünk ki. A szilárd NaOH-t 20-30 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldjuk és többszöri átmosással juttatjuk a mérőlombikba.

### 0,1 M NaOH-oldat faktorozása

3 db 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba pipetázunk 10-10 cm<sup>3</sup>-t az ismert faktorú 0,1 M HCl oldatból, majd 2-2 csepp metilnarancs indikátor hozzáadása után a titrálást elvégezzük az ismeretlen faktorú 0,1 M NaOH oldattal. A NaOH-oldat faktora:

$$f_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$V_{\text{HCl}}$ : a bemért HCl-oldat térfogata

$V_{\text{NaOH}}$ : a fogyott NaOH oldat cm<sup>3</sup>-einek száma.

### Ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat meghatározása NaOH-oldattal

Az ismeretlen töménységű CH<sub>3</sub>COOH-oldatból 3 db Erlenmeyer lombikba 10-10 cm<sup>3</sup>-t pipetázunk, majd 2-2 csepp fenolftalein indikátor hozzáadása után mindháromat megtitráljuk az ismert faktorú 0,1 M NaOH-oldattal. A mérőoldat fogyásából kiszámítjuk az ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat koncentrációját M koncentrációban:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot c_{\text{NaOH}} \text{ [M]}$$

$V_{\text{NaOH}}$ : a fogyott NaOH-oldat térfogata

$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ : a bemért CH<sub>3</sub>COOH-oldat térfogata

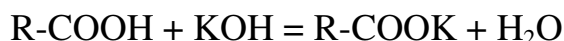
$c_{\text{NaOH}}$ : a NaOH-oldat koncentrációja

Acidi-alkalimetriás meghatározással történik az erjesztett takarmányok gyors vizsgálata. Az úgynevezett Kovatsits-féle szilázsmínősítő módszert karunk volt kutatója dr. Kovatsits László (1908-1988) dolgozta ki. Ugyancsak acidi-alkalimetriás módszerrel történhet a zsírok jellemzésére használatos savszám meghatározása is.

### 3.1.2.6.2. Növényi olajok savszámának, savfokának és szappanszámának meghatározása

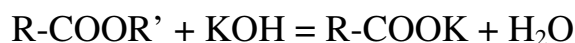
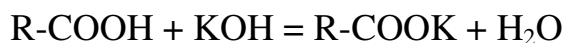
A természetes zsírok, olajok, gyanták, viaszok főkomponensük mellett kis mennyiségben szabad zsírsavat és el nem szappanosítható alkoholokat (glicerin, stb.) is tartalmaznak. Egy-egy komponenst kémiai úton nem lehet külön meghatározni, mivel több összetevő is hasonló módon viselkedik a térfogatos analízis során. Azonban meg tudunk adni kémiai mérőszámokat (savszám, szappanszám, észterszám, jódbromszám, stb.), amelyek a hasonlóan viselkedő komponensek mennyiségével arányosak.

**A savszám:** 1 g zsiradékban, olajban, stb. lévő szabad sav közömbösítéséhez szükséges kálium-hidroxid mennyisége mg-ban.

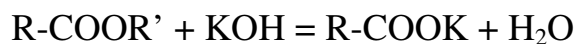


**A szappanszám:** 1 g zsiradékban, olajban levő szabad és észter alakban kötött savval ekvivalens kálium-hidroxid mennyisége mg-okban kifejezve.

$$\text{Szappanszám} = \text{savszám} + \text{észterszám}$$



**Az észterszám:** az 1 g mintákban lévő észterek elszappanosításához szükséges kálium-hidroxid mennyiségét adja meg mg-ban.



### A gyakorlaton elvégzendő feladatok:

A savszám (illetve savfok) meghatározása:

Analitikai mérlegen 0,1 g pontossággal bemérünk 2 g étolajat egy 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba. Mérőhengerrel hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup>-es semlegesített n-propilalkoholt és 2-3 csepp fenolftalein indikátor jelenlétében rázogatózás közben 0,01 n n-propilalkoholos kálium-hidroxiddal halvány rózsaszínűre titráljuk. Legalább három mérést végzünk. Meghatározandó a kiadott étolaj savszáma és savfoka.

A savszámot az alábbi képlettel számítjuk:

$$S = (V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot M) / m \quad [\text{mg KOH/g}]$$

A savfokot a következő összefüggéssel számítjuk ki:

$$S_f = 100 \cdot V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} / m \quad [\text{cm}^3 \text{ 1 M KOH} / 100 \text{ g}]$$

ahol:

$V_{\text{KOH}}$  – az átlagosan fogyott KOH-mérőoldat térfogata (cm<sup>3</sup>)

$c_{\text{KOH}}$  – a KOH-mérőoldat pontos koncentrációja (mol/dm<sup>3</sup>)

$M = 56,11$  – a KOH moláris tömege (g/mol)

$m$  – bemért étolaj tömege (g)

A szappanszám és észterszám meghatározása:

Analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal bemérünk 2 g étolajat 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba és 20,00 cm<sup>3</sup> 0,05 M n-propilalkoholos kálium-hidroxidot adunk hozzá. A lombikot kis főzőpohárral leborítjuk, majd forró vízfürdőn 20 percig melegítjük. A forró oldatot ezután 3 csepp fenolftalein indikátor mellett 0,05 M sósavval titráljuk. Legalább három titrálást végzünk. Párhuzamosan úgynevezett „vakpróbát” is végzünk, amelynek során olajminta nélkül 20,00 cm<sup>3</sup>

0,05 M n-propanolos KOH-mérőoldatot az előző módon megtitráljuk. Meghatározandó a kiadott étolaj szappan- és észterszáma.

A szappanszámot az alábbi képlettel számítjuk:

$$S_z = (V_{\text{vak}} - V_{\text{HCl}}) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M / m \quad [\text{mg KOH/g}]$$

ahol:

$V_{\text{vak}}$  – a vakpróbára fogyott HCl-mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$V_{\text{HCl}}$  – az olajmintára fogyott HCl-mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$c_{\text{HCl}}$  – HCl-mérőoldat pontos koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

$M = 56,11$  – a KOH moláris tömege ( $\text{g/mol}$ )

$m$  – a bemért étolaj tömege ( $\text{g}$ )

Az észterszám:  $E = S_z - S$  [mg KOH/g]

### 3.1.3. Csapadékos titrálási módszerek

A csapadékos titrálási módszerek alkalmazása során a meghatározandó alkotórész és a mérőoldat között lezajló reakció csapadékképződéshez vezet. A keletkezett csapadék (tömege alapján) a gravimetria módszere szerint is mérhető. A csapadékos titrálási módszerek alkalmazása esetén a mérőoldat térfogatából számolunk. A meghatározás titrimetriás elvégzésének lehetősége a csapadékképződés következő előfeltételeitől függ:

- a csapadék oldhatósága megfelelően kicsi,
- leválása gyors,
- összetétele sztöchiometriásan egyértelmű és a
- végpont indikálható legyen.

A csapadékképződéssel járó reakciók e feltételeknek együtt csak ritkán felelnek meg, ezért a csapadékképződésen alapuló titrálások közül leginkább az

argentometriát használjuk, elsősorban az ezüst-halogenidek képződésével járó folyamatokban.

### 3.1.3.1. Szilárd anyagok oldhatósági szorzata

A szilárd anyagok oldhatóságát oldhatósági szorzatukkal is (ionszorzatukkal) jellemezhetjük. A vízben kismértékben oldódó elektrolitok oldhatósági szorzatát a következőképpen vezethetjük le. Ha kevésbé oldódó, két ionra disszociáló erős elektrolitot (melynek telített oldata nagyon híg) vízben oldunk, ekkor az gyakorlatilag teljesen disszociál. A következő egyensúlyok alakulnak ki (pl. AgCl esetében):



Figyelembe véve, hogy az AgCl tiszta szilárd állapotban van jelen koncentrációja tehát (adott hőmérsékleten) állandó, ezért az egyensúlyi állandó számításában figyelmen kívül hagyható. Tehát a szilárd sóval egyensúlyban lévő telített oldatban az ionok koncentrációjának szorzata állandó (oldhatósági szorzat):

$$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Ez a megállapítás csak közelítő jellegű, s gyakorlatilag akkor igaz, ha a telített oldat olyan híg, hogy az oldott részek teljesen egészében disszociáltak.

