

ELTE
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Barczáné dr. Buvári Ágnes

Analitikai kémia



ELTE EÖTVÖS KIADÓ
EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM



Barczáné dr. Buvári Ágnes

Analitikai kémia

környezettan és környezettudomány szakos

hallgatók számára

Írta: **Barczáné dr. Buvári Ágnes**

Változatlan utánnomás

Budapest, 2012

Nyomdai munkák: Cerberus Kft.



Tartalom

| | |
|--|----|
| ELŐSZÓ..... | 7 |
| 1. A KÉMIAI REAKCIÓK TÍPUSAI..... | 9 |
| 1.1. Az oldódás..... | 9 |
| 1.2. Sav-bázis reakciók..... | 11 |
| 1.2.1. A savi ill. bázikus disszociációállandó..... | 12 |
| 1.2.2. Erős savat, ill. erős bázist tartalmazó oldatok pH-jának számítása..... | 13 |
| 1.2.3. Gyenge savat, ill. gyenge bázist tartalmazó oldatok pH-jának számítása..... | 15 |
| 1.2.4. "Hidrolizáló só" tartalmazó oldatok pH-jának számítása..... | 18 |
| 1.2.5. Pufferoldatok pH-jának számítása..... | 19 |
| 1.2.6. A pH változása sav-bázis titrálások során..... | 23 |
| 1.2.7. Többértékű savak disszociációja. Savanyú sók oldatainak pH-ja..... | 26 |
| 1.2.8. Részecskeeloszlás számítása a pH függvényében (speciáció)..... | 27 |
| 1.2.9. Szénsav- (karbonát-) tartalmú rendszerek..... | 30 |
| 1.3. A komplexképződés..... | 32 |
| 1.3.1. A komplexek elnevezése..... | 33 |
| 1.3.2. A stabilitási állandó..... | 34 |
| 1.3.3. Lépcsőzetesen képződő komplexeket tartalmazó oldatok összetételének számítása..... | 37 |
| 1.3.4. Sav-bázis reakciók hatása a komplexképződésre..... | 40 |
| 1.3.5. Párhuzamos komplexképződési egyensúlyok..... | 42 |
| 1.4. Csapadékos reakciók..... | 44 |
| 1.4.1. Az oldhatósági szorzat..... | 45 |
| 1.4.2. Csapadékok oldhatósága, a sajátion-hatás..... | 45 |
| 1.4.3. A csapadékok oldódása sav-bázis reakcióban..... | 48 |
| 1.4.4. A csapadékok oldódása redoxireakcióban..... | 52 |
| 1.4.5. Csapadékok oldása komplexképzéssel..... | 53 |

| | |
|---|--------|
| 1.5. Redoxireakciók vizes közegben..... | 56 |
| 1.5.1. A standard elektródpotenciál..... | 57 |
| 1.5.2. A standard redoxipotenciál..... | 59 |
| 1.5.3 Redoxireakciók egyensúlyi állandója..... | 62 |
| 1.5.4. A pH hatása redoxireakciókra..... | 62 |
| 1.5.5. Csapadékleválás hatása redoxireakciókra..... | 64 |
| 1.5.6. Komplexképződés hatása redoxireakciókra..... | 64 |
| LABORATÓRIUMI PRAKTIKUM..... | 67 |
| 2.1. Laboratóriumi munkaszabályok..... | 67 |
| 2.2. Elővigyázatossági rendszabályok a laboratóriumi munkában és elsősegélynyújtás... | 68 |
| 3. A KÖRNYEZETKÉMIAI SZEMPONTBÓL FONTOSABB | |
| IONOK REAKCIÓINAK RÉSZLETES ÁTTEKINTÉSE..... | 71 |
| 3.1. Általános bevezetés. Az ionreakciók gyakorlati kivitelezése..... | 71 |
| A "biológiai" periódusos rendszer..... | 74 |
| 3.2. Az alkáli- és alkáliföldfémek..... | 75 |
| 3.2.1. A nátriumionok reakciói..... | 76 |
| 3.2.2. A káliumionok reakciói..... | 77 |
| 3.2.3. A magnéziumionok reakciói..... | 77 |
| 3.2.4. A kalciumionok reakciói..... | 78 |
| 3.3. Az átmeneti fémekből képződő ionok reakciói..... | 79 |
| 3.3.1. A króm(III)ionok reakciói..... | 81 |
| 3.3.2. A kromátionok reakciói..... | 82 |
| 3.3.3. A mangán(II)ionok reakciói..... | 83 |
| 3.3.4. A vas(II)ionok reakciói..... | 85 |
| 3.3.5. A vas(III)ionok reakciói..... | 86 |
| 3.3.6. A kobaltionok reakciói..... | 87 |
| 3.3.7. A réz(II)ionok reakciói..... | 88 |
| 3.4. A cinkcsoport és a p-mező elemeiből képződő ionok reakciói..... | 89 |
| 3.4.1. A cinkionok reakciói..... | 91 |
| 3.4.2. A kadmiumionok reakciói..... | 92 |
| 3.4.3. A higany(II)ionok reakciói..... | 93 |
| 3.4.4. Az ólomionok reakciói..... | 94 |

| | |
|--|-----|
| 3.5. Néhány félfémről képződő ion reakciója..... | 96 |
| 3.5.1. Az alumíniumionok reakciói..... | 98 |
| 3.5.2. Az arzenionok reakciói..... | 99 |
| 3.5.3. Az arzenátionok reakciói..... | 101 |
| 3.6. Néhány széntartalmú anion reakciója..... | 102 |
| 3.6.1. A karbonát- és hidrogén-karbonát-ionok reakciói..... | 103 |
| 3.6.2. Az acetátionok reakciói..... | 104 |
| 3.7. A nitrogéncsoport elemeiből képződő fontosabb ionok..... | 105 |
| 3.7.1. Nitrogéntartalmú kationok..... | 105 |
| 3.7.1.1. Az ammóniumionok reakciói..... | 106 |
| 3.7.2. A nitrogéncsoport elemeiből képződő fontosabb anionok reakciói..... | 107 |
| 3.7.2.1 A nitritionok reakciói..... | 108 |
| 3.7.2.2 A nitrátionok reakciói..... | 109 |
| 3.7.2.3 A foszfátionok reakciói..... | 109 |
| 3.8. Az oxigéncsoport elemeiből képződő néhány anion reakciója..... | 112 |
| 3.8.1. A hidrogén-peroxid reakciói..... | 113 |
| 3.8.2. A szulfid (és a polyszulfid) ionok reakciói..... | 114 |
| 3.8.3. A szulfid (és a piroszulfid) ionok reakciói..... | 115 |
| 3.8.4. A szulfátionok reakciói..... | 116 |
| 3.9. Néhány halogéntartalmú (valamint pszeudohalogenid) ion reakciója..... | 117 |
| 3.9.1 A kloridionok reakciói..... | 118 |
| 3.9.2 A bromidionok reakciói..... | 119 |
| 3.9.3 A jodidionok reakciói..... | 120 |
| 3.9.4. A cianidionok reakciói..... | 121 |
| 3.9.5. A hipoklorit ionok reakciói..... | 122 |
| 3.9.6. A jodátionok reakciói..... | 123 |
| A tárgyalt kationok legfontosabb reakcióinak áttekintése..... | 124 |
| A tárgyalt anionok legfontosabb reakcióinak áttekintése..... | 125 |
| 4. MENNYISÉGI ANALÍZIS..... | 126 |
| 4.1. Az analízis kiegészítő lépései..... | 126 |
| 4.1.1. A megfelelő módszer kiválasztása..... | 126 |
| 4.1.2. Mintavétel és mintaelőkészítés..... | 127 |
| 4.1.3. A mérési eredmények megadása..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.4. A mérési hibák forrásai – statisztikus kiértékelés..... | 129 |
| 4.2. Térfogat analízis..... | 131 |
| 4.2.1. Térfogatmérő eszközök, tisztításuk, használatuk..... | 131 |
| 4.2.2. A térfogatmérő eszközök hitelesítése (kalibrálás)..... | 134 |
| 4.2.3. A térfogat meghatározások általános szabályai..... | 136 |
| 4.2.4. A mérőoldatok koncentrációja, készítése és faktorozása..... | 137 |
| 4.2.5. Térfogat mérések (titrálások) eredményszámítása..... | 140 |
| 4.3. Sav-bázis titrálások (acidi-alkalimetria)..... | 143 |
| 4.3.1. Végpontjelzés, indikátorok, kiválasztásuk..... | 143 |
| 4.3.2. 0,1 N sósav mérőoldat készítése és faktorozása..... | 145 |
| 4.3.3. Karbonátmentes 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldat készítése és faktorozása... | 146 |
| 4.3.4. Kénsav meghatározása..... | 147 |
| 4.3.5. Ecetsav meghatározása..... | 148 |
| 4.3.6. Hidroxid és karbonátionok meghatározása egymás mellett..... | 149 |
| 4.3.7. Természetes vizek lúgosságának (karbonátkeménységének) acidimetriás meghatározása..... | 150 |
| 4.3.8. Ammónia desztillációja és meghatározása..... | 151 |
| 4.3.9. Szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározása..... | 152 |
| 4.3.10. Oldatok összes kation (ill. anion) tartalmának meghatározása az ioncsere során képződő hidrogén (ill. hidroxid) ionokon keresztül..... | 153 |
| 4.3.11. Sav-bázis mérések nemvizes oldatokban..... | 154 |
| 4.4. Komplexképződésen alapuló meghatározások..... | 156 |
| 4.4.1. A komplexometria nem-kelatometriás módszerei..... | 156 |
| 4.4.1.1. Cianidion meghatározása (Liebig-Denigés módszer)..... | 156 |
| 4.4.1.2. A higany(II)-ionok meghatározása (Volhard módszer)..... | 157 |
| 4.4.2. Kelatometriás titrálások..... | 158 |
| 4.4.2.1. A fémionkoncentráció változása kelatometriás titrálás során..... | 159 |
| 4.4.2.2. A kelatometriás mérések gyakorlata..... | 160 |
| 4.4.2.3. Réz(II)-ionok kelatometriás meghatározása..... | 161 |
| 4.4.2.4. Ólomionok kelatometriás meghatározása..... | 162 |
| 4.4.2.5. Kalcium- és magnéziumionok meghatározása egymás mellett – vizek keménységének meghatározása..... | 163 |
| 4.5. Csapadékképződésen alapuló térfogat módszerek (argentometria)..... | 164 |
| 4.5.1. Kloridionok meghatározása Mohr szerint..... | 165 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.2. Halogenid- és pszeudohalogenidionok meghatározása Volhard szerint..... | 166 |
| 4.5.3. Adszorpciós indikátorok alkalmazása..... | 167 |
| 4.5.4. Jodidionok meghatározása p-etoxi-krizoidin indikátor jelenlétében..... | 168 |
| 4.6. Redoxi titrálások..... | 169 |
| 4.6.1. A redoxipotenciál változása redoxititrálás során..... | 169 |
| 4.6.2. Redoxititrálások végpontjelzése..... | 171 |
| 4.6.3. Permanganometria..... | 172 |
| 4.6.3.1. A 0,1 N kálium-permanganát mérőoldat faktorozása..... | 173 |
| 4.6.3.2. Vas(II)-ionok permanganometriás meghatározása..... | 173 |
| 4.6.3.3. A vas(III)ionok meghatározása Zimmermann-Reinhardt szerint.... | 174 |
| 4.6.3.4. Bromidionok permanganometriás meghatározása Winkler módszerével | 175 |
| 4.6.3.5. Hidrogén-peroxid (ill. peroxidok) meghatározása..... | 176 |
| 4.6.3.6. Néhány egyéb permanganometriásan megoldható feladat..... | 177 |
| 4.6.4. Kromatometria..... | 177 |
| 4.6.4.1. Talaj szervesszén- ill. humusz-tartalmának meghatározása..... | 178 |
| 4.6.5. Cerimetria..... | 179 |
| 4.6.6. Bromatometria..... | 179 |
| 4.6.6.1. Az aszkorbinsav (C-vitamin) meghatározása..... | 180 |
| 4.6.6.2. A fenol meghatározása Koppeschaar szerint..... | 181 |
| 4.6.7. Oxidációs mérések elemi jóddal..... | 183 |
| 4.6.8. Jodometria..... | 183 |
| 4.6.8.1. A 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat faktorozása..... | 184 |
| 4.6.8.2. Nátrium-hipoklorit aktív klórtartalmának jodometriás meghatározása. | 185 |
| 4.6.8.3. Fenol meghatározása közvetlen jodometriás módszerrel..... | 186 |
| 4.6.8.4. Kromát (ill. dikromát) ionok jodometriás meghatározása..... | 187 |
| 4.6.8.5. A réz(II)-ionok közvetlen jodometriás meghatározása..... | 188 |
| 4.6.8.6. Nitritionok meghatározása permanganátfelesleg jodometriás mérésével | 188 |
| 4.6.8.7. Kis mennyiségű jodid jodometriás meghatározása (Winkler féle sokszorozó módszer)..... | 189 |
| 4.6.8.8. Rodanidionok jodometriás meghatározása Schulek szerint..... | 190 |
| 4.7. A vízanalízis néhány fontosabb vizsgálati eljárása..... | 191 |
| 4.7.1. Vizek "keménysége" és "lúgossága" | 191 |
| 4.7.2. A víz szabad és kötött szénsvartartalmának meghatározása..... | 193 |
| 4.7.3. Vizek össziontartalmának meghatározása..... | 194 |

| | |
|---|------------|
| 4.7.4. Vizek “oxigénfogyasztásának” oxidimetriás meghatározása..... | 194 |
| 4.7.5. A vízben oldott oxigén jodometriás meghatározása Winkler L. szerint..... | 195 |
| 5. MŰSZERES MÓDSZEREK..... | 197 |
| 5.1. Elektrokémiai módszerek..... | 197 |
| 5.1.1. Potenciometria..... | 197 |
| 5.1.1.1. Direkt potenciometriás mérések: pH mérés kombinált üvegelektóddal | 199 |
| 5.1.1.2. Sósav meghatározása potenciometriás végpontjelzéssel..... | 202 |
| 5.1.1.3. KI és KCl egymás melletti meghatározása argentometriásan, potenciometriás végpontjelzéssel..... | 202 |
| 5.1.2. Koduktometria alkalmazása..... | 204 |
| 5.1.2.1. Sósav meghatározása konduktometriás végpontjelzéssel..... | 204 |
| 5.1.3. Voltammetriás módszerek..... | 205 |
| 5.2. Az anyag és az elektromágneses sugárzások kölcsönhatásain alapuló módszerek.. | 207 |
| 5.2.1 A röntgensugárzás analitikai alkalmazása..... | 209 |
| 5.2.2. Az ultraibolya–látható tartomány alkalmazási lehetőségei..... | 210 |
| 5.2.2.1. Lángfotometria..... | 210 |
| 5.2.2.2. Optikai emissziós spektroszkópia (OES)..... | 211 |
| 5.2.2.3. Atomabszorpciós spektroszkópia..... | 212 |
| 5.2.3. Abszorpciós spektrofotometria..... | 213 |
| 5.2.3.1. Vas(II)ionok spektrofotometriás meghatározása..... | 215 |
| 5.2.3.2. Foszfortartalom spektrofotometriás meghatározása..... | 216 |
| 5.2.3.3. Mangánionok spektrofotometriás meghatározása..... | 218 |
| 5.2.3.4. Fémionok, ill. anionok (és természetes minták) színössze- hasonlításán alapuló félkvantitatív meghatározása iontesztekkel.... | 219 |
| 5.2.4. Infravörös spektroszkópia..... | 219 |
| 5.3. Analitikai elválasztástechnikák..... | 220 |
| 5.3.1. Kromatográfiai módszerek..... | 221 |
| 5.3.1.1. Papír- és vékonyréteg-kromatográfia..... | 223 |
| 5.3.1.2. Gázkromatográfia..... | 225 |
| 5.3.1.3. Folyadékkromatográfia..... | 227 |

ELŐSZÓ

A laikus közvélemény hajlamos minden környezeti ártalom elsődleges forrásának a kémiát tekinteni, pedig az életet jellemző biológiai-biokémiai folyamatok kiindulási anyagai és végtermékei kémiai anyagok. A természet alakulásának, az élettelen és élő rendszerek normális működésének alapvető részét képezik a kémiai folyamatok, akár a kőzetek mállására, akár a növények tápanyagfelvételére és az elhalt élő szervezetek lebomlására gondolunk. Ugyanakkor a természetben a károk helyrehozásában ugyanúgy döntő fontosságú a kémia szerepe, mint ahogy azok okozója is lehet.

Nem érthetünk egyet a szélsőséges környezetvédőkkel, akik pl. mindenütt tiltakoznak az energiatermelésnek az adott helyen éppen tervezett módozata ellen, de elfelejtik, hogy az energiafelhasználásra maguk is igényt tartanak, és ha következetesek lennének, az ősemberi életmódhoz kellene visszatérni (ami az adott népességszám mellett szintén lehetetlen).

A környezettan szakos tanárok feladata éppen az lesz, hogy kialakítsák az egészséges közgondolkodást, ami egész környezetünket – beleértve az embereket is – egységes rendszerként kezeli, amelyben minden mindennel összefügg, de normális körülmények között egyensúlyban van. Ha ebbe az egyensúlyba beavatkozunk, ha valami megváltozik, a következmények egész sorával kell számolnunk.

Ha ilyen szemlélet élne a kémikusokban, mezőgazdasági, energiaipari stb. szakemberekben, akkor nem lenne szükség környezettanra – de ilyen egyelőre nincs, a jövőben kell kialakítani. Erre olyan szakemberek lesznek képesek, akiknek minden tudományterületről van fogalmuk, és látják a köztük levő kapcsolódási pontokat. Mindenek előtt meg kell ismerni a folyamatokat, a köztük levő egyensúlyokat, hogy a következő lépésként fel tudjuk mérni: ha valahol beavatkozunk, valamit megváltoztatunk, az milyen további változásokat idéz elő. Ez feltétele annak is, hogy olyan technológiákat tudjunk kidolgozni, amelyek a lehető legkisebb terhelést jelentik nem csak a közvetlenül belátható, hanem a távolabbi következményeket tekintve is.

Ehhez tehát először meg kell ismerni a környezet állapotát, és követni kell tudni annak változásait. Az állapot jellemzésének pedig egyik tényezője a kémiai összetétel és annak változása. Ennek megismeréséhez, a zavaró hatások, az esetleges szennyező anyagok megjelenésének, eloszlásának követéséhez szükséges az *analitikai kémia*.

Az analízis logikailag első lépése a *minőségi* elemzés, majd ennek alapján a *mennyiségi* összetétel meghatározása. Mindezekhez, és a megfelelő következtetések levonásához azonban szükséges annak az ismerete, hogy a különböző komponensek milyen további reakciókban vehetnek részt, milyen egyensúlyok lehetségesek közöttük. Ezek alapján lehet és kell számítani az összefüggéseket és a változásokat. Az *egyensúlyi szemlélet* – a kinetika mellett – a környezeti kémia egyik legfontosabb eleme.

*

Az előbbieken vázolt cél elérése érdekében a további felépítés:

- a kémiai reakciók típusai, ezek elméleti alapjai, és
számszerű leírásuk módja (számítások)
- a fontosabb elemek (ill. ionjaik) tulajdonságainak, reakcióinak áttekintése
(kvalitatív analízis)
- a mennyiségi elemzés klasszikus kémiai módszerei, és
a műszeres eljárások.

*

Részletesebb irodalom:

Papp Sándor – Rolf Kümmel: Környezeti kémia (Tankönyvkiadó, 1992)

Mészáros Ernő: A környezettudomány alapjai (Akadémiai Kiadó, 2002)

Kerényi Attila: Európa természet- és környezetvédelme (Nemzeti Tankönyvkiadó, 2003)

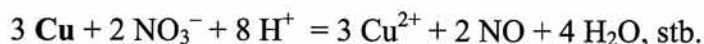
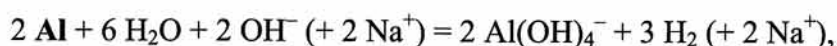
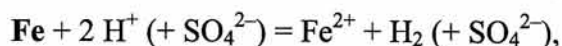
Környezeti analitika (szerk.: Kőmives József, Műegyetemi Kiadó, 2000)

1. A KÉMIAI REAKCIÓK TÍPUSAI

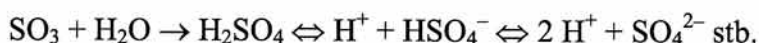
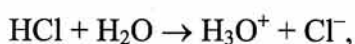
1.1. Az oldódás

Reakcióink jelentős része oldatfázisban zajlik le.

Az ún. "kémiai" oldódás általában redoxireakciót jelent, pl.:



Ezek a folyamatok irreverzibilisek, hasonlóan azokhoz a "fizikai" oldódási mechanizmusokhoz, melyek elsődleges kötőerőket is érintenek. Ilyen típusú oldás eredményeként ionos disszociáció (is) lejátszódik, pl.:



A *szolvatáció* valamennyi oldódási folyamat kísérő jelensége, ionos kötésű vegyületek oldódása során elsődleges szerepű a folyamatban. A vizes oldatokban bekövetkező hidratáció az ion-dipólus kölcsönhatású, másodlagos kötőerők által kialakult kötéstípus. Legtöbb esetben nem beszélhetünk sztöchiometriáról, de a vízmolekulák sokszor egyfogú ligandumként *akvakomplexe*t hoznak létre. Számos esetben néhány vízmolekula olyan határozottan kapcsolódik, hogy a kristályosodás során kristályvízként beépül a szilárd fázisba is. (A különböző módon beépült vízmolekulák közötti különbségeket a vegyület termikus viselkedése alapján lehet megkülönböztetni.)

A vízben való oldódás egyik gyakori oka, hogy az oldott anyag és a vízmolekulák között *hidrogénhidás kapcsolat* alakul ki. [Hidrogénkötés elsősorban a nagy elektronegativitású atomokat (F, O, N) tartalmazó vegyületek között alakulhat ki. Ez a magyarázata pl. annak, hogy az alapállapotban is H-hidakat tartalmazó hidrogén-fluorid – ellentétben a hidrogén-kloriddal – vízzel korlátlanul elegyíthető, és nem viselkedik erős savként. Az ammónia számos szerves és szervetlen származékának nagyfokú vízdékonysága ugyanígy értelmezhető, pl. az etil-amin stb. korlátlanul elegyedik vízzel. Ugyanez előfordul más típusú, nitrogéntartalmú szerves vegyületeknél is: pl. a piridin is korlátlanul elegyíthető vízzel. Számos oxigéntartalmú szerves vegyület jó oldódása is közismert: alkoholok, aldehidek, ketonok, savak stb., ahol ugyancsak sok esetben (metil- és etil-alkohol, acetaldehid, aceton, ecet- és propionsav stb.) találkozunk a vízzel

való korlátlan elegyedéssel. A tipikusan kovalens polioxiszármazékok, a cukrok vízoldhatósága közmondásos.]

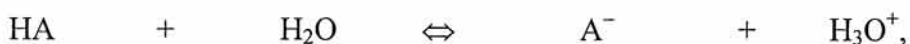
A *diszperziós hatásnak* nevezett oldódási mechanizmus víznél nem, csak olyan oldószereknél lép fel, melyekben az oldószermolekulák közötti kölcsönhatás minimális, így a középük hatoló (“oldódó”) molekuláknak nem kell jelentős ellenállást leküzdeni. Az esetek többségében jelentős kölcsönhatás nem alakul ki az oldott anyag és az oldószer molekulái között, így az oldódás szempontjából az oldódó anyag kötésviszonyai a döntőek. (Ez a típusú oldódás a párolgáshoz hasonlítható: a molekulárcsból kilépő véges kovalens molekulákat az ugyancsak véges kovalens molekulákból álló, apoláros oldószer eloszlatja, diszpergálja, s így további molekulák léphetnek az oldatfázisba.)

Lyukmechanizmus. Az előbbi esetekben a vizet, mint oldószert azért kellett kiemelnünk, mert viszonylag stabilis hidrogénhidás alapszerkezettel rendelkeznek. Minden folyadéknál érvényes azonban az, hogy térfogatuknak kb. 3%-ában “lyukakat” (molekuláris méretű hibákat) tartalmaznak. Ha az adott, elpárolgó vagy eredetileg is gázhalmazállapotú anyag molekulái ezeket a helyeket foglalják el, ugyancsak oldatról beszélhetünk, s az oldódás folyamata a diszperziós mechanizmushoz hasonlítható. (Megkülönbözteti azonban attól az, hogy az ilyen típusú oldatok mindig nagyon hígak, s az oldott anyag egyszerű melegítéssel a rendszerből kiűzhető.)