#### 6. táblázat

Egyes ezüstcsapadékok oldhatósági szorzata és kitevője

	L	pL
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$	15,92
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95

### 3.1.3.2. Az argentometriás titrálás végpontjelzése

Az argentometriás titrálások végpontjelzésére a következő módszerek használatosak:

- Potenciometriás végpontjelzés
- Vizuális végpontjelzési módszerek
- Addig titrálunk, míg mérőfolyadékunk a titrálandó oldatban csapadékot már nem választ le (feltisztulási pont).
- A titrálás vége felé egy-két cseppet kiveszünk a reakcióelegy tisztájából, s alkalmas cseppreakcióval döntjük el, van-e még leválasztandó alkotórész az oldatban. E végpontjelzés előfeltétele, hogy olyan reakciót használjunk, mely a titrálás során keletkező csapadék oldhatóságából kifolyólag az oldatban maradt ionokat már nem mutatja ki.
- Ha mérőoldatunk feleslege a csapadék leválása után hidrolizál, s a hidrolízis terméke a reakcióelegy pH-ját megváltoztatja, sav-bázis indikátor is alkalmas lehet a végpont jelzésére.
- A mérőoldat feleslege az indikátorral más színű csapadék keletkezésével jelzi a végpontot.
- A mérőoldat feleslege az indikátoroldattal élénk színű komplex képződésével reagál (a gyakorlaton használatos  $K_2CrO_4$  indikátor így jelez).
- Alkalmas körülmények között a csapadék leválása oly mértékben változtatja meg a csapadékos titrálandó oldat redoxipotenciálját, hogy e változás megfelelő redoxiindikátorral jelezhető.
- Egyes festékek a titrálás során leváló csapadéokra adszorbeálódnak és a végpontban éles színváltozást mutatnak.

### 3.1.3.3. Klorid-ionok meghatározása (Mohr szerint)

A halogenidionok Mohr szerinti argentometrás titrálása azon alapszik, hogy a titrálás folyamán fehér színű, vagy csak gyengén színezett csapadék formájában



válnak ki az ezüst-halogenidek és a végpont jelzésére olyan indikátort használunk, amely a meghatározandó ionnal, vagy a lecsapószer feleslegével élénk színű, nehezen oldható csapadékot ad (pl.  $K_2CrO_4$ ). Ha valamilyen klorid oldatát kálium-kromát jelenlétében  $AgNO_3$ -mérőoldattal titráljuk, úgy előbb a fehér színű  $AgCl$  válik ki, mivel az kevésbé oldható, mint az  $Ag_2CrO_4$ . Amikor az oldatban az összes kloridot lecsaptuk, az ezüstionok feleslegétől vörösbarna ezüst-kromát csapadék válik le, amelynek színe jelzi az egyenértékpontot.

A meghatározás csak semleges közegben kivitelezhető, mert savas közegben az  $Ag_2CrO_4$  csapadék feloldódik, míg lúgos közegben  $Ag_2O$  vagy  $Ag_2CO_3$  válhat ki, ami egyaránt mérőoldat túlfogyást okoz. Savas oldatot legcélszerűbb cseppenként adagolt szódabikarbóna- vagy bórax-oldattal közömbösíteni, a lúgosat pedig salétromsav-oldattal.

A gyakorlaton elvégzendő feladatok:

0,1 M NaCl oldat készítése

0,1 M  $AgNO_3$  oldat készítése

0,1 M  $AgNO_3$  oldat faktorozása

Takarmánytáp klorid-ion tartalmának meghatározása

0,1 M NaCl oldat készítése:

Analitikai tisztaságú kristályos NaCl-ból  $100\text{ cm}^3$  0,1 M oldathoz szükséges mennyiséget mérünk be a főzőpohárba analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal. Többszöri átmosással  $100\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba töltjük jelig.

$$f_{NaCl} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

0,1 M  $AgNO_3$ -oldat készítése:

Analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal bemérünk  $100 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{AgNO}_3$  oldat készítéséhez szükséges kristályos anyagot, majd veszteség nélkül átmoszuk  $100 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba, majd desztillált vízzel jelig töltjük.

0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -oldat faktorozása:

3 db  $100 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba  $10\text{-}10 \text{ cm}^3$   $\text{NaCl}$ -oldatot pipettázunk, hozzáadunk  $1 \text{ cm}^3$  2 %-os ( $\text{g}/100\text{cm}^3$ )  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -indikátoroldatot, majd 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -oldattal alapos rázogatós közben vörösbarna szín megjelenéséig titráljuk. A fogyásból a faktort számítjuk.

$$f_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot f_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

Takarmánytáp klorid-ion tartalmának meghatározása:

Az előkészített takarmánymintából 10 g-ot  $200 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba táramérlegen bemérünk és hozzáadunk  $100 \text{ cm}^3$  desztillált vizet, majd többszöri felrázás és ülepedés után szűrjük. A szűrlet  $10\text{-}10 \text{ cm}^3$ -einek pH-ját indikátorpapír használata közben 1 M  $\text{Na HCO}_3$ -oldat, illetve 1 M  $\text{HNO}_3$ -oldat néhány cseppjének adagolásával 6,8-8 pH érték közé állítjuk. Közel közös pH-érték beállítása azért szükséges, mert savas közegben az ekvivalenciapontban keletkező  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  csapadék oldódna, lúgos közegben pedig  $\text{Ag}_2\text{O}$  vagy  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  válhat ki, ami mérőoldat túlfogyasztást okozna. Közömbösítés után a titrálandó oldathoz  $0,5 \text{ cm}^3$  2 %-os ( $\text{g}/100\text{cm}^3$ )  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -oldatot adunk és a titrálandó oldatot kb.  $50 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk, majd 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -oldattal vörösbarna színre titráljuk. A fogyások átlagából kiszámítjuk a takarmánytáp klorid-ion tartalmát.  $1 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -oldat megfelel  $3,5457 \text{ mg Cl}^-$ -nak.

$$c_{\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot f_{\text{AgNO}_3} \cdot 3,5457 \cdot 1000 [\text{mg}_{\text{Cl}^-} / 1000 \text{g takarmány}]$$

### 3.1.4. Komplex vegyületek képződésén alapuló titrálási módszerek

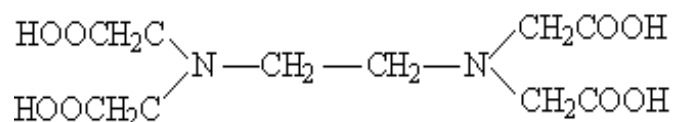
A komplexek disszociáció állandójának reciprok értékét a komplex stabilitási állandójának nevezzük. A komplexek stabilitását ezzel az állandóval, vagy ennek a logaritmusával jellemezzük. Vizes oldatban stabilis komplexeket képezhetünk egyfogú és többfogú ligandumokkal. A többfogú ligandumok koordinációja során gyűrűs szerkezetek, kelátok képződnek. A többfogú ligandumokkal képzett komplexekben a legfontosabb funkciós csoportok, valamint a nitrogént tartalmazó csoportok, valamint a fenolos hidroxil (-OH), a karbonil (=CO) és a karboxil (-COOH) csoport. A térfogatos analízis azon csoportját, amelyben a meghatározás komplex vegyületek képződésén alapszik komplexometriának nevezzük. A komplexometria azon ágát, amelyben ligandumként kelátképzőt alkalmaznak kelatometriának is nevezik. Ezeket az eljárásokat elsősorban fémionok mennyiségének mérésére alkalmazzák.

#### 3.1.4.1. A komplexometriás titrálások elvi feltételei

Komplexometriás titrálásra azok a folyamatok használhatók fel, amelyekben érvényesülnek a térfogatos analízis főbb követelményei:

- A keletkező komplex stabilitása nagy legyen és lehetőség szerint egyetlen lépésben keletkezzon. Ettől a feltételtől függ a titrálás végpontjának élessége.
- A komplex a titráláskor sztöchiometriás összetételben keletkezzék, illetve a titrálás végpontjában sztöchiometriás összetételűvé válják.
- A reakció lefutása gyors legyen, mellékreakciók és csapadékképződés nélküli.
- A titrálás végpontja jól észlelhető legyen.