1.2. Sav-bázis reakciók

A sav-bázis reakciók leírására legjobban használható Brønsted-Lowry-elmélet alap gondolata az, hogy a savas vagy bázikus jelleg csak kölcsönhatásban mutatkozik meg, és lényege a proton átadás-átvétel. Egy adott reakció során a protondonort tekintjük savnak, míg a protonakceptor a bázis. Az alapfelfogásból következik, hogy a reakció során mindig új sav és új bázis keletkezik:

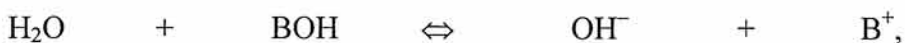
protondonor (1) + protonakceptor (2) \Leftrightarrow protonakceptor (1) + protondonor (2),



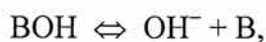
(egyszerűsítve



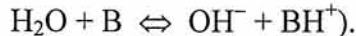
vagy “bázis”:



egyszerűsítve



(ill.



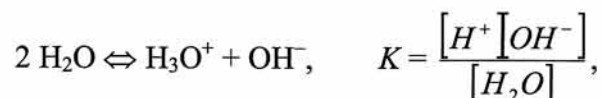
Az összetartozó sav-bázis párt ($\text{HA} \leftrightarrow \text{A}^-$, ill. $\text{B} \leftrightarrow \text{BH}^+$) konjugált (korrespondáló) sav-bázis párnak nevezzük.

A savak és bázisok erőssége azt jelenti, hogy az adott sav a vízzel való reakció során milyen mértékben növeli meg a víz hidrogénion- (oxóniumion-) koncentrációját, ill. a bázis (akár a vízzel való kölcsönhatás révén: pl. ammónia és származékai) milyen mértékben küld az oldatba hidroxidionokat. Ez a folyamat a fent jelzett reakciók egyensúlyi állandójával jellemezhető. Ha a reakció gyakorlatilag teljesen végbemegy a jobboldal irányába, erős, ha csak részlegesen (egyensúlyra vezető folyamat), akkor gyenge vagy középerős savról ill. bázisról beszélünk.

A felfogásból következik, hogy egy adott oldószerben a létező legerősebb sav és bázis az oldószer öndisszociációjából következő sav-bázis pár lehet, víz esetén:



az oxónium- és a hidroxidion. Vizes oldatok esetén tehát alapvető összefüggést jelent a víz öndisszociációjából levezetett érték,



(és mivel híg vizes oldatban $[\text{H}_2\text{O}]$ gyakorlatilag konstans)

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

a víz ionszorzata, melynek konkrét értéke 25 °C-on: 10^{-14} . (Fontos, hogy az ilyen és hasonló egyensúlyi állandó jellegű kifejezésekben $[\]$ mindig az adott részecskefajta mol dm^{-3} -ben kifejezett egyensúlyi koncentrációját jelenti.)

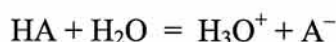
Ez az érték az alapja a 14 egységre beosztott pH-skálának, mely definíciószerűen a 25 °C-os oldat hidrogénion-aktivitásának negatív logaritmusá. (Közelítésként a híg, szobahőmérsékletű oldatok hidrogénion-koncentrációjának negatív logaritmusát is pH-ként szokás említeni.)

A víz ionszorzata alapján (25 °C-on):

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

1.2.1. A savi ill. bázikus disszociációállandó

Az általános savi disszociációs folyamatra:



alkalmazható a tömeghatás törvénye:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Mivel azonban híg vizes oldatokban a víz koncentrációja konstansnak tekinthető, és a H_3O^+ szimbólum csupán azt jelzi, hogy a proton hidratálva van, egy *sav disszociációállandóját* egyszerűsítve a következőképpen jellemezzük:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Teljesen hasonló gondolatmenettel definiálhatjuk a *bázikus disszociációállandót*:

$$K_B = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}, \quad \text{ill.} \quad K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

Egy konjugált sav-bázis pár A^- komponensének (a gyenge sav anionjának) bázikus tulajdonsága az



egyensúlyon keresztül nyilvánul meg, melyre – az előzőekkel megegyezően – érvényes, hogy

$$K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Az ilyen típusú folyamatokat – minthogy vízzel való reakció – szokás hidrolízisnek, a megfelelő állandót hidrolízisállandónak is nevezni.

Egyszerűen belátható, hogy egy sav-bázis párra jellemző savi és bázikus disszociációállandó szorzata a víz ionszorzatával egyezik meg, mert ebben az esetben

$$K_A \cdot K_B = \frac{[H^+] \cdot [A^-] \cdot [HA] \cdot [OH^-]}{[HA] \cdot [A^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w.$$

Ebből következik, ha ismerjük a konjugált sav-bázis pár (pl. ecetsav – acetátion, vagy ammóniumion – ammónia) egyik összetevőjének disszociációállandóját, K_w ismeretében a másik komponens állandója egyszerűen kiszámítható.

Néhány sav és bázis disszociációállandóját az 1.2.1. táblázat tartalmazza.

1.2.1. táblázat. Néhány sav és bázis disszociációállandója szobahőmérsékleten.

| Savak | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Név | K_1 | K_2 | K_3 |
| foszforsav | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-13}$ |
| hangyasav | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | | |
| ecetsav | $1,85 \cdot 10^{-5}$ | | |
| monoklór-ecetsav | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | | |
| bórsav | $7 \cdot 10^{-10}$ | | |
| szénsav | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | $5,7 \cdot 10^{-11}$ | |
| kénhidrogén | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-13}$ | |
| hidrogén-cianid | $7,2 \cdot 10^{-10}$ | | |
| Bázisok | | | |
| NH_3 (NH_4OH) | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | | |
| n-butyl-amin | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | | |

1.2.2. Erős savat, ill. erős bázist tartalmazó oldatok pH-jának számítása

Ezekre az esetekre az jellemző, hogy megfelelő hígítás mellett a disszociációállandót végtelen nagyra tekinthetjük, azaz a disszociáció teljes. Ebből következik, hogy savak esetén:

$$c_{HA} = [H^+] = [A^-],$$

míg (erős) bázisoknál:

$$c_{BOH} = [B^+] = [OH^-]$$

[ahol c_{HA} az adott sav, ill. c_{BOH} az adott bázis teljes (kiindulási, kezdeti, analitikai) koncentrációját jelöli]. Az egyszerűsített pH-definícióból következik, hogy

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}}, \quad \text{ill. } [\text{OH}^-] = c_{\text{BOH}},$$

azaz a pH egyenlő az erős sav koncentrációjának negatív logaritmusával, ill. bázisok esetén a pOH az erős bázis koncentrációjának negatív logaritmusával egyenlő.

Megjegyzés: erős savak vagy bázisok igen híg oldataiban ($c < 10^{-5} \text{ M}$) már figyelembe kell venni a víz disszociációjából képződött ionok jelenlétét is.

Az elektroneutralitás elve alapján az oldatban a + töltésű ionok koncentrációja azonos a – töltésű ionok koncentrációjával, így (savak esetén)

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-],$$

ami a

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-], \quad \text{és a} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

összefüggéseket felhasználva:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

végül is egy másodfokú egyenlethez vezet.

A másodfokú egyenlet megoldása azt bizonyítja, hogy egy *savoldat* pH-ja 7-nél nagyobb soha nem lehet. (Hasonlóan bizonyítható, hogy egy *bázis* vizes oldatának pH-ja mindig nagyobb 7-nél.)

1.2.2.1. 250 cm³ oldatban 2 g nátrium-hidroxid van feloldva. Mennyi az oldat pH-ja?
($M_{\text{NaOH}}=40,00$)

Megoldás:

A nátrium-hidroxid erős bázis, gyakorlatilag teljesen disszociál.

Ha oldatunk

250 cm³-ében 2 g NaOH van,
akkor 1000 " 8 g lenne,

tehát az oldat koncentrációja:

$$\frac{8}{40,00} = 0,200 \text{ M}, \quad \text{így} \quad [\text{OH}^-] = 2,00 \cdot 10^{-1},$$

azaz $\text{pOH} = -\lg(2,00 \cdot 10^{-1}) = 0,70$, $\text{pH} = 14 - 0,70 = 13,30$.

1.2.2.2. Hány %-os (g/100 cm³) az a sósavoldat, melynek pH-ja = 1,06? (A HCl moláris tömege: 36,46.)

Megoldás:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1,06} = 8,71 \cdot 10^{-2}; \quad c_{\text{HCl}} = 8,71 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

$$1000 \text{ cm}^3\text{-ben} \quad 8,71 \cdot 10^{-2} \cdot 36,46 = 3,18 \text{ g,}$$

$$100 \text{ " } \quad 0,318 \text{ g HCl van.}$$

A sósavoldat tehát 0,318 %-os.

1.2.2.3. 10 cm^3 $0,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ töménységű sósavat 25 cm^3 $0,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxiddal elegyítünk. Mennyi lesz a keletkező oldat pH-értéke? (Híg oldatok elegyítése során a térfogatváltozás elhanyagolható.)

Megoldás:

A $0,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ töménységű sósav (az 1.2.2.2.-ben alkalmazott, fordított irányú számolás alapján) $0,137 \text{ M}$, a $0,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ töménységű nátrium-hidroxid pedig $0,125 \text{ M}$. Az összeöntés után az oldat végtérfogata: $10 + 25 = 35 \text{ cm}^3$.

Elegyítés előtt 10 cm^3 $0,137 \text{ M HCl}$ és 25 cm^3 $0,125 \text{ M NaOH}$ van, melyek az összeöntés során reagálnak egymással. Az elegyítés után az oldat pH-ját a feleslegben maradt komponens szabja meg (hiszen a keletkező nátrium-klorid a vizes oldat pH-ját nem befolyásolja).

A 10 cm^3 $0,137 \text{ M}$ sósavval egyenértékű $0,125 \text{ M NaOH}$ -oldat mennyisége:

$$10 \cdot 0,137 = 0,125 \cdot x, \quad x = \frac{10 \cdot 0,137}{0,125} = 10,96 \text{ cm}^3,$$

így az elegyítés után marad $25 - 10,96 = 14,04 \text{ cm}^3$ $0,125 \text{ M NaOH}$, 35 cm^3 térfogatban.

A végső koncentrációja:

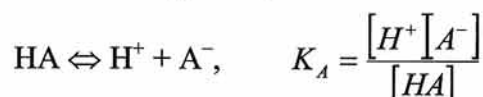
$$\frac{14,04 \cdot 0,125}{35} = 5,01 \cdot 10^{-2} = [\text{OH}^-],$$

amelyből

$$\text{pOH} = -\lg(5,01 \cdot 10^{-2}) = 1,3 \quad \text{pH} = 14 - 1,3 = 12,70.$$

1.2.3. Gyenge savat, ill. gyenge bázist tartalmazó oldatok pH-jának számítása

Egy (gyenge) sav disszociációs egyensúlyát



általánosan tekintve, az összefüggésben szereplő egyensúlyi koncentrációkat a következőképpen fejezhetjük ki:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] \neq c_{\text{HA}}, \quad c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = c_{\text{HA}} - [\text{A}^-] (= c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]).$$

Ezeket az értékeket visszahelyettesítve másodfokú egyenlethez jutunk:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}, \quad [\text{H}^+]^2 + K_A \cdot [\text{H}^+] - K_A \cdot c_{\text{HA}} = 0.$$

A másodfokú egyenlet megoldásának lehetőségeit (a négyzetgyökös kifejezés alapján) a K_A^2 és a $K_A \cdot c_{\text{HA}}$ viszonya szabja meg. Ha e két érték összemérhető, a másodfokú egyenletet kell megoldani, míg ha igaz a

$$K_A^2 \ll K_A \cdot c_{HA}, \quad \text{azaz} \quad K_A \cdot 100 \leq c_{HA}$$

egyenlőtlenség, számításunkat sokban egyszerűsíthetjük. Ebben az esetben a disszociáció olyan kis mértékű, hogy gyakorlati szempontból a disszociálatlan sav egyensúlyi koncentrációját egyenlőnek vehetjük kiindulási koncentrációjával:

$$[HA] \approx c_{HA}, \quad \text{így} \quad K_A = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}}$$

azaz pH-számolásunk egyszerű gyökvonássá egyszerűsödik.

Hasonló módon bizonyítható, hogy gyenge bázisok vizes oldataiban a pOH teljesen hasonlóan számítható, és ha fennáll a

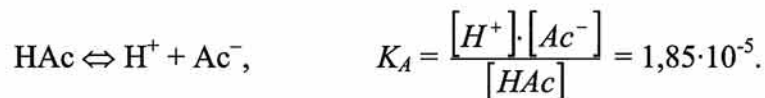
$$c_B \geq 10^2 \cdot K_B$$

feltétel, itt is az egyszerűsített módon számolhatunk:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot c_B}$$

1.2.3.1. Számítsuk ki a 0,1 és 0,001 M ecetsavoldatok pH-ját a) elhanyagolás nélkül: az ecetsav bemért, analitikai koncentrációját a disszociált résszel kisebbitve, és b) elhanyagolással: figyelmen kívül hagyva, hogy a disszociálatlan sav egyensúlyi koncentrációja a teljes (analitikai, c_{HAc}) koncentrációhoz képest csökken.

Megoldás:



A disszociáció egyenlete jelzi, hogy

$$[H^+] = [Ac^-], \quad \text{ezért} \quad K_A = \frac{[H^+]^2}{[HAc]}$$

a) Figyelembe véve, hogy

$$c_{HAc} = [HAc] + [Ac^-] = [HAc] + [H^+], \quad [HAc] = c_{HAc} - [H^+],$$

$$\text{így} \quad K_A = \frac{[H^+]^2}{c_{HAc} - [H^+]} \quad \text{és}$$

$$[H^+]^2 + K_A[H^+] - K_A \cdot c_{HAc} = 0,$$

a 0,1 M oldatra

$$[H^+]^2 + 1,85 \cdot 10^{-5}[H^+] - 1,85 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$[H^+] = 1,35 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pH} = 2,87;$$

a 0,001 M oldatra

$$[H^+]^2 + 1,85 \cdot 10^{-5}[H^+] - 1,85 \cdot 10^{-8} = 0,$$

$$[H^+] = 1,27 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 3,90.$$

b) Feltéve, hogy $[HAc] \approx c_{HAc}$,

a 0,1 M oldatra:

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0,1}, \quad [H^+] = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-6}} = 1,36 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pH} = 2,87;$$

a 0,001 M oldatra:

$$[H^+] = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 3,87.$$

Látható, hogy a töményebb oldatra a kétféle megoldás gyakorlatilag azonos eredményt ad, míg a 0,001 M esetén (annak ellenére, hogy még ez is közel van az említett határértékhez) már észrevehető a különbség.

1.2.3.2. Hány m/v %-os az az ammóniaoldat, melynek pH-ja 11,5? (Mt=17,03; $K_B=1,8 \cdot 10^{-5}$)

Megoldás:

$$\text{pOH} = 14 - 11,5 = 2,5; \quad [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-3}.$$

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_B} = \frac{10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-1}.$$

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] = 5,55 \cdot 10^{-1} + 3 \cdot 10^{-3} = 5,58 \cdot 10^{-1}.$$

$$1000 \text{ cm}^3\text{-ben} \quad 0,558 \cdot 17,03 \text{ g,}$$

$$100 \text{ cm}^3\text{-ben} \quad 0,95 \text{ g} \quad (0,95\%).$$

*

Nagyon gyenge savak (és bázisok), ill. nagyon híg oldatok esetében ugyancsak számottevővé válhat a víz disszociációjából származó H^+ (vagy OH^-) ionok koncentrációja. Pl.:

1.2.3.3. Mennyi a 10^{-5} M bórsavoldat pH-ja? ($K_A = 7 \cdot 10^{-10}$)

Megoldás:

Az 1.2.3.1. feladat a) megoldásához hasonlóan:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-7 \cdot 10^{-10} + \sqrt{4,9 \cdot 10^{-19} + 4 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-7 \cdot 10^{-10} + \sqrt{2,800049 \cdot 10^{-14}}}{2} = \\ &= \frac{-7 \cdot 10^{-10} + 1,6733 \cdot 10^{-7}}{2} = 8,33 \cdot 10^{-8}; \quad \text{pH} = 7,08, \end{aligned}$$

egy savnál lehetetlen ($\text{pH} > 7$) értéket kapunk. Nyilvánvalóan figyelembe kell venni a víz disszociációját is, így az összefüggések:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}}, \quad \Rightarrow \quad [\text{A}^-] = \frac{K_A \cdot c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]},$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}^]}.$$

Mivel az oldatban az ionok töltésének összege 0 (elektroneutralitás elve):

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] = \frac{K_A \cdot c_{HA}}{[H^+]} + \frac{K_W}{[H^+]},$$

azaz

$$[H^+]^2 = K_A \cdot c_{HA} + K_W, \quad [H^+] = \sqrt{7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-5} + 10^{-14}} = 1,30 \cdot 10^{-7}, \quad \text{pH} = 6,89.$$

1.2.4. "Hidrolizáló" sók" tartalmazó oldatok pH-jának számítása

A vízben oldott sók (néhány komplex kivételével) tökéletesen disszociálnak, és a vizes oldat pH-ját a keletkezett ionok sav-bázis tulajdonságai szabják meg.

Az alkáli- és alkáliföldfémionok igen gyenge savak, az oldat pH-ját (~7) nem befolyásolják. Hasonlóan gyenge bázisok az erős savak anionjai (klorid, perklorát, nitrát stb.).

Ezekkel szemben pl. az ammóniumion vízzel reagálva:



savas (pH<7) kémhatást eredményez, míg pl. a tercier foszfátion vizes oldata:



határozottan bázikus (pH>7) lesz.

Mint ahogy ezekben a reakciókban a víz központi szerepet játszik, szokás a folyamatot "hidrolízisként" említeni, holott tökéletesen beilleszthető az általános sav-bázis szemléletbe. Pl. a (vizes oldatban teljes mértékben ionjaira disszociáló) nátrium-acetát lúgos kémhatását magyarázó reakció egyenlete és a megfelelő egyensúlyi állandó a következő:



Könnyen kimutatható (l. 1.2.1.), hogy minden konjugált sav-bázis párra (gyenge sav és anionja ill. gyenge bázis és protonált formája) érvényes a

$$K_A \cdot K_B = K_W (= 10^{-14})$$

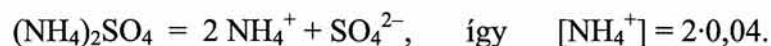
összefüggés, így a "hidrolízis" egyensúlyi állandója a megfelelő sav ill. bázis disszociációs állandójából kiszámítható.

A további feltételezések és számítások mindenben megegyeznek az előző pontban tárgyaltakkal.

1.2.4.1. Mennyi a 0,04 M (NH₄)₂SO₄ oldat pH-ja?

Megoldás:

Az ammónium-szulfát vizes oldatban tökéletesen disszociál:



Az oldat pH-ját a következő folyamat szabja meg:

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3,$$

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_W}{K_B} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Míthogy esetünkben $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$,

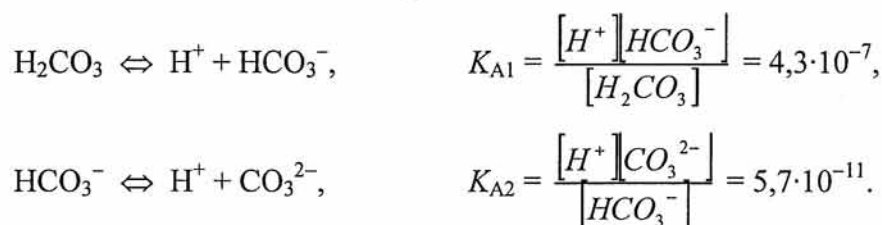
$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{8 \cdot 10^{-2}} (= 5,56 \cdot 10^{-10}) \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = 6,67 \cdot 10^{-6}, \quad \text{pH} = 5,18.$$

1.2.4.2. Mennyi az 1 %-os nátrium-karbonát-oldat pH-ja?

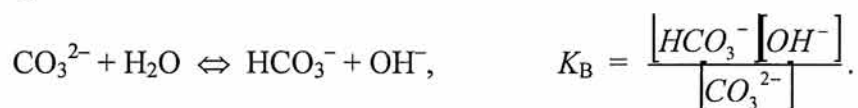
Megoldás:

A nátrium-karbonát moláris tömege 106,0; az 1%-os oldat tehát $9,43 \cdot 10^{-2}$ M.

A karbonátok a szénsav sói. A szénsav két lépésben disszociál:



A karbonátióon meglehetősen erős bázis:



A reakcióegyenlet elárulja, hogy a K_B számításához a szénsav második savi disszociációs állandójára (K_{A2}) van szükség, hiszen ez jellemzi a $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ sav-bázis párt, így

$$K_B = \frac{K_W}{K_{A2}} = \frac{10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-11}} = 1,75 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{9,43 \cdot 10^{-2}}.$$

$$[\text{OH}^-] = 4,06 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pOH} = 2,39, \quad \text{pH} = 11,61.$$

(Számításunk során elhanyagoltuk, hogy a képződött hidrogén-karbonát bázisként is képes reagálni:



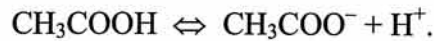
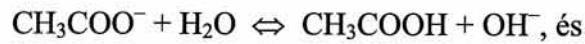
Ennek figyelembevétele azonban feladatunkat egyszerű módon megoldhatatlanná tenné – míthogy azonban K_{A1} és a belőle számítható K_{B2} is kis értékű, számításunk végeredménye jó közelítésként elfogadható.)

1.2.5. Pufferoldatok pH-jának számítása

A pufferoldatok (tompítóoldatok) mindig konjugált sav-bázis párból állnak össze: tartalmaznak egy “hidrolizáló” sót és az annak megfelelő gyenge savat (vagy bázist). A

pufferoldatok tehát *két*, egymással kölcsönhatásban és egyensúlyban lévő sav-bázis rendszerből épülnek fel, ennek megfelelően képesek a pH-változást okozó külső hatásokat tompítani.

Vegyük példaképpen az acetátiót – ecetsav pufferrendszert, ahol a két párhuzamos egyensúly:

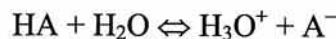


Ha erős savat adnánk az oldathoz, az reagálna az acetátiókkal (ecetsav képződése közben), így a pH kismértékben tolna csupán el a savas tartomány felé. A fordított esetben az erős bázis az ecetsavval reagálva acetáttá alakulna át, és a pH komoly emelkedése ismét kiküszöbölődne.

Mivel az anionbázis a megfelelő só (nátrium- vagy kálium-acetát) tökéletes disszociációjából származik (és mellette elhanyagolható a sav disszociációja során oldatba kerülő acetátiók koncentrációja), a koncentrációk között semmiféle összefüggést nem találunk:

$$c_{\text{HA}} \neq [\text{H}^+] \neq [\text{A}^-],$$

Ezzel szemben számításaink során, mivel a



egyensúlyt a rendszerbe vitt $[\text{A}^-]$ teljesen a baloldal irányába tolja, élhetünk a

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}]$$

egyszerűsítéssel.

Következik továbbá, hogy a báziskoncentrációt hasonló egyszerűsítéssel jellemezhetjük:

$$c_{\text{MA}} = c_{\text{A}^-} = [\text{A}^-].$$

Ha ezeket az értékeket az adott gyenge sav disszociációját leíró összefüggésbe helyettesítjük:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c_{\text{MA}} \cdot [\text{H}^+]}{c_{\text{HA}}},$$

és a hidrogénion-koncentrációt egyszerűen számolhatjuk (a példaként vett nátrium-acetát – ecetsav pufferrendszer esetén):

$$[\text{H}^+] = K_A \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_A \cdot \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}.$$

Azonos megfontolások alapján teljesen analóg módon számíthatjuk pl. egy ammóniumion – ammónia (ammónia – ammónium-klorid) pufferoldat hidroxidion-koncentrációját:

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_B \cdot \frac{c_B}{c_{\text{BH}^+}}.$$

1.2.5.1. Mennyi a pH-értéke annak az oldatnak, mely 20 cm^3 $0,1 \text{ M}$ ecetsav és 40 cm^3 $0,02 \text{ M}$ nátrium-hidroxid összeöntésével készült?