A komplexometriás titrálásokhoz mérőoldatként leggyakrabban az amino-poli-karbonsavakat (gyűjtőnéven a komplexonokat), ezen a csoporton belül is az etilén-diamin-tetraecetsavat, vagy dinátriumsóját használjuk (EDTE-t):

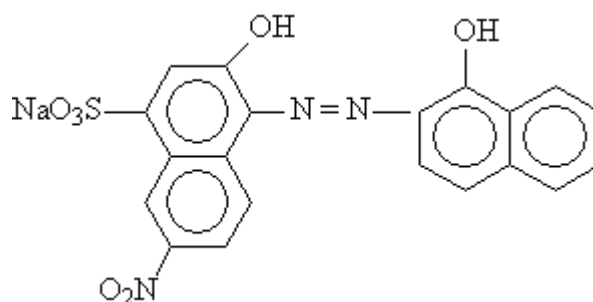


Az EDTE a legtöbb fémmel stabil komplexet alakít ki, amelyekben a fém-EDTE arány 1:1, függetlenül a fémion töltésétől. Alkalmazásakor a komplexképződési folyamat egy lépésben játszódik le, a komplexek stabilitása a kelátképződés miatt nagy, megfelelő indikátorokkal a végpont jól jelezhető. Komplexképződéskor a fémion töltésének megfelelő mennyiségű oxoniumion jut az oldatba, ennek következtében a titrálásokat legtöbbször pufferolt közegben végezzük.

### 3.1.4.2. A komplexometriás titrálások végpontjelzése

A végpont jelzésére alkalmaznak műszeres eljárásokat (potenciometria, amperometria, konduktometria, fotometria), illetve színváltó indikátorokat (fémindikátorok, redoxindikátorok). A fémindikátorok olyan komplexképző anyagok, amelyek a fémionokkal kisebb stabilitású komplexeket képeznek, mint a mérőoldat. A fémindikátorok az egyenértékponthoz a fémionok koncentrációjának hirtelen megváltozását színváltozással jelzik. A fémionnal színes, oldható, általában kelátkomplexet képeznek, amelynek a színe a szabad festékétől eltérő. A komplexometriás titrálást a végpont közelében mindig megfelelően lassan végezzük, mert a titráló mérőoldatnak a fémionhoz kötött indikátort kötéséből ki kell szorítania, ami nem pillanatreakció. Az egyenértékpontot a szabad indikátorfesték saját színének állandósulása jelzi (nem átmeneti színre kell titrálni).

Mérésünk során eriokrómfekete-T indikátort használunk. Ez a festék vizes oldatban pH = 6,3 alatt piros, pH = 6,3 és 11,5 között kék, lúgosabb közegben



narancsszínű. Legtöbbször a gyengén lúgos tartományban használatos, amikor a különböző fémionokkal ciklámen, lilászörös, lazacvörös vagy borvörös komplexet képez, a saját színe pedig búzavirágkék.

### 3.1.4.3. Vízkeménység

A természetes és előkészített vizek egyik leglényegesebb jellemzője a vízben oldott kalcium- és magnézium-sók által okozott keménység - összes keménység (ÖK). A víz változó (vagy karbonát) keménységét a kalcium- és magnéziumionoknak karbonát-, vagy hidrogénkarbonát-ionokhoz kötött sói okozzák (VK).

Az összes keménységet komplexometriás titrálással, míg a változó keménységet sav-bázis titrálással lehet meghatározni. Az EDTE-mérőoldattal való közvetlen titrálás arra is lehetőséget nyújt, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Mg}^{2+}$  együttes mennyiségét meghatározzuk, vagy a paraméterek (pufferoldat és indikátor) megváltoztatásával egymás után, a két fémiont külön-külön mérjük meg.

A természetes és előkészített vizek jellemzésére alkalmazzák még az m-lúgosság kifejezést is, amely adott körülmények között a változó keménység mértékéül szolgálhat. Az m-lúgosság 100 cm<sup>3</sup> vizsgálandó vízre metilnarancs (MN) vagy metilvörös-brómkrezolzöld keverék (MVB) indikátor mellett fogyott pontosan 0,1 M HCl-mérőoldat térfogata cm<sup>3</sup>-ben (= mmol/dm<sup>3</sup>).

A sósavval történő titrálás során tulajdonképpen a vízben oldott lúgosan hidrolizáló sók együttes mennyiségét lehet meghatározni, ezért a vizsgálat csak akkor ad megfelelő eredményt, ha a  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  és  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  mellett más gyenge sav sója nincs jelen a vízben (nem lehetnek más karbonátok, vagy foszfátok).

A víz mindkét keménységét mmol/dm<sup>3</sup>-ben vagy német keménységi fokban (nk°) adjuk meg.

1 nk° összkeménységű az a víz, amelynek 1 dm<sup>3</sup>-ében 10 mg CaO-dal egyenértékű kalcium- és magnéziumsó található. A vízminta karbonát-keménységét német keménységi fokban megkapjuk, ha a hidrogénkarbonát koncentráció mmol/dm<sup>3</sup>-értéket 2,8-cal megszorozzuk.

### A gyakorlaton elvégzendő feladatok

0,01 M MgSO<sub>4</sub>-oldat készítése

0,01 M EDTE-mérőoldat készítése

0,01 M EDTE-mérőoldat faktorozása

Vízminta összes és változó keménységének meghatározása

0,01 M Magnézium-szulfát-oldat készítése

100 cm<sup>3</sup> 0,01 M MgSO<sub>4</sub>-oldat készítéséhez főzőpohárba számított mennyiségű MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O kristályos anyagot mérünk be analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal. Oldjuk, majd többszöri átmosással 100 cm<sup>3</sup>-re töltjük fel mérőlombikban.

$$f_{MgSO_4} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

0,01 M EDTE-mérőoldat készítése

A kereskedelmi forgalomban többféle márkanevvel is jelölik az etilén-diamin-tetraecetsavat vagy dinátriumsóját (Selecton B<sub>2</sub>, Komplexon III, Versenat, Titriplex, stb.).

100 cm<sup>3</sup> 0,01 M EDTE-oldat készítéséhez szükséges anyagmennyiséget 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba mérünk, majd ehhez 40 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és néhány szemcse (0,1 g) szilárd NaOH-t adunk. Oldódás után az oldatot 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba átmoszuk, 100 cm<sup>3</sup>-re feltöltjük. Homogenizálás után használjuk.

0,01 M EDTE-oldat faktorozása

A  $\text{MgSO}_4$ -oldatból 3 db  $100 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba mérünk  $10\text{-}10 \text{ cm}^3$ -t, hozzáadunk  $5\text{-}5 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  összetételű pufferoldatot és morzsányi eriokromfekete-T indikátort, majd az oldatokat az EDTE-mérőoldattal állandó kék szín megjelenéséig titráljuk.

$$f_{EDTE \text{ Na}_2} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot f_{\text{MgS}_2\text{O}_3}}{V_{EDTE \text{ Na}_2}}$$

$V_{\text{MgSO}_4}$  : a bemért  $\text{MgSO}_4$ -oldat térfogata

$V_{\text{összesen}}$  : fogyott EDTE-oldat térfogata

$V_{\text{MgSO}_4}$  – a bemért  $\text{MgSO}_4$ -oldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

Víz minta összes és változó keménységének meghatározása

I. Vízminta összes keménységének meghatározása

A vizsgálandó víz  $50 \text{ cm}^3$ -éhez ( $V_{\text{víz}}$ )  $5 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pufferoldatot és morzsányi eriokromfekete-T indikátort adunk, majd a borvörös oldatot EDTE-mérőoldattal lassan állandó kék színűre titráljuk. Legalább három párhuzamos mérést végzünk. A vízminta összes  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Mg}^{2+}$  tartalma a fogyások átlagából ( $V_{EDTE}$ ) kiszámítható:

$$c_{\text{összes}} = c_{EDTE} \cdot f_{EDTE} V_{EDTE} \cdot 1000 / V_{\text{víz}} \quad [\text{mmol/dm}^3]$$

$$\text{ÖK} = (c_{EDTE} \cdot f_{EDTE} V_{EDTE} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 1000) / (V_{\text{víz}} \cdot 10) \quad [\text{nk}^\circ]$$

ahol

$V_{EDTE}$  : a fogyott EDTE-mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$c_{EDTE}$  : az EDTE-mérőoldat koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