Megoldás:

Az adott koncentrációk figyelembevételével számíthatjuk, hogy 40 cm^3 $0,02 \text{ M}$ nátrium-hidroxid hány (x) cm^3 $0,1 \text{ M}$ ecetsavat képes nátrium-acetáttá alakítani:

$$40 \cdot 0,02 = 0,1 \cdot x \quad \rightarrow \quad x = 8 \text{ cm}^3,$$

tehát a 60 cm^3 ösztérfogatban:

$20 - 8 = 12 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ M}$ ecetsavnak megfelelő mennyiségű ecetsav maradt főlöslegben, és kialakulhatott egy ecetsav – acetát puffer. A hígulást is figyelembevéve a koncentrációk:

$$[\text{Ac}^-] = \frac{40 \cdot 0,02}{60} = \frac{8 \cdot 0,1}{60}, \quad [\text{HAc}] = \frac{12 \cdot 0,1}{60}.$$

Így

$$[\text{H}^+] = K_A \cdot \frac{\frac{12 \cdot 0,1}{60}}{\frac{8 \cdot 0,1}{60}} = 2,775 \cdot 10^{-5}, \quad \text{pH} = 4,56.$$

1.2.5.2. Mennyit változik az előző pufferoldat pH-ja, ha további 5 cm^3 $0,02 \text{ M}$ nátrium-hidroxidot öntünk hozzá?

Megoldás:

Az előzőekben kiszámítottuk, hogy a 60 cm^3 térfogatú elegy acetátion-koncentrációja $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, míg az ecetsavkoncentráció: $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Az 5 cm^3 $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ NaOH reagál az ecetsavval (így annak koncentrációja csökken), ennek megfelelően az acetátionok koncentrációja növekszik (közben viszont az ösztérfogat is nő 60 cm^3 -ről 65 cm^3 -re). Az elegyítés utáni koncentrációk tehát:

$$[\text{HAc}] = \frac{60 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}{65} = 1,69 \cdot 10^{-2}, \text{ és}$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{60 \cdot 1,33 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}{65} = 1,38 \cdot 10^{-2}.$$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 1,69 \cdot 10^{-2}}{1,38 \cdot 10^{-2}} = 2,27 \cdot 10^{-5}, \quad \text{pH} = 4,64.$$

Látható, hogy a pH alig változott ($\Delta\text{pH} = 0,08$), míg ha az adott 5 cm^3 $0,02 \text{ M}$ NaOH-ot 60 cm^3 vízhez adtuk volna, az oldat kémhatása lúgossá válna:

$$[\text{OH}^-] = \frac{5 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}{65} = 1,54 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pOH} = 2,81; \quad \text{pH} = 11,19,$$

tehát a pH-változás:

$$\Delta\text{pH} = 11,17 - 7 = 4,17$$

rendkívül nagy, sokszorosa az előző értéknek.

1.2.5.3. Mennyire változik 200 cm^3 $\text{pH} = 9,5$ kémhatású, $0,05\text{ M}$ összkoncentrációjú ammónia/ammónium-klorid tompító oldat pH -értéke, ha 10 cm^3 $2\text{ g}/100\text{ cm}^3$ koncentrációjú sósavval elegyítjük? ($K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

Megoldás:

A sósav moláris tömegét ($36,46$) ismerve a sósavoldat koncentrációját átszámítjuk:

$$\text{a } 2\text{ g}/100\text{ cm}^3 \text{ oldat} \quad \frac{2 \cdot 1000}{100 \cdot 36,46} = 0,5485\text{ M.}$$

Az eredeti pufferről tudjuk, hogy

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,05, \quad \text{így} \quad [\text{NH}_4^+] = 0,05 - [\text{NH}_3];$$

$$\text{és} \quad \text{pOH} = 4,5 \quad \text{azaz} \quad [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-5}.$$

Ezek alapján, kiindulva a bázikus disszociációs állandó definíciójából:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

kiszámoljuk, hogy

$$[\text{NH}_3] = 3,185 \cdot 10^{-2}\text{ M} \quad \text{és} \quad [\text{NH}_4^+] = 1,815 \cdot 10^{-2}\text{ M.}$$

A sósavval végbemenő reakció ($\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$) hatására az ammóniakoncentráció csökken, az NH_4^+ -koncentráció ugyanennyivel nő. Ezeket a közös végső térfogatra átszámolva a disszociációállandó kifejezésébe helyettesítjük (a közös térfogattal egyszerűsítve):

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(200 \cdot 1,815 \cdot 10^{-2} + 10 \cdot 0,5485) \cdot [\text{OH}^-]}{(200 \cdot 3,185 \cdot 10^{-2} - 10 \cdot 0,5485)} = \frac{9,115 \cdot [\text{OH}^-]}{0,885}.$$

$$\text{Ebből:} \quad [\text{OH}^-] = 1,75 \cdot 10^{-6}, \quad \text{pOH} = 5,76, \quad \text{pH} = 8,24.$$

Látható, hogy a sósav jelentősen megváltoztatta pufferoldatunk pH -ját. Ha azonban meggondoljuk, hogy az adott mennyiségű sósav 200 cm^3 vízzel hígítva:

$$\frac{10 \cdot 0,5485}{210} = 0,02612\text{ M}, \quad \text{pH} = 1,58$$

kémhatású oldatot adott volna. A $\Delta\text{pH} = 7 - 1,58 = 5,42$ hatalmas pH -változást a pufferoldat $\Delta\text{pH} = 9,5 - 8,24 = 1,26$ értékre tompította, hatása szembetűnő.

1.2.6. A pH változása sav-bázis titrálások során

Egy savat mindig erős bázis (pl. NaOH) mérőoldattal titrálunk (alkalimetria), és a bázisokat erős savval (pl. HCl). A titrálás során az oldat pH-ja folyamatosan változik. Ha ezt a változást a hozzáadott mérőoldat térfogatának (vagy ami azzal egyenértékű: a %-os titráltság) függvényében számítjuk, a titrálási görbét kapjuk. (Az 1.2.6. ábrán egy erős bázis erős savval történő titrálását mutatjuk be.)

Minden titrálási görbének két kiemelt fontosságú pontja van: a 0 és a 100%-os titráltság (azaz a pH a titrálás megkezdése előtt, és a pH az ekvivalenciapontban). A titrálás megkezdése előtt (0% titráltság) a pH-t a meghatározandó anyag – erős sav vagy bázis, ill. gyenge sav vagy bázis – pH-ja szabja meg, és ez az eddig tárgyaltak alapján könnyen számítható.

Erős sav (pl. HCl) vagy erős bázis (pl. NaOH) titrálása esetén az ekvivalenciapontban csak az oldat pH-ját nem befolyásoló (példánkban Cl^- és Na^+) ionok vannak, a várható $\text{pH} = 7$. Gyenge savat (pl. ecetsavat) erős bázissal titrálva a sav konjugált bázispárja (példánkban acetátion) keletkezik, emiatt az ekvivalenciapontban bázikus kémhatást várhatunk. Hasonlóan, gyenge bázist (pl. ammónia) erős savval titrálva a bázissal korrespondáló sav (példánkban ammóniumion) az ekvivalenciapontban savas kémhatást eredményez.

A titrálás 0 és 100% közötti szakaszán a mérendő anyag és a mérőoldat kvantitatívan reagál: a koncentrációváltozás egyszerű kivonással számítható (de a hígulást is figyelembe kell venni). Erős savak (ill. bázisok) esetén így közvetlenül a $[\text{H}^+]$ -t (ill. $[\text{OH}^-]$ -t) kapjuk meg. Ezzel szemben a gyenge savak (ill. bázisok) esetén a titrálás ekvivalenciapont előtti szakaszán a mérőoldattal ekvivalens mennyiségben a konjugált bázis (vagy sav) forma keletkezik, mely a még elreagálatlan komponenssel pufferoldatot képez.

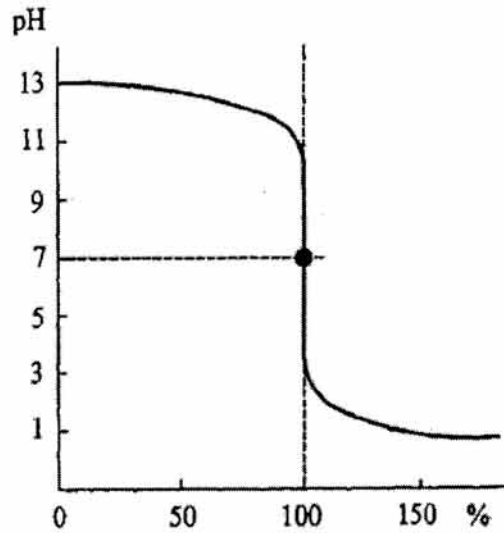
Az ekvivalenciapont utáni szakaszon (> 100%) a pH-t az alkalmazott mérőoldat (erős sav vagy erős bázis) fölöslege szabja meg.

*

1.2.6.1. $10,00 \text{ cm}^3$ 0,1 M sósavat 30 cm^3 vízzel hígítunk, majd 0,1 M nátrium-hidroxiddal titráljuk. Mennyi az oldat pH-ja a titrálás megkezdése előtt (0%), 25, 50, 90 és 99%-os titráltságnál, az egyenértékponthoz (100%), valamint 1 és 10%-os túltrálásnál (101 és 110%)?

Megoldás:

Egyértelmű, hogy $10,00 \text{ cm}^3$ 0,1 M HCl semlegesítéséhez $10,00 \text{ cm}^3$ 0,1 M NaOH szükséges, így a %-os értékek (0); 2,50; 5,00; 9,00; 9,90; (10,00); valamint 10,10 és 11,00 cm^3 0,1 M nátronlúgmennyiségeknek felelnek meg.



1.2.6. ábra. A pH változása egy erős bázis erős savval történő titrálása során

Mivel a sósav erős sav, a hidrogénion-koncentráció az egyenértékpont elérése előtt megegyezik az elreagálatlan sósav koncentrációjával, így az előbb vázolt elvek alapján:

$$0\text{-os titráltságnál (a titrálás megkezdése előtt): } c_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \cdot 10}{40} = 2,50 \cdot 10^{-2}, \quad \text{pH} = 1,60,$$

$$25\text{-os titráltságnál: } c_{\text{HCl}} = \frac{10,0 \cdot 0,1 - 2,5 \cdot 0,1}{42,5} = 1,76 \cdot 10^{-2}, \quad \text{pH} = 1,75,$$

$$50\text{-os titráltságnál: } c_{\text{HCl}} = \frac{10,0 \cdot 0,1 - 5 \cdot 0,1}{45} = 1,11 \cdot 10^{-2}, \quad \text{pH} = 1,95,$$

$$90\text{-os titráltságnál: } c_{\text{HCl}} = \frac{10,0 \cdot 0,1 - 9,0 \cdot 0,1}{49} = 2,04 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pH} = 2,69,$$

$$\text{Végül } 99\text{-os titráltságnál: } c_{\text{HCl}} = \frac{10,0 \cdot 0,1 - 9,9 \cdot 0,1}{49,9} = 2,00 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 3,70.$$

Erős sav erős bázissal való titrálása esetén az egyenértékpontban $\text{pH} = 7,00$.

101%-os titráltságnál 1%-nak megfelelő nátrium-hidroxid van feleslegben ($0,10 \text{ cm}^3$), így

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{50,1} = 2,00 \cdot 10^{-4}, \quad \text{tehát } \text{pOH} = 3,70 \text{ és } \text{pH} = 10,30.$$

$$110\text{-nál } [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 0,1}{51} = 1,96 \cdot 10^{-3}, \quad \text{így } \text{pOH} = 2,71 \text{ és } \text{pH} = 11,29.$$

1.2.6.2. 20,00 cm³ 0,05 M ecetsavat azonos mennyiségű vízzel hígítunk, majd 0,1 M nátrium-hidroxiddal titráljuk. Mennyi az oldat pH-ja a titrálás megkezdése előtt (0%), 25, 50, 90 és 99%-os titráltságnál, az egyenértékponthoz tartozó mérőoldatfogyás 10,00 cm³, így a %-os értékek (0); 2,50; 5,00; 9,00; 9,90; (10,00), valamint 10,10 és 11,00 cm³ 0,1 N nátronlúg mennyiségeknek felelnek meg.
(Az ecetsav gyenge sav: $K_A = 1,85 \cdot 10^{-5}$.)

Megoldás:

Az $M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$ formában kifejezett egyenértékűség alapján:

$$0,05 \cdot 20,00 = 0,1 \cdot x$$

kiszámítható, hogy az egyenértékponthoz tartozó mérőoldatfogyás 10,00 cm³, így a %-os értékek (0); 2,50; 5,00; 9,00; 9,90; (10,00), valamint 10,10 és 11,00 cm³ 0,1 N nátronlúg mennyiségeknek felelnek meg.