$V_{\text{víz}}$  : a bemért vízminta térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$f_{\text{EDTE}}$  : az EDTE –oldat faktora

$M_{\text{CaO}} = 56,08 \text{ g/mol}$  a vizsgált fémionokkal egyenértékű kalcium-oxid moláris tömege

1000 és 10 átszámítási szorzók ( $1 \text{ g} = 1000 \text{ mg}$  és  $1 \text{ nk}^\circ = 10 \text{ mg CaO/dm}^3$ )

( $1,00 \text{ cm}^3$  pontosan  $0,010 \text{ M}$  EDTE-mérőoldat fogyás  $0,5608 \text{ mg CaO}$ -dal egyenértékű)

## II. Vízminta változó keménységének meghatározása a lúgossági fok mérésével

A vizsgálandó vízből  $100 \text{ cm}^3$ -t  $250 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba mérünk és 2 csepp metilnarancs indikátor jelenlétében  $0,1 \text{ M HCl}$  oldattal átmeneti színűre titráljuk. Az oldatot néhány percig forraljuk és gyors lehűtés után szükség szerint még cseppenként adagoljuk a mérőoldatot a vöröshagymahéj szín eléréséig. A vízminta m-lúgosságát és változó keménységét a sósavfogyások ( $V_{\text{HCl}}$ ) átlagával számítjuk ki:

$$\text{m-lúgosság} = 1000 \cdot c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / V_{\text{víz}} \quad [\text{mmol/dm}^3]$$

$$\text{VK} = 2,8 \cdot \text{m-lúgosság} \quad [\text{nk}^\circ]$$

$V_{\text{HCl}}$  : a fogyott HCl-mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$c_{\text{HCl}}$  : a HCl-mérőoldat koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

$V_{\text{víz}}$  : a bemért vízminta térfogata ( $\text{cm}^3$ )

1000 és 2,8 átszámítási szorzók ( $1 \text{ mol} = 1000 \text{ mmol}$  és  $2,8 = \text{HCO}_3^-$ -tal egyenértékű CaO)

### 3.1.5. Redoxi folyamatokon alapuló titrálási módszerek

Az oxidáció és redukció egymás mellett, egy időben lejátszódó folyamat. A mennyiségi térfogatos vizsgálatokban történő alkalmazásuk azt jelenti, hogy redukáló anyagokat oxidáló mérőoldatokkal, oxidáló anyagokat pedig redukáló mérőoldatokkal mérhetünk. Az analízis során lejátszódó kémiai folyamatok



mindig két részfolyamatból tevődnek össze. A redukálószer oxidálódik, az oxidálószer pedig redukálódik. E két folyamatot közös néven redoxifolyamatnak nevezzük. Általánosságban oxidációnak az elektronleadással járó, redukciónak az elektron felvétellel járó folyamatokat nevezzük.

### 3.1.5.1. Az oxidációs szám

Az elemek oxidációs állapotát azok oxidációs számával jellemezzük. Az oxidációs számhoz a kiválasztott atom elektronszerkezetének vizsgálatával jutunk a következők alapján. Az oxidációs számot egy alapértékhez kell viszonyítanunk. Alapértéknek tekintjük az elektromosan semleges atom állapotát. Ezt az alapállapotot önkényesen (0) oxidáció fokú állapotnak fogadjuk el. Ha az alapállapothoz képest elektronhiány van, akkor ezt a hiányzó elektronnal pozitív előjellel ellátott számával, míg az elektronfelvételt a felvett elektronok negatív előjellel ellátott számával jellemezhetjük. Azonos atomokból álló molekulák atomjainak oxidációs száma megállapodászerűen 0. A különböző atomból felépült molekulák kiszemelt atomjának oxidációs számát az elemek elektronegativitás-sorrendjének figyelembevételével állapítjuk meg. Az oxidációs szám értéke a periódusos rendszer vegyértékszabályainak figyelembevételével  $-4 \dots 0 \dots +8$  értékig terjed.

A fentiekből következik, hogy helyesen felírt molekula-, ion- vagy elektronegyenletek jobb és bal oldalán szereplő oxidációs számok algebrai összege egymással mindig egyenlő.

A redoxi egyenletek rendezésénél nagy segítséget jelent az oxidációs állapot, illetve az oxidációs szám ismerete.

Az oxidációs állapot alatt azt a fiktív töltést értjük, amelyet úgy kapunk, hogy a kötést kialakító elektronokat az elektronegatívabb atomhoz rendeljük.

Az oxidációs szám az adott vegyületben az azonos atomok oxidációs állapotának átlaga.

A gyakorlatban általában csak az oxidációs szám kifejezést használjuk mindkét esetben.

Különböző rendszámú atomok kapcsolódásakor a keletkező vegyületben a nagyobb elektronegativitású atom az elektrópárt, vagy -párokat az EN-értékek viszonyától függően - teljesen, vagy kisebb-nagyobb mértékben - maga kötelékébe vonzza. Így az összekapcsolt atomokon teljes, vagy részleges töltéskülönbség alakul ki. Ha a poláris kötésben az elektrópárt az elektronegatívabb atomhoz rendeljük, annak egy névleges, negatív töltést tulajdonítunk, míg a kapcsolódó másik atom pozitív névleges töltést kap. Ezt a névleges töltést nevezzük az atom oxidációs számának. Az oxidációs szám tényleges vagy névleges (fiktív) töltés, amely az elemi állapothoz viszonyított oxidációs állapotot mutatja meg:

- az elemek atomjainak oxidációs száma mindig 0.
- az egyszerű ionok oxidációs száma megegyezik a töltéssel.
- kovalens vegyületeknél a kötést létesítő elektrópár(oka)t a nagyobb elektronegativitású (EN) atomhoz rendeljük, és az így kialakult fiktív ionok töltését tekintjük az adott atom oxidációs számának.

Az oxidációs szám nagyon könnyen kezelhető segédeszköz annak nyomonkövetésére, hogy mi történik az elektronokkal a kémiai reakciókban. Az oxidációs számmal kapcsolatos néhány általánosság, szabály felhasználása révén nagyszámú vegyület helyes kémiai képlete leírható, ami szükségtelessé teszi azok memorizálását.

Az oxidációs számok hozzárendelése a következő szabályok szerint történik:

1. Elemekben minden atom oxidációs száma zérus (a Ne, O<sub>2</sub>, P<sub>4</sub> és S<sub>8</sub> minden atomja 0 oxidációs számú).
2. A semleges vegyületekben az alkotó atomok oxidációs számának összege= 0.
3. Egyszerű ionok oxidációs száma megegyezik a töltéssel (pl. Na<sup>+</sup>= +1, a Ca<sup>2+</sup>= +2, vagy Fe<sup>3+</sup> = +3, de a Cl<sup>-</sup> = -1 és S<sup>2-</sup> = -2)

4. Az összetett ionokban az oxidációs számok összege egyenlő az iontöltéssel ( $\text{NO}_3^- = -1$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  és  $\text{CO}_3^{2-} = -2$ ,  $\text{PO}_4^{3-} = -3$ ).
5. Az alkálifémek vegyületeikben mindig +1-es (pl. NaBr,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ), az alkáliföldfémek +2-es oxidációs számmal szerepelnek /pl.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ /.
6. A fluoratom oxidációs száma minden vegyületben mindig -1 (pl. NaF,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )
7. Az oxigénatom oxidációs száma általában -2 (pl. FeO-ban,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ban, CaO-ban és  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban). Kivételek azok a vegyületek, amelyekben O-O kötés fordul elő, mint a peroxivegyületek (ahol -1, pl.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), valamint a szuperoxidok (ahol -1/2, pl.  $\text{KO}_2$ ).
8. A hidrogén oxidációs állapota vegyületeiben általában +1 (pl. HCl,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kivéve az ionos hidrideket, amelyekben -1 értékű (pl. NaH,  $\text{LiAlH}_4$ ).
9. Egyféle atom egyazon vegyületben többféle oxidációs állapotú is lehet. A molekula (vagy tapasztalati) képletből csupán átlagértéket tudunk kiszámolni. A szerkezeti képlet alapján az egyes alkotó atomokhoz tartozó, oxidációs foknak is nevezett, érték is meghatározható

### 3.1.5.2. A redoxifolyamatok jellemzése, az rH fogalma

Más kémiai folyamatokhoz hasonlóan, a redoxireakciók is egyensúlyra vezető folyamatok. A redoxifolyamatok a reagáló rendszerek redoxipotenciáljának megfelelően mennek végbe úgy, hogy a pozitívabb redoxipotenciálú rendszer a kevésbé pozitívat oxidálja. A redoxipotenciál értékét a Nernst-Peterson-egyenlettel adhatjuk meg:

$$\mathcal{E}_e = \mathcal{E}_{0,r} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]}$$

$\mathcal{E}_{0,r}$  : redoxi normálpotenciál

z: elektronszám-változás

Az oxidáló képességet jellemezhetjük a rendszer redoxipotenciáljával vagy egy új jellemzővel a redoxiexponenssel, rH-val.

Vegyünk egy olyan hidrogéngáz nyomással rendelkező hidrogénelektrodát, amely egyensúlyban van egy redoxirendszerrel, így tehát a két rendszer redoxipotenciálja azonos:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{0,H} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{\sqrt{P_{H_2}}} \mathcal{E}_{0,r} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]}$$

Bevezetve az  $rH = - \lg p_{H_2}$  és a  $\lg [H^+] = - pH$

$$\mathcal{E}_{0,H} = 0,00 \quad \text{így:}$$

$$\mathcal{E} = 0,015 \lg [H^+] - 0,030 \lg p_{H_2}$$

$$\mathcal{E} = 0,030 rH - 0,015 pH$$

$$rH = \frac{\mathcal{E} + 0,015 pH}{0,03}$$

Tehát bármely redoxirendszer mellé egy rH-érték rendelhető, amely a hidrogén parciális nyomásának logaritmusával egy olyan hidrogénelektrodában, amelynek potenciálja adott hidrogénion-koncentráció mellett a kérdéses redoxirendszer potenciáljával egyenlő. Az utolsó előtti egyenletből láthatjuk, hogy a redoxipotenciál értéke a pH növekedésével csökken, illetve a pH csökkenésével nő. Mindezekből következik, hogy egy redoxirendszer oxidálóképessége annál nagyobb, minél savanyúbb a közeg, illetőleg a rendszer redukáló hatása annál nagyobb, minél lúgosabb a közeg. A rH-tartomány hatására a vizes rendszerekben a standard hidrogén- és oxigénelektrod rH értéke, vagyis 0 és +42. Az rH=0 értéknél negatívabb rH-jú rendszerek vizes oldatban hidrogéngázt, a + 42-nél nagyobbak pedig oxigéngázt fejlesztenek.

7. táblázat

Standard elektródpotenciálok [V]		Standard redoxipotenciálok [V]	
$K^+ + e = K$	-2,92	$2 H_2O + 2 e = H_2 + 2 OH^-$	-0,83
$Na^+ + e = Na$	-2,71	$Sn^{4+} + 2 e = Sn^{2+}$	+0,15
$Mg^{2+} + 2 e = Mg$	-2,38	$O_2 + 2 H_2O + 4 e = 4 OH^-$	+0,41
$Al^{3+} + 3 e = Al$	-1,66	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0,54
$Zn^{2+} + 2 e = Zn$	-0,76	$I_2 + 2 e = 2 I^-$	+0,62
$Sn^{2+} + 2 e = Sn$	-0,14	$NO_3^- + 3 H^+ + 2 e = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$Pb^{2+} + 2 e = Pb$	-0,13	$IO_3^- + 6 H^+ + 6 e = I^- + 3H_2O$	+1,08
$Fe^{3+} + 3 e = Fe$	-0,04	$O_2 + 4 H^+ + 4 e = 2 H_2O$	+1,23
$2 H^+ + 2 e = H_2$	0,00	$Cl_2 + 2 e = 2 Cl^-$	+1,40
$Cu^{2+} + 2 e = Cu$	+0,34	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
$Ag^+ + e = Ag$	+0,80	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e = MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
$Au^+ + e = Au$	+1,70	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e = 2 H_2O$	+1,77

### 3.1.5.3. Redoxiindikátorok

Azokat a vegyületeket, amelyek reverzibilis módon színváltozással jelzik az oxidáció vagy redukció bekövetkezését, redoxiindikátoroknak nevezzük. Számos olyan szerves és szervetlen redoxirendszert ismerünk, melyek meghatározott potenciálnál színváltozással jelzik a redoxifolyamatok végpontját. A redoxirendszerekkel való titrálások végpontját sok esetben maga az intenzíven színes titráló folyadék utolsó cseppje jelzi.

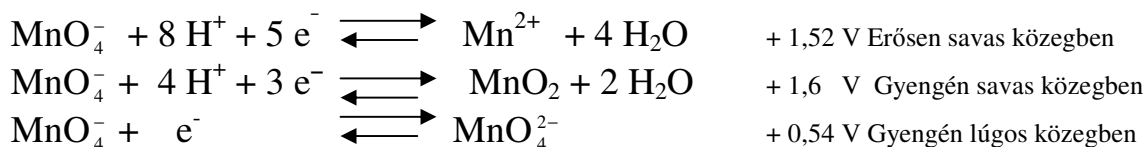
8. táblázat

#### Néhány redoxiindikátor színváltozása

Indikátor	Oxidált forma színe	Redukált forma színe	$E_{0,r}$ V
Indigó-diszulfonsav	kék	színtelen	+0,29
Metilénkék	kék	színtelen	+0,53
Variaminkék	kék	színtelen	+0,60
Difenil-amin	ibolya	színtelen	+0,76
p-Etoxi-krizoidin	sárga	vörös	+0,76, ill. +1,0
Difenil-amin-szulfonsav	ibolya	színtelen	+0,84
Erioglaucin	vörös	zöld	+1,00
Ferroin	kék	vörös	+1,14

### 3.1.5.4. Permanganometriás mérések

A módszer elnevezése arra utal, hogy mérőoldatként kálium-permanganátot alkalmazunk. A permanganátion redukcióját a következő egyenletekkel írhatjuk le:



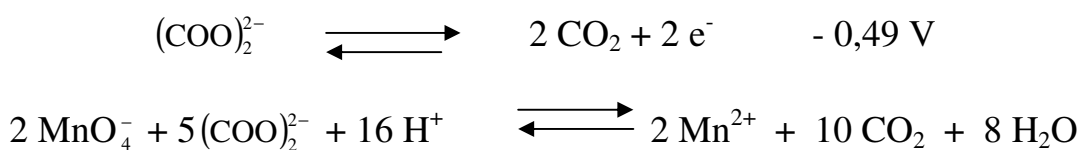
A redoxifolyamatokat az egy molekulára (ionra) eső elektronszámváltozással jellemezzük, egy elektron pedig egy oxidációs számváltozást jelent, ezért a vegyületek (ionok) egyenértékűségéhez a meghatározott folyamatokat szimbolizáló egyes egyenletek alapján úgy jutunk, hogy a kérdéses molekula (ion) molekulatömegét elosztjuk az egyenletben szereplő elektronok számával.

A közvetlen permanganometriás módszerrel meghatározhatók a megfelelő oxidációs állapotban lévő fémionok ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ), az oxalátok, az  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  és az alkáli-bromidok.

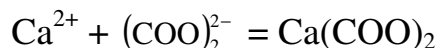
Az oxalátok közvetlen permanganometriás mérése mind a mérőoldat töménységének ellenőrzése, mind abból a szempontjából jelentős, hogy azokat a fémeket, amelyek az oxaláttal rosszul oldódó csapadékot képeznek (pl.  $\text{Ca}^{2+}$ ) feloldás után permanganometriásan mérhetjük.

#### 3.1.5.4.1. Kalciummeghatározás permanganometriásan

A kálium-permanganát az alacsonyabb standardpotenciálú oxálsavat kvantitatíve széndioxiddá oxidálja:



A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok ammónium-oxaláttal leválaszthatók:



az oxalát-ionok feleslege permanganometriásan meghatározható.