0%-os titráltságnál (a titrálás megkezdése előtt):

$$c_{\text{HAc}} = \frac{20,0 \cdot 0,05}{40} = 2,50 \cdot 10^{-2},$$

de mivel gyenge sav, az 1.2.3. fejezetben megtárgyaltak szerint:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot c_{\text{HAc}}} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 2,50 \cdot 10^{-2}} = 6,80 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 3,17.$$

A titrálás megkezdésétől az ekvivalenciapontig az ecetsav elreagál a nátrium-hidroxiddal, azzal egyenértékű nátrium-acetát keletkezik, de marad elreagálatlan ecetsav is. Az oldatok pH-ját ecetsav/acetát pufferrendszer határozza meg:

$$K_A = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}, \quad \text{ebből} \quad [\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}.$$

25%-nál

$$[\text{Ac}^-] = \frac{2,5 \cdot 0,1}{40 + 2,5} = 5,88 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{HAc}] = \frac{20 \cdot 0,05 - 2,5 \cdot 0,1}{42,5} = 1,76 \cdot 10^{-2},$$

$$[\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \frac{20 \cdot 0,05 - 2,5 \cdot 0,1}{42,5} \frac{42,5}{2,5 \cdot 0,1} = 1,85 \cdot 10^{-5} \frac{1,76 \cdot 10^{-2}}{5,88 \cdot 10^{-3}} = 5,55 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,26.$$

Látható, hogy az eredményt nem a koncentrációk valós értéke, hanem hányadosuk határozza meg, így a %-os értékeket akár közvetlenül használhatjuk.

Így számolva 25%-nál (75% az elreagálatlan ecetsav) azonos értéket kapunk

$$[\text{H}^+] = \frac{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 75}{25} = 5,55 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,26.$$

Folytatva:

$$50\text{-nál} \quad [\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{50}{50} = 1,85 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,73$$

$$90\%-nál \quad [H^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10}{90} = 2,055 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,69$$

$$\text{Végül } 99\%-nál \quad [H^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{99} = 1,87 \cdot 10^{-7} \quad \text{pH} = 6,73.$$

Az egyenértékponthoz (100%-os titráltság) sem szabad (megtitrálatlan) sav, sem szabad lúg (mérőoldat-felesleg) nincs, az ecetsav kvantitatívan nátrium-acetáttá alakult, így az acetátionok bázisossága határozza meg az oldat pH-ját.

Mivel a teljes reakcióhoz 10 cm^3 mérőoldat volt szükséges, a hígulást is figyelembe véve:

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{20 \cdot 0,05}{40 + 10} = 0,02 \approx [\text{Ac}^-],$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot [\text{Ac}^-]} = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} [\text{Ac}^-]} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,02} = 3,29 \cdot 10^{-6},$$

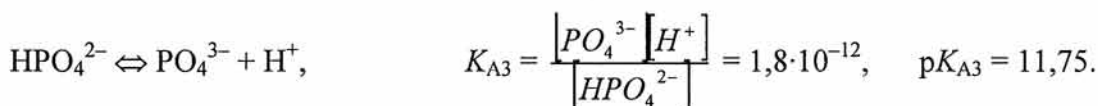
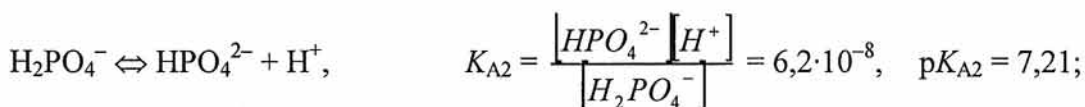
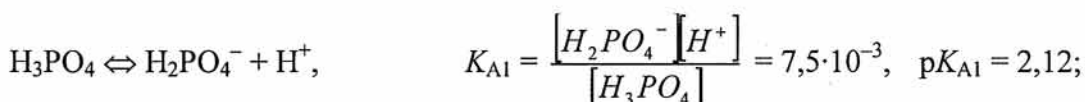
ebből

$$\text{pH} = 8,52.$$

Túltitrálás során a fölöslegbe jutott erős bázis mellett az acetátionok már nem befolyásolják a pH-t, így a számítást a feleslegbe került erős bázis mennyisége alapján végezzük, a pH ugyanúgy alakul, mint az erős sav titrálásánál.

1.2.7. Többértékű savak disszociációja. Savanyú sók oldatainak pH-ja.

A többértékű savak több, egymással egyensúlyban lévő lépésben disszociálnak, pl. az orto-foszforsav:



A savanyú (alkáli)sók vizes oldatainak pH-ját (némi közelítéssel) a következő összefüggés segítségével becsülhetjük:

$$\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_{A,i} + \text{p}K_{A(i+1)}}{2}.$$

Ezen az alapon a NaH_2PO_4 vagy KH_2PO_4 [esetleg a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$] vizes oldataiban

$$\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,67;$$

gyengén savas, míg a Na_2HPO_4 vagy K_2HPO_4 esetében az oldat határozottan bázikus:

$$\text{pH} \approx \frac{pK_{A2} + pK_{A3}}{2} = \frac{7,21 + 11,75}{2} = 9,48.$$

A természetben előforduló (a sejtnedvek, vér stb. konstans pH-jának biztosítására szolgáló) pufferoldatok lényegesen összetettebbek. A lehetséges pufferrendszerek egyik (szervetlen) összetevője foszfát-komponenseket tartalmaz.

1.2.7.1. Mi a pH-ja annak a 200 cm^3 térfogatú oldatnak, mely $1,00 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ -et ($M_t=136,09$) és $1,00 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t ($M_t=177,99$) tartalmaz?

Megoldás:

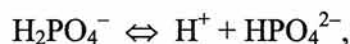
A 200 cm^3 oldatban a primer foszfátionok (H_2PO_4^-)-összkoncentrációja:

$$\frac{1,00 \cdot 1000}{200 \cdot 136,09} = 3,674 \cdot 10^{-2} \text{ M,}$$

míg a szekundereké (HPO_4^{2-}):

$$\frac{1,00 \cdot 1000}{200 \cdot 177,99} = 2,809 \cdot 10^{-2}.$$

A puffer két komponense közti egyensúlynak



a K_{A2} egyensúlyi állandó felel meg, a pH-t ennek segítségével számíthatjuk:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 3,674 \cdot 10^{-2}}{2,809 \cdot 10^{-2}} = 8,11 \cdot 10^{-8} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7,09.$$

1.2.8. Részecskeeloszlás számítása a pH függvényében (speciáció)

1.2.8.1. Az előző (1.2.7.1.) feladat megoldásaként azt találtuk, hogy egy $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pufferrendszer pH-ja 7,09. A lehetséges kölcsönhatások miatt azonban a rendszeren belül H_3PO_4 és PO_4^{3-} jelenléte is feltételezhető. Kérdés: mi az egyes részecskefajták ("specieszek") koncentrációja, valóban elhanyagolhatók-e az utóbb említett komponensek?

Megoldás:

A foszfáttartalmú részecskék összkoncentrációja a bemérés alapján:

$$3,674 \cdot 10^{-2} + 2,809 \cdot 10^{-2} = 6,483 \cdot 10^{-2},$$

elméletileg azonban (további disszociációból vagy hidrolízisből adódóan) valamennyi részecskefajta előfordulhat, azaz

$$c_{\text{foszfát}} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4].$$

Felhasználva a foszforsav disszociációs állandóinak kifejezéseit, a $[H^+]$ és bármely előző komponens egyensúlyi koncentrációjának segítségével a többi egyszerűen ki tudjuk fejezni. (Kényelmi szempontok alapján válasszuk viszonyítási alapnak a $[PO_4^{3-}]$ -ot.)

Ezek szerint:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]}{K_3}, \quad [H_2PO_4^-] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^2}{K_3 \cdot K_2}$$

és $[H_3PO_4] = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3}{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$, azaz

$$\begin{aligned} c_{\text{foszfát}} &= [PO_4^{3-}] + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]}{K_3} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^2}{K_3 \cdot K_2} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3}{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} = \\ &= [PO_4^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \right). \end{aligned}$$

Mint ahogy tudjuk, hogy $[H^+] = 8,11 \cdot 10^{-8}$, és $c_{\text{foszfát}} = 6,483 \cdot 10^{-2}$, kiszámolhatjuk a foszfátionok egyensúlyi koncentrációját:

$$\begin{aligned} c_{\text{foszfát}} &= [PO_4^{3-}] \left(1 + \frac{8,11 \cdot 10^{-8}}{1,80 \cdot 10^{-12}} + \frac{6,58 \cdot 10^{-15}}{1,12 \cdot 10^{-19}} + \frac{5,33 \cdot 10^{-22}}{8,37 \cdot 10^{-22}} \right) = \\ &= [PO_4^{3-}] (1 + 4,51 \cdot 10^4 + 5,88 \cdot 10^4 + 6,37 \cdot 10^{-1}) = 1,039 \cdot 10^5 \cdot [PO_4^{3-}], \\ \Rightarrow [PO_4^{3-}] &= \frac{6,483 \cdot 10^{-2}}{1,039 \cdot 10^5} = 6,24 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

A korábbi kifejezésekbe visszahelyettesítve ezt az értéket megkaphatjuk a többi részecskefajta koncentrációját is:

$$\begin{aligned} [HPO_4^{2-}] &= 4,51 \cdot 10^4 \cdot 6,24 \cdot 10^{-7} = 2,81 \cdot 10^{-2}, \\ [H_2PO_4^-] &= 5,88 \cdot 10^4 \cdot 6,24 \cdot 10^{-7} = 3,67 \cdot 10^{-2}, \text{ és} \\ [H_3PO_4] &= 6,37 \cdot 10^{-1} \cdot 6,24 \cdot 10^{-7} = 3,97 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Egyértelműen bizonyított tehát, hogy az adott pH-n a disszociálatlan foszforsav és a tercier foszfátionok koncentrációja elhanyagolható, a rendszerben gyakorlatilag valóban csak $H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-} ionok vannak.

1.2.8.2. Hogyan alakul egy 0,1 M összkoncentrációjú oldatban a különbözőképpen protonált foszfátok valódi és viszonylagos (pl. %-os) koncentrációja, ha a pH = 3, 5, 7, 9, 11 vagy 13 ($[H^+] = 10^{-1}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-7}, 10^{-9}, 10^{-11}$ vagy 10^{-13})?

Az előbbi példa során bemutattuk, ill. levezettük a *megoldást*, a (meglehetősen hosszadalmas) számolásoknak csupán a végeredményeit ismertetjük az *1.2.8. táblázatban*, mely a foszforsav speciációját mutatja be a pH függvényében:

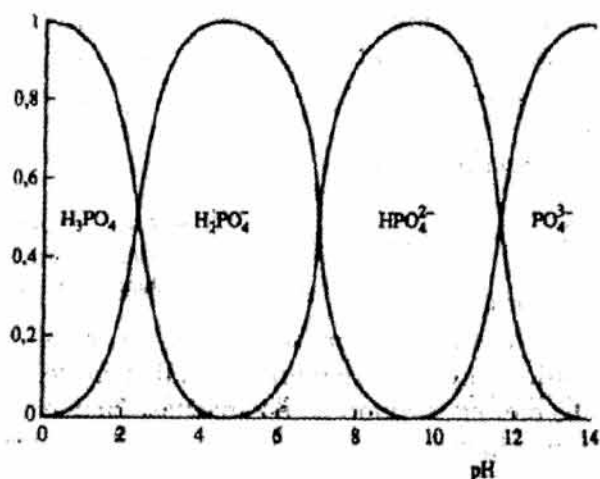
| pH | [PO ₄ ³⁻] | [HPO ₄ ²⁻] | [H ₂ PO ₄ ⁻] | [H ₃ PO ₄] |
|----|----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1 | 7,81·10 ⁻²⁰ (~0%) | 4,34·10 ⁻⁹ (~0%) | 6,97·10 ⁻³ (7%) | 9,29·10 ⁻² (92,9%) |
| 3 | 9,88·10 ⁻¹⁵ (~0%) | 5,49·10 ⁻⁶ (~0%) | 8,82·10 ⁻² (88,2%) | 1,18·10 ⁻² (11,8%) |
| 5 | 1,11·10 ⁻¹⁰ (~0%) | 6,17·10 ⁻⁴ (0,6%) | 9,91·10 ⁻² (99,1%) | 1,32·10 ⁻⁴ (0,1%) |
| 7 | 6,90·10 ⁻⁷ (~0%) | 3,84·10 ⁻² (38,4%) | 6,16·10 ⁻² (61,6%) | 8,21·10 ⁻⁷ (~0%) |
| 9 | 1,77·10 ⁻⁴ (0,2%) | 9,84·10 ⁻² (98,4%) | 1,58·10 ⁻³ (1,6%) | 2,11·10 ⁻¹⁰ (~0%) |
| 11 | 1,52·10 ⁻² (15,2%) | 8,46·10 ⁻² (84,6%) | 1,36·10 ⁻⁵ (0,1%) | 1,81·10 ⁻¹⁴ (~0%) |
| 13 | 9,47·10 ⁻² (94,7%) | 5,27·10 ⁻² (5,3%) | 8,42·10 ⁻⁹ (~0%) | 1,12·10 ⁻¹⁹ (~0%) |