A gyakorlatokon elvégzendő feladatok:

0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -oldat készítése

0,05 M  $(\text{COOH})_2$ -oldat készítése

0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -oldat faktorozása

Ismeretlen oldat kalciumion koncentrációjának meghatározása

0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -oldat készítése

100  $\text{cm}^3$  0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -oldat készítéséhez számított mennyiségű kristályos  $\text{KMnO}_4$ -t mérünk be 0,1 mg pontossággal. Kevés desztillált vízzel oldjuk, majd veszteség nélkül 100  $\text{cm}^3$ -es mérőlombikba többször átmoszuk és jelig töltjük.

0,05 M  $(\text{COOH})_2$ -oldat készítése

0, 1 mg pontossággal analitikai mérlegen főzőpohárba bemérünk 100  $\text{cm}^3$  0,05 M oldathoz szükséges számított mennyiségű kristályos oxálsavat.

$$f_{(\text{COOH})_2} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

0,02 M  $\text{KMnO}_4$  oldat faktorozása

Az oxálsav oldatból 2-2  $\text{cm}^3$ -t mérünk be 3 db 100  $\text{cm}^3$ -es Erlenmeyer-lombikba. Hozzáadunk 8-8  $\text{cm}^3$  vizet és 5-5  $\text{cm}^3$  20 %-os (g/100 $\text{cm}^3$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatot (mérőhenger!). Felforraljuk az elegyet és forrón titráljuk a faktorozandó  $\text{KMnO}_4$  oldattal. A titrálást addig folytatjuk, amíg az oldat 1 csepp  $\text{KMnO}_4$  oldat feleslegének hatására maradandóan halvány ibolyaszínűre változik. A faktor kiszámításához a  $\text{KMnO}_4$  oldat fogyott  $\text{cm}^3$ -einek számát vesszük figyelembe.

$$f_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{(\text{COOH})_2} \cdot f_{(\text{COOH})_2}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

$V_{(\text{COOH})_2}$ : a bemért  $(\text{COOH})_2$  oldat térfogata

$V_{\text{KMnO}_4}$ : a fogyott  $\text{KMnO}_4$  oldat térfogata

Az ismeretlen oldat kalciumion koncentrációjának meghatározása

Az ismeretlen  $\text{Ca}^{2+}$  tartalmú oldatból kimérünk  $10 \text{ cm}^3$ -t, majd desztillált vízzel  $\sim 100 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk, hozzáadunk  $\sim 3 \text{ g}$  szilárd  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot és  $10 \text{ cm}^3$   $1 \text{ M}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ -oldatot. Az oldatot felforraljuk és forralás közben cseppenként hozzáadunk  $20 \text{ cm}^3$   $2,5 \%$ -os ( $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ )  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ -oldatot. A csapadék jobb tömörödése érdekében még  $1$  percig forraljuk. A csapadékos oldatot lehűtjük, szűrjük és  $200 \text{ cm}^3$ -es normállombikba jelig töltjük.

A visszamaradó oxalát-ionok meghatározása

A tiszta szűrletből kiveszünk  $3 \times 20 \text{ cm}^3$ -t, hozzáadunk  $10 \text{ cm}^3$   $20 \%$ -os ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatot (mérőhengerrel!), felforraljuk és forrón titráljuk a  $0,02 \text{ M}$   $\text{KMnO}_4$ -oldattal. Miközben a csapadékos oldatot félretesszük, meghatározzuk a bevitt összes  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$  mennyiségét. A  $2,5 \%$ -os ( $\text{g}/100\text{cm}^3$ )  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ -oldatból kiveszünk  $2 \text{ cm}^3$ -t és desztillált vízzel  $20 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk. Hozzáadunk  $10 \text{ cm}^3$   $20 \%$ -os ( $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatot, felforraljuk és forrón halványrózsaszínig titráljuk  $0,02 \text{ M}$   $\text{KMnO}_4$ -oldattal.

A szűrletre és ez utóbbi titrálásra kapott érték különbsége arányos lesz az ismeretlen oldat  $\text{Ca}^{2+}$  tartalmával.

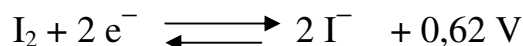
$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05 \Delta V_{\text{KMnO}_4} \cdot f_{\text{KMnO}_4} \cdot [M]$$

$\Delta V_{\text{KMnO}_4}$ : a szűrletre és az  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$  - oldatra fogyott  $\text{KMnO}_4$  - oldat mennyisége

### 3.1.5.5. Jodometria

A jodometria széleskörű lehetőségeit az elemi jód oxidáló hatása és a jodid-ion redukáló képessége teszi lehetővé:

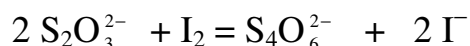




Redukáló anyagok az elemi jódnak elektronokat adnak, miközben jodid-ion keletkezik, az erősen oxidáló anyagok semleges vagy savanyú közegben a jodid-ionoktól elektronokat vonnak el és elemi jódot tesznek szabaddá. A jodometriás méréseket a fentiek alapján két nagy csoportra oszthatjuk:

- a mérések egyik csoportjában kálium-jodidos jódoldattal tehát jód/jodid redoxirendszerrel oxidálunk. Ez csak akkor lehetséges, ha az oxidálandó redoxirendszer standard-redoxipotenciálja kisebb, mint a jód/jodid rendszeré.

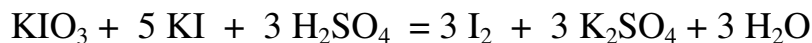
-a mérések másik csoportjában a nagyobb standard redoxi-potenciálú rendszerrel a jodidiont oxidáljuk. Az oxidálószer hatására szabaddá vált és azzal ekvivalens jódot a jód/jodid rendszerénél kisebb standard-redoxipotenciálú rendszerrel mérjük. Ez utóbbi a tetracionát/tioszulfát rendszer, melynek tioszulfát komponense reagál tetracionát képződése közben a szabad jóddal:



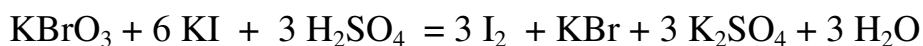
A redukálószer mérését jód-mérőoldattal közvetlenül, vagy visszaméréssel határozzuk meg. Ezutóbbi esetben ismert mennyiségű jódot állítunk elő, és a jód feleslegét mérjük meg nátrium-tioszulfát mérőoldattal. A levegő széndioxidjának beoldódása miatt a nátrium-tioszulfát mérőoldat koncentrációja folytonosan változik, ezért annak pontos értékét ellenőrizni kell.



Jód előállítására alkalmas folyamat a kálium-jodát és kálium-jodid savas közegű reakciója:



Hasonlóan a kálium-bromát és a kálium-jodid reakciója is alkalmas pontosan ismert mennyiségű elemi jód előállítására.

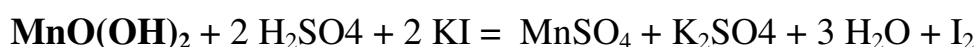
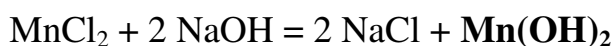


Mindkét reakcióban 6 mol elektron vesz részt a folyamatban, ha 1 mol  $\text{KIO}_3$  vagy 1 mol  $\text{KBrO}_3$  reagál.

A jodometriás titrálások végpontja felismerhető a jód színének megjelenéséről vagy eltűnéséről. A jodometriás titrálásokban szereplő jódoldat elemi jód mellett KI-ot is tartalmaz és így az oldatban mindig keletkezik komplex trijodid-ion ( $I_3^-$ ), mely intenzív barna színű. Keményítőoldattal a végpont jelzése egyértelműbbé tehető. Az elemi jód ugyanis a keményítővel intenzív kék színeződést ad. A keményítőt csak a titrálás végén adjuk az oldathoz, amikor már a jód sárga színe alig észrevehető. Töményebb jódoldat ugyanis a keményítőt kicsapja.