Speciáció alatt mindig a részecskeeloszlás egy alapvető paraméter függvényében bekövetkező változásának bemutatását értjük. A változások grafikus ábrázolása (1. 1.2.8. ábra) talán még szemléletesebb, és lehetőséget ad annak bemutatására, hogy pl. a tözegekre (pH<3,5), a talajvízre (vagy általában a talajra) jellemző pH-kon (pH=3,5-9,2) a foszfátok milyen formában vannak jelen, hogy milyen pH-tartományban számíthatunk foszfátokomplekképzésre vas(III)- vagy alumíniumionokkal (pH<5), ill. CaHPO₄ vagy Ca₃(PO₄)₂ formában a szilárd fázison történő magkötődésére (pH>7). (Ezek a határok nem csupán a mezőgazdaság foszfor-műtrágyázása szempontjából, hanem a környezeti ártalmak megítélése szempontjából is alapvető fontosságúak.)

Megjegyzés:

A speciáció mindig egy *adott* hőmérsékleten érvényes, és mindig *egyetlen* változótól való függést mutat be. Emiatt minden speciációnál *kötelező* (lenne) a konstans hőmérséklet, összkoncentráció, ionerősség stb. említése!

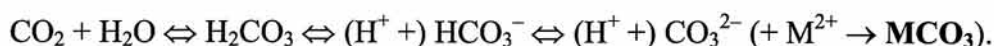
A foszfátok pH függvényében bemutatott részecskeeloszlása (minthogy a foszfátionok kevésbé hajlamosak polimerizációra) tág összkoncentráció tartományban érvényes (de ha pl. az ionerősség változása miatt változnak a savi disszociációs állandók, változik a speciáció is).



1.2.8. ábra.

1.2.9. Szénsav- (karbonát-) tartalmú rendszerek

A természetben előforduló szervesetlen pufferrendszerek közül a legfontosabbak közé tartoznak a szénsavat tartalmazó rendszerek:



A levegő állandó alkotórésze a CO_2 , parciális nyomása átlagosan 33,4 Pa ($3,3 \cdot 10^{-4}$ atm). A gázhalmazállapotú szén-dioxid egyensúlyi folyamatban oldódik a természetes vizekben (és testnedvekben). Ez az oldott szén-dioxid időreakcióban szénsavvá alakul (de ugyancsak egyensúlyi folyamatban vissza is alakulhat CO_2 -vé, és távozhat a légtérbe). A szénsav két disszociációs lépésben hidrogén-karbonáttá, ill. karbonátionokká alakulhat, a megfelelő állandók:

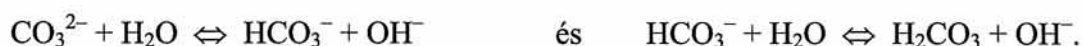
$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{és} \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

A csapadékvizekben (és a talajvízben) oldott CO_2 reagál a talajban lévő alkáliföldfém-karbonátokkal (pl. mészkővel):



és kalcium- (ill. magnézium-) hidrogén-karbonátokat old ki. A természetes vizek ún. *lúgosságát* az esetek többségében a benne oldott hidrogén-karbonátok okozzák. (Az *ásványvizek* kivételével kevés az olyan természetes víz, mely a kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokon kívül pl. nátrium-hidrogén-karbonátot is tartalmaz, és csupán az ún. “sziksós vizekben” jelenik meg a nátrium-karbonát-tartalom.)

A “lúgosságot” a karbonát- ill. hidrogén-karbonát-ionok bázikus tulajdonsága (hidrolízise) okozza:



A víz *összes lúgosságát* (melyet angolul “*carbonate alkalinity*”-nek, betűrövidítésben *CA*-nak neveznek) acidimetriásan, sósav mérőoldat segítségével (metilvörös indikátor jelenlétében) tudjuk meghatározni (részleteiben l. később). Az előző egyenletek jelzik, hogy a hidrogén-karbonát-ionra *egy*, míg a karbonátionra *két* egyenérték sav (hidrogénion) fogy, tehát:

$$CA = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

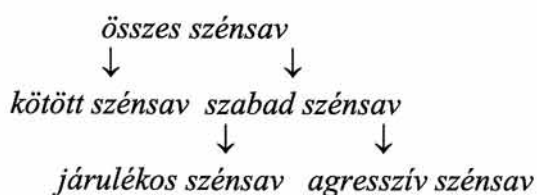
Ebből az összefüggésből a $[H^+]$ (pH) ismeretében számítani tudjuk a szénsav, a hidrogén-karbonát- és a karbonátionok koncentrációját, ill. fordítva, a CO_2 levegőbeli parciális nyomása és hidratációs egyensúlyi állandója ismeretében (ami megadja a $[H_2CO_3]$ -t) számíthatjuk a felszíni vizek pH-ját (bár ezt egyszerűbb és pontosabb megmérni).

A víz *keménységét* az okozza, hogy a benne oldott kalcium- és magnéziumionok a szappanok zsírsavanionjával csapadékot adnak. A víz *változó keménységét* az alkáliföldfém-hidrogén-karbonátok adják (mert a víz forralása során a szén-dioxid eltávozik, és a képződési reakció visszafordulása miatt a “*változó keménység*” *vízkeő* – $CaCO_3$, $MgCO_3$ – formájában kiválik), míg az *összes keménységhez* az esetleges további kalcium- és magnéziumsók – kloridok és szulfátok – is hozzájárulnak. (Az *összes keménységet*: a kalcium- és magnéziumion-tartalmat *kelatometriásan* tudjuk meghatározni.)

A természetes vizekben oldott szénsavat tehát részben *kötött* állapotban (főleg hidrogén-karbonátként), másrészt *szabad* állapotban (mint oldott CO_2 -ot) találjuk. A szabad szén-dioxid egy része a



egyenlettel jelzett egyensúly kialakulásában és fenntartásában játszik szerepet azáltal, hogy a $CaCO_3$ leválását (tehát az egyensúlynak jobbra való eltolódását) megakadályozza. Ez a szénsavmennyiség a szabad szénsav járulékos része (*járulékos szénsav* vagy *egyensúlyi szénsav*). A szénsav fennmaradó része kémiaiilag aktív, ezért *agresszív szénsavnak* nevezzük. A felosztást az alábbi vázlat mutatja be:



1.3. A komplexképződés

A környezeti kémia szempontjából a komplexképződéses reakciók a sav-bázis reakciókkal összemérhető fontosságúak.

A komplex képződése során egyensúlyi reakcióban egy *központi fémionhoz* datív (vagy *koordinatív*) kötésekkel *ligandumok* kapcsolódnak. [A ligandum aktív atomjai (N, O, S stb) elektronpár donálására képesek, míg a központi fémion olyan üres orbitálokkal rendelkezik, melyek képesek ezeket az elektronpárokat akceptálni.]

A ligandum donoratomjainak száma alapján megkülönböztetünk egy- és több (két-, három-, stb.) fogú ligandumokat. A központi fémionhoz kötődő donoratomok száma a *koordinációs szám*. A központi fém koordinációs száma a különböző ligandumokkal szemben különböző lehet, legnagyobb értékét maximális koordinációs számnak (*N*) nevezzük.

A komplex részecskék képződése változást okoz a rendszer viselkedésében, így változhat

..... – a *szín*: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (halvány kék) + 4 $\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (sötétkék) + 4 H_2O ,
 Fe^{3+} (halvány sárga) + 3 $\text{SCN}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (mély vörös)
 Fe^{2+} (halvány zöld) + 3 dipy (dipiridin) $\Leftrightarrow \text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ (élénk vörös) stb.

..... – az *oldhatóság*: AgCl (fehér csapadék) + 2 $\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$ (színtelen oldat),
 HgI_2 (vörös csapadék) + 2 $\text{I}^- \Leftrightarrow \text{HgI}_4^{2-}$ (halványsárga oldat),
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fehér csapadék) + $\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$ (színtelen oldat)(ez a reakció a timföldgyártás alapegyenlete)
stb.

..... – a *redoxipotenciál*: $E_0 [\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}] > E_0 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$, vagy
 $E_0 [\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}] (0,77 \text{ V}) > E_0 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] (0,36 \text{ V})$.

..... – *kémiai reakciók*: pl. a tartarát- vagy oxalátionok jelenlétében nem válik le a vas(III) vagy az ólom hidroxid- és foszfátcsapadéka;
megváltozik a talajban kötött elemek kioldódása;
a töltés nélküli komplexek [pl. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$] oldódhatnak szerves oldószerben (vagy áthatolhatnak membránokon) stb.

Több példában megfigyelhető, hogy a komplexképződés során változik az ionok száma, tehát változik az oldatok

..... – *vezetőképessége* is!

1.3.1. A komplexek elnevezése

A koordinatív kötésekkel összekapcsolt részecske töltését az építő részecskék töltésének összeadásával állapíthatjuk meg. A komplexek elnevezése töltésük szerint különbözően alakul.

A kation típusú (pozitív töltésű) komplexek neve a koordinációs szám görög nevével kezdődik, majd a ligandum neve következik. (Az elnevezésben, ha a ligandum töltéssel rendelkezik, a ligandum nevéhez még -o képző járul.) Ezt követi a központi fém magyar neve, befejezésül pedig – ha a központi fém több vegyértékkel is előfordulhat – annak vegyértéke (esetleg az ion töltése). Néhány eddigi példa:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ [diammin-ezüst]-ion, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ [tetraakva-réz(II)]-ion,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [tetraammin-réz(II)]-ion, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [hexaammin-kobalt(II)]-ion,
 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ [trisz(dipiridin)-vas(II)]-ion. (Ez utóbbinál – a félreértések elkerülése végett – a koordinációs számot nem sor-, hanem szorzószámmal jelöljük.)

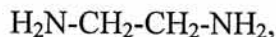
A töltés nélküli komplexek elnevezése a kation típusukéval azonos, pl.:

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ [trirodanátó-vas(III)] stb.

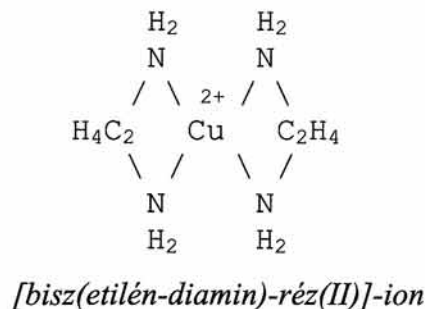
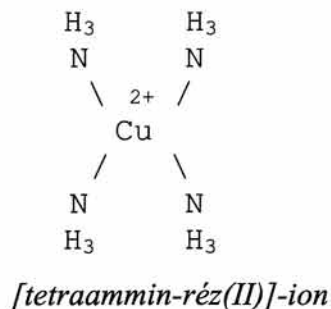
Az anion típusú (negatív töltésű) komplexek elnevezése is a koordinációs szám görög nevével és a ligandumnévvel kezdődik (melyhez itt is -o képző járul, ha anion), a központi fém neve azonban latin formájában, -át képzővel szerepel (mint általában a negatív töltésű összetett ionoknál) és a nevet a változó vegyértékű fémeknél a vegyérték jelzése zárja le. Példák:

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ [diciano-argentát]-ion, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ [tetrajodo-merkurát(II)]-ion,
 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [tetrahidroxó-aluminát]-ion, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [hexaciano-ferrát(II)]-ion.

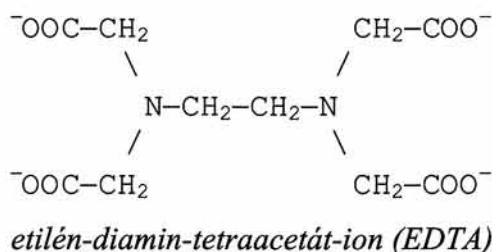
Eddigi példáinkban csak egy központi fémiont tartalmazó, ún. *mononukleáris* komplexek szerepeltek, és a ligandumok is – a dipiridin kivételével – egyfogúak voltak. A dipiridinhez hasonlóan két nitrogén donoratomot tartalmaz az etilén-diamin (*en*) is:



mely ha mindkét donoratomjával ugyanahhoz a központi fémionhoz kapcsolódik, gyűrűs szerkezetű ún. *kelátkomplex* alakulhat ki, pl. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Ez a komplexion formailag tökéletesen megfelel a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ komplexnek, a kétszeres kelátgyűrű kialakulása miatt azonban stabilitása sok nagyságrenddel nagyobb. (Az ilyen típusú stabilitásnövekedést *keláthatásnak* nevezzük.)



Néhány, a természetben előforduló karbonsav anionja (oxalát, citrát stb.) is gyakran szerepel kétfogú, kelátképző ligandumként. Az etilén-diamin tetraecetsavszármazéka (*EDTA*, pontosabban teljesen deprotonált formája):



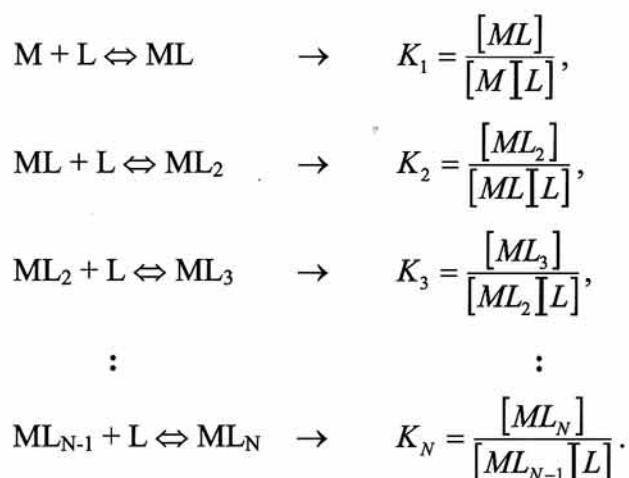
hatfogú ligandumként igen stabilis komplexeket képez, melyet nem csupán az analitikai kémia, hanem a háztartásvegyipar is alkalmaz (a környezetszennyező foszfát kiváltására, de szintén – más típusú – környezetszennyeződési problémákat okozva). Ugyancsak többfogú ligandumként szerepelhetnek peptidek, huminsavak és a [-C(=O)-N(-OH)-] funkciós csoporttal rendelkező ún. “sziderofórok”. (Néhány közismert, az élethez elengedhetetlen kelátkomplex a vastartalmú hemoglobin, a magnéziumionokat tartalmazó klorofill, a kobalttartalmú B₁₂ vitamin stb.).

Többfogú ligandumok vesznek részt a *polinukleáris komplexek* képzésében is, melyekben hídszerűen több fémion között hoznak létre kapcsolatot. Hídligandumként szerepelhetnek azonban olyan, egyfogúnak tartott egyszerű ligandumok is, melyek “többfogúsága” mononukleáris komplexekben (szerkezeti okokból) nem mutatkozhat meg, pl. a vas(III)-ionok hidrolízise során (a csapadékleváláshoz vezető átmeneti állapotban) képződő [(H₂O)₄Fe(OH)₂Fe(H₂O)₄]⁴⁺ ionban.

1.3.2. A stabilitási állandó

A komplexképződés mértékének számszerű jellemzésére a stabilitási állandót használjuk (mely a komplex képződési folyamatára felírt egyensúlyi, azaz képződési állandó).

Ugyanúgy, ahogy pl. a többértékű savak mindig lépcsőzetesen disszociálnak, a komplexek képződése is mindig lépcsőzetesen megy végbe, s minden egyes folyamatot a megfelelő állandóval jellemezhetünk. Ha M -mel a központi fémet, L -lel a ligandumot, N -nel pedig a maximális koordinációs számot jelöljük, és az egyszerűség kedvéért a töltések jelzését elhagyjuk:



A komplexképződés általános egyenlete alapján:



a folyamat(ok) összevont képződési (egyensúlyi) állandóval *is* jellemezhetők:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Ezt a bruttó vagy kumulatív állandót nevezzük általában stabilitási állandónak. Könnyen kimutatható a kapcsolat a korábbi, K -val jelzett lépcsőzetes képződési állandók, és az utóbbi, β -val jelzett stabilitási állandó között:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n, \text{ pl.: } \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}.$$

Néhány komplex stabilitási állandóját az 1.3.2. táblázat mutatja be.

A stabilitási állandót felhasználva, a fémionok és a ligandumok egyensúlyi koncentrációit ismerve bármelyik részecskefajta egyensúlyi koncentrációját számítani tudjuk:

$$[ML_n] = \beta_n [M][L]^n.$$

Egy oldatban, ha komplexek lépcsőzetes kialakulására van lehetőség, a központi fém is, a ligandumok is többfajta (elvileg valamennyi lehetséges) részecskében szerepelnek. A központi fémion összes koncentrációját ennek megfelelően a következő összefüggéssel jellemezhetjük:

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_N] = [M] + \sum \beta_n [M][L]^n,$$

míg a ligandum összkoncentrációját:

$$c_L = [L] + 1 \cdot [ML] + 2 \cdot [ML_2] + \dots + N \cdot [ML_N] = [L] + \sum n \beta_n [M][L]^n.$$

1.3.2. táblázat. Néhány fémkomplex stabilitási állandója

| Fémion | Ligan-dum | Stabilitási állandó |
|------------------|------------------|--|
| Ag ⁺ | NH ₃ | K ₁ = 2,1·10 ³ , K ₂ = 8,3·10 ³ |
| | CN ⁻ | β ₂ = 10 ²⁰ |
| | EDTA | K = 2·10 ⁷ |
| Al ³⁺ | F ⁻ | β ₁ = 1,3·10 ⁶ , β ₂ = 1,4·10 ¹¹ , β ₃ = 10 ¹⁵ , β ₄ = 5,5·10 ¹⁷ , β ₅ = 2,3·10 ¹⁹ , β ₆ = 6,9·10 ¹⁹ |
| | EDTA | K = 1,2·10 ¹⁶ |
| Ca ²⁺ | EDTA | K = 5·10 ¹⁰ |
| Cd ²⁺ | CN ⁻ | β ₁ = 2·10 ⁵ , β ₂ = 4·10 ⁹ , β ₃ = 8·10 ¹³ , β ₄ = 1,3·10 ¹⁷ |
| Co ²⁺ | SCN ⁻ | β ₁ = 9, β ₂ = 40, β ₃ = 63, β ₄ = 16 |
| Cu ²⁺ | NH ₃ | β ₁ = 1,4·10 ⁴ , β ₂ = 4,1·10 ⁷ , β ₃ = 3,0·10 ¹⁰ , β ₄ = 3,9·10 ¹² |
| | EDTA | K = 6·10 ¹⁸ |
| Fe ³⁺ | F ⁻ | β ₁ = 3·10 ⁵ , β ₂ = 5·10 ⁹ , β ₃ = 5·10 ¹² , β ₄ = 8·10 ¹⁴ |
| | EDTA | K = 1,2·10 ²⁵ |
| Hg ²⁺ | Cl ⁻ | K ₁ = 7,0·10 ⁶ , K ₂ = 3,1·10 ⁶ , K ₃ = 7,0, K ₄ = 10 |
| | SCN ⁻ | β ₁ = 1,2·10 ⁹ , β ₂ = 7·10 ¹⁶ , β ₃ = 5·10 ¹⁹ , β ₄ = 5·10 ²¹ |
| | EDTA | K = 1,58·10 ²² |
| Pb ²⁺ | OH ⁻ | β ₁ = 8·10 ⁶ , β ₂ = 6·10 ¹⁰ , β ₃ = 2·10 ¹³ |
| | EDTA | K = 10 ¹⁸ |
| Zn ²⁺ | OH ⁻ | β ₁ = 2,5·10 ⁴ , β ₂ = 2,0·10 ¹¹ , β ₃ = 1,3·10 ¹³ , β ₄ = 5,0·10 ¹⁴ |
| | NH ₃ | K ₁ = 1,5·10 ² , K ₂ = 2,0·10 ² , K ₃ = 2,0·10 ² , K ₄ = 1,0·10 ² |
| | EDTA | K = 10 ¹⁷ |

Látható, hogy mononukleáris (homogén, azaz csak egyféle ligandumot tartalmazó) komplexek esetén, ha ismeretes a ligandum egyensúlyi koncentrációja, a fémionok összkoncentrációját ismerve a fémionok egyensúlyi koncentrációját könnyen tudjuk számolni (a gondolatmenet hasonló a többértékű savak speciációjánál követetthez):

$$[M] = \frac{c_M}{1 + \sum \beta_n [L]^n},$$

míg a ligandumok egyensúlyi koncentrációjának számolása során hasonló egyszerű összefüggést csupán az 1:1-es sztöchiometriájú komplexek esetében kapnánk (v.ö. egyértékű gyenge savak disszociációja).

Megjegyzés: Látható az utolsó kifejezésen, hogy az $(1 + \sum \beta_n [L]^n)$ összeg csupán az egyensúlyi ligandumkoncentrációtól függ. Konstans $[L]$ esetén a $(1 + \sum \beta_n [L]^n)$ értékét összevontan, egy (gyakorlati szempontból előnyös) α_L állandó formájában használhatjuk.

1.3.3. Lépcsőzetesen képződő komplexeket tartalmazó oldatok összetételének számítása

1.3.3.1. (a) Milyen formákban van a kobalt(II)-ion, ha $c_{Co} = 10^{-2}$ és $[SCN^-] = 0,1$ M?
 (b) Észlelhető-e a kobaltionok jelenléte a tiocianátos (rodanidos) reakcióval, ha tudjuk, hogy a látthatóság feltétele $[Co(SCN)_2] \geq 5 \cdot 10^{-6}$? (c) Mekkora teljes tiocianát koncentráció (c_L) szükséges ehhez?

Megoldás:

A kobalt(II) – tiocianát komplex stabilitási állandói: $\beta_1 = 9$, $\beta_2 = 40$, $\beta_3 = 63$ és $\beta_4 = 16$.

$$(a) \quad c_{Co} = [Co^{2+}] + [Co(SCN)^+] + [Co(SCN)_2] + [Co(SCN)_3^-] + [Co(SCN)_4^{2-}] = \\ = [Co^{2+}] + \beta_1 [Co^{2+}][SCN^-] + \beta_2 [Co^{2+}][SCN^-]^2 + \beta_3 [Co^{2+}][SCN^-]^3 + \beta_4 [Co^{2+}][SCN^-]^4.$$

$$[Co^{2+}] = \frac{c_{Co}}{1 + \beta_1 [SCN^-] + \beta_2 [SCN^-]^2 + \beta_3 [SCN^-]^3 + \beta_4 [SCN^-]^4} = \\ = \frac{10^{-2}}{1 + 0,9 + 0,40 + 0,063 + 0,0016} = 4,23 \cdot 10^{-3}.$$

$$[\alpha_L = 1 + 0,9 + 0,40 + 0,063 + 0,0016 = 2,365.]$$

$$(b) \quad [Co(SCN)^+] = 3,81 \cdot 10^{-3}, \quad [Co(SCN)_2] = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ (tehát kimutatható!)}, \\ [Co(SCN)_3^-] = 2,66 \cdot 10^{-4}, \quad [Co(SCN)_4^{2-}] = 6,77 \cdot 10^{-6}.$$

$$(c) \quad c_L = [SCN^-] + [Co(SCN)^+] + 2 \cdot [Co(SCN)_2] + 3 \cdot [Co(SCN)_3^-] + 4 \cdot [Co(SCN)_4^{2-}] = \\ = 10^{-1} + 3,81 \cdot 10^{-3} + 3,38 \cdot 10^{-3} + 7,99 \cdot 10^{-4} + 2,71 \cdot 10^{-5} = 0,1080.$$

Megjegyzés:

Bár a tiocianátionok nagy feleslegben vannak (az összkoncentráció kb. tízszerese