### 3.1.5.5.1. Vízben oldott oxigén meghatározása Winkler szerint

A vízben oldott oxigén meghatározására mind a mai napig leggyakrabban használatos eljárás a Winkler Lajos által kidolgozott módszer. A meghatározás lényege, hogy lúgos oldatban a mangán(II)-hidroxid az oldott oxigén hatására mangán(III)-hidroxiddá oxidálódik, ez pedig savanyítás után KI-ból, az oxigénnel egyenértékű jódot tesz szabaddá, ami tioszulfáttal megtitrálható. Az említett reakciók egyenletei:



A gyakorlaton elvégzendő feladatok:

0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat készítése

0,01/6 M  $\text{KIO}_3$ -oldat készítése

0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat faktorozása

A vízminta előkészítése

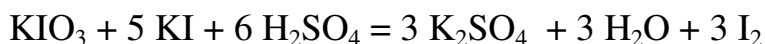
A vízmintában előállított jód meghatározása 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal.

0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat készítése:

100 cm<sup>3</sup> 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat készítéséhez számított mennyiségű kristályos Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t mérünk be, kevés desztillált vízben oldjuk, majd veszteség nélkül 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba többször átmossuk és jelig töltjük.

0,01/6 M KIO<sub>3</sub>-oldat készítése:

A KIO<sub>3</sub> kálium-jodiddal savanyú közegben a következőképpen reagál:



Tehát 1 M KIO<sub>3</sub> 6 M elektronnal egyenértékű, ezért a KIO<sub>3</sub> egyenértéktömege a móltömeg hatoda.

100 cm<sup>3</sup> 0,01/6 M KIO<sub>3</sub>-oldathoz szükséges tömegű kristályos KIO<sub>3</sub>-t analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal főzőpohárba mérünk, majd többszöri átmosás után mérőlombikban 100 cm<sup>3</sup>-re töltjük fel.

$$f_{\text{KIO}_3} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat faktorozása:

3 db 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba 10-10 cm<sup>3</sup> KIO<sub>3</sub>-oldatot mérünk. 2-2 cm<sup>3</sup> 20 %-os (g/100 cm<sup>3</sup>) kénsavval megsavanyítjuk az oldatot, majd 0,2 g kristályos KI-t adunk az elegyekhez. Az elegyet a 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldattal megtitráljuk. A végpont jelzésére keményítő-oldatot cseppentünk a titrálás vége előtt az oldatokhoz. A fogyások ismeretében kiszámítjuk a 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat faktorát.

$$f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{KIO}_3} \cdot f_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$V_{\text{KIO}_3}$  : bemért KIO<sub>3</sub>-oldat térfogata

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  : a fogyott Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat térfogata

A vízminta oxigéntartalmának mérése:

250-300 cm<sup>3</sup>-es csiszolt dugós, száraz folyadéküveget táramérlegen lemérünk. Majd buborékmentesen (!) a vizsgálandó víz többszörös mennyiségét átfolyatva

a palackon megtöltjük, bedugjuk, letöröljük és ismét lemérjük. (A víz sűrűségét  $1,000 \text{ g/cm}^3$ -nek véve, a két mérés különbségét tekintjük a vízminta térfogatának). Mérés után az edény aljáig leeresztett pipettával az edény aljára pipetázunk  $1 \text{ cm}^3$   $150 \text{ g/dm}^3$  KI-ot tartalmazó tömény NaOH-oldatot és  $1 \text{ cm}^3$  40 %-os ( $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ )  $\text{MnCl}_2$ -oldatot. (A két oldat beméréséhez két pipettát használjunk!)

Az üveget ismét buborékmentesen bedugaszoljuk és többszöri átforgatással gondoskodunk a minta és a keletkezett  $\text{Mn(OH)}_2$  elegyedéséről. Az üveget 15 percre sötét helyre félretesszük.

A várakozás után  $2 \text{ cm}^3$  20 %-os kénsavat adunk hozzá. A savat óvatosan, a csapadék felkeverése nélkül, a palack nyaka alá rétegezve kell adagolni, hogy elkerüljük az oxigén bevitelét. Az üveget ismét buborékmentesen bedugjuk és a csapadék teljes feloldódásáig forgatjuk. Az üveg tartalmát  $500 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba töltjük át, kevés desztillált vízzel átmoszuk és a kivált elemi jódot  $3 \text{ cm}^3$  keményítő hozzáadása után  $0,01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal elszíntelenedésig titráljuk. Az oldat 1 perc várakozás után se kéküljön vissza. A vízben oldott oxigén mennyiségét kiszámítjuk.  $1 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  megfelel  $0,08 \text{ mg}$  oxigénnek, illetve  $0,061 \text{ cm}^3$  standard állapotú oxigéngáznak. A számításnál a bemért vízminta térfogatából le kell vonni a mintához adott NaOH-oldat és  $\text{MnCl}_2$  oldat térfogatát (összesen  $2 \text{ cm}^3$ ). Az oxigéntartalmat  $1000 \text{ cm}^3$  vízre adjuk meg.

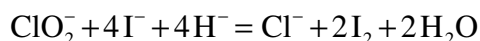
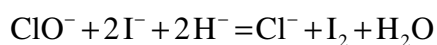
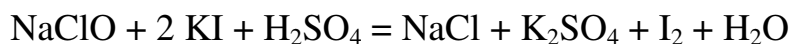
$$C_{O_2} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot f_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1000}{V_{H_2O} - 2} \left[ \text{mgO}_2 / 1000 \text{ cm}^3 \right]$$

$V_{Na_2S_2O_3}$  : a fogyott  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – oldat térfogata

$V_{H_2O}$  : a bemért víz térfogata

### 3.1.5.5.2. Hypo-oldat aktív klórtartalmának meghatározása

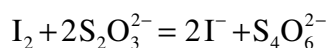
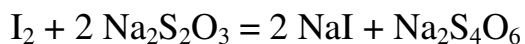
A kereskedelemben kapható Hypo-oldat fő hatóanyaga a nátrium-hipoklorit (NaOCl), de tárolás közben nátrium-klorit (NaClO<sub>2</sub>) és nátrium klorát (NaClO<sub>3</sub>) is keletkezik az oldatban. Savas közegben a hipoklorit- (ClO<sup>-</sup>) és kloritionok (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a jodidionokat jóddá oxidálják:



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

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

A szabaddá vált jód nátrium-tioszulfáttal meghatározható:



A titrálás végpontja felismerhető a jód színének eltűnésével.

A gyakorlaton elvégzendő feladatok:

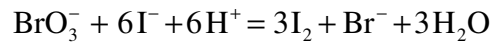
0,01/6 M KBrO<sub>3</sub>-oldat készítése

0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -oldat faktorozása

Hypo-oldat aktív klórtartalmának meghatározása

A 0,01/6 M KBrO<sub>3</sub>-oldat készítése:

Savas közegben a következő módon oxidál a BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> és a folyamatnak megfelelően ismert mennyiségű elemi jód képződik, ami nátrium-tioszulfáttal titrálható.



100 cm<sup>3</sup> 0,001/6 M KBrO<sub>3</sub>-oldathoz szükséges tömegű kristályos KBrO<sub>3</sub>-t analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal bemérünk. Kevés vízben oldjuk, majd többszöri átmosás után mérőlombikban 100 cm<sup>3</sup>-re töltjük fel.

$$f_{\text{KBrO}_3} = \frac{m_b}{m_{sz}}$$

0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -oldat faktorozása:

3 db 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba 10-10 cm<sup>3</sup> 0,01/6 M kálium-bromát-oldatot pipettázunk és feloldunk benne egy-egy kiskanálnyi kálium-jodidot. Az oldatot 5 cm<sup>3</sup> 20 %-os kénsavval megsavanyítjuk, majd két perces várakozás után 0,01 M nátrium-tioszulfát-oldattal halványsárga színig titráljuk. A végpont jelzésére kb. 5 csepp keményítő indikátort adunk az oldathoz és elszíntelenedésig titráljuk. A fogyások ismeretében kiszámítjuk a 0,05 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat faktorát

$$f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{KBrO}_3} \cdot f_{\text{KBrO}_3}}{Na_2S_2O_3}$$

V<sub>KBrO<sub>3</sub></sub>: a bemért KBrO<sub>3</sub> -oldat térfogata

V<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>: a fogyott Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -oldat térfogata

Hypo-oldat aktív klórtartalmának meghatározása

A vizsgálandó oldat 5 cm<sup>3</sup>-ét dugattyús pipettával 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba visszük, majd desztillált vízzel a lombikot jelig töltjük. Az így kapott homogenizált törzsoldatból 10-10 cm<sup>3</sup>-t Erlenmeyer lombikba pipettázunk és desztillált vízzel 30-30 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk. Hozzáadunk egy-egy csapott vegyszeres kanálnyi kálium-jodidot és 5 cm<sup>3</sup> 20 %-os kénsavoldatot, majd összerázzuk. 2-3 perc múlva a kivált jódot 0,01 M nátrium-tioszulfát-oldattal megtitráljuk. A keményítő indikátort a végpont előtt, a szalmasárga szín megjelenésekor adjuk az oldathoz. Az egyenértékpontot a keményítő kék színének eltűnése jelzi.

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

$$c_{\text{Cl}} = 200 \cdot 0,355 \cdot V_{\text{Na}_2\text{O}_3} \cdot f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \left[ \text{mg} / \text{dm}^3 \right]$$

Az elemek moláris atomtömege  
[g/mol]

<i>Az elem</i>			<i>Az elem</i>		
<i>neve</i>	<i>jele</i>	<i>moláris atomtömeg</i>	<i>neve</i>	<i>jele</i>	<i>moláris atomtömeg</i>
Aktínium	Ac	[227]	Litium	Li	6,939
Alumínium	Al	26,9815	Lutécium	Lu	174,97
Amerícium	Am	[243]	Magnézium	Mg	24,312
Antimon	Sb	121,75	Mangán	Mn	54,9381
Arany	Au	196,967	Mendelévíum	Md	[256]
Argon	Ar	39,948	Molibdén	Mo	95,94
Arzén	As	74,9216	Nátrium	Na	22,9898
Asztácium	At	[210]	Neodímium	Nd	144,24
Bárium	Ba	137,34	Neon	Ne	20,183
Berillium	Be	9,0122	Neptúnium	Np	[237]
Berkélium	Bk	[249]	Nikkel	Ni	58,71
Bizmut	Bi	208,980	Nióbium	Nb	92,906
Bór	B	10,811	Nitrogén	N	14,0067
Bróm	Br	79,909	Nobélium	No	[253]
Cérium	Ce	140,12	Ólom	Pb	207,19
Cézium	Cs	132,905	Ón	Sn	118,69
Cink	zn	65,37	Ozmium	Os	190,2
Cirkónium	Zr	91,22	Oxigén	O	15,9994
Diszpróziium	Dy	162,50	Palládium	Pd	106,4
Einsteinium	Es	[253]	Platina	Pt	195,09
Erbium	Er	167,26	Plutónium	Pu	[242]
Európium	Eu	151,96	Polónium	Po	[210]
Ezüst	Ag	107,870	Prazeodfímium	Pr	140,907
Fermium	Fm	[255]	Prométium	Pm	[145]
Fluor	F	18,9984	Protaktínium	Pa	[231]
Foszfor	p	30,9738	Rádium	Ra	[226]
Francium	Fr	[223]	Radon	Rn	[222]
Gadólínium	Gd	157,25	Rénium	Re	186,2
Gallium	Ga	69,72	Réz	Cu	63,54
Germánium	Ge	72,59	Ródium	Rh	102,905
Hafnium	Hf	178,49	Rubídium	Rb	85,47
Hélium	He	4,0026	Ruténium	Ru	101,07
Hidrogén	H	1,00797	Stroncium	Sr	87,62
Higany	Hg	200,59	Szamárium	Sm	150,35
Holmium	Ho	164,930	Szelén	Se	78,96
Indium	In	114,82	Szén	C	12,01115
Iridium	Ir	192,2	Szilícium	Si	28,086
Itterbium	Yb	173,04	Skandium	Sc	44,956
Ittrium	Y	88,905	Tallium	Tl	204,37
Jód	I	126,9044	Tantál	Ta	180,948
Kadmium	Cd	112,40	Technécium	Tc	[99]
Kalcium	Ca	40,08	Tellúr	Te	127,60
Kalifornium	Cf	[249]	Terbium	Tb	158,924
Kálium	K	39,102	Titán	Ti	47,90
Kén	S	32,064	Tórium	Th	232,038
Kobalt	Co	58,9332	Túlium	Tm	168,934
Klór	Cl	35,453	Uránium	U	238,03
Króm	Cr	51,996	Vanádium	V	50,942
Kripton	Kr	83,80	Vas	Fe	55,847
Kúrium	Cm	[245]	Volfrám	W	183,85
Lantán	La	138,91	Xenon	X	131,30

## TARTALOMJEGYZÉK

	Előszó	3
1.	Laboratóriumi ismeretek	5
1.1.	Laboratóriumi munkarend	5
1.2.	Laboratóriumi eszközök	8
1.2.1.	Üvegeszközök	8
1.2.2.	Porceláneszközök	16
1.2.3.	Fém, fa és műanyag eszközök	21
1.2.4.	Melegítő eszközök	21
1.2.4.	Mérlegek	23
1.3.	Laboratóriumi műveletek	24
1.3.1.	Térfogatmérés	24
1.3.2.	Tömegmérés	25
1.3.2.1.	Táramérleg	27
1.3.2.2.	Analitikai mérleg	28
1.3.3.	Az anyagok szétválasztására gyakrabban alkalmazott fizikai módszerek	33
1.3.3.1.	Dekantálás	34
1.3.3.2.	Centrifugálás	34
1.3.3.3.	Szűrés	34
1.3.3.4.	Oldott anyagok kristályosítása	36
1.3.3.5.	Szárítás	36
1.3.3.6.	Desztillálás	37
1.3.3.7.	Extrahálás	38
1.4.	Oldatkészítés, koncentrációk	38
2.	Minőségi kémiai analízis	40
2.1.	Kationok és anionok kimutatása kémcsőreakciókkal	40
2.1.1.	Kationok kimutatása	40
2.1.1.1.	Kationok 1. osztálya	41
2.1.1.2.	Kationok 2. osztálya	46
2.1.1.3.	Kationok 3. osztálya	50
2.1.1.4.	Kationok 4. osztálya	54
2.1.1.5.	Kationok 5. osztálya	55
2.1.2.	Anionok kimutatása	59
2.1.2.1.	Az anionok 1. osztálya	60
2.1.2.4.	Az anionok 4. osztálya	64
3.	Mennyiségi kémiai analízis	67
3.1.	Térfogatos mennyiségi meghatározások	67
3.1.1.	A titrálási eredmények kiszámítása	70



3.1.2.	Sav-bázis (acidi-alkalimetriás) meghatározáson alapuló titrálási módszerek	71
3.1.2.1.	A pH fogalma	71
3.1.2.2.	A hidrolízis	73
3.1.2.3.	A sav-bázis indikátorok	75
3.1.2.4.	Sav-bázis titrálások titrálási görbéje	78
3.1.2.5.	Az indikátorok kiválasztása	79
3.1.2.6.	Sav-bázis titrálási gyakorlatok	82
3.1.2.6.	Ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat	82
3.1.2.6.1.	koncentrációjának meghatározása	
3.1.2.6.2.	Növényi olajok savszámának, savfokának, szappanszámának meghatározása	85
3.1.3.	Csapadékos titrálási módszerek	87
3.1.3.1.	Szilárd anyagok oldhatósági szorzata	88
3.1.3.2.	Az argentometriás titrálás végpontjelzése	89
3.1.3.3.	Klorid-ionok meghatározása (Mohr szerint)	89
3.1.4.	Komplex vegyületek képződésén alapuló titrálási módszerek	92
3.1.4.1.	A komplexometriás titrálások elvi feltételei	92
3.1.4.2.	A komplexometriás titrálások végpontjelzése	93
3.1.4.3.	Vízkeménység	94
3.1.5.	Redoxi folyamatokon alapuló titrálási módszerek	97
3.1.5.1.	Az oxidációs szám	98
3.1.5.2.	A redoxifolyamatok jellemzése, az rH fogalma	100
3.1.5.3.	Redoxiindikátorok	102
3.1.5.4.	Permanganometriás mérések	103
3.1.5.4.1.	Kalciummeghatározás permanganometriásan	103
3.1.5.5.	Jodometria	105
3.1.5.5.1.	Vízben oldott oxigén meghatározása Winkler szerint	107
3.1.5.5.2.	Hypo-oldat aktív klórtartalmának meghatározása	110
	Tartalomjegyzék	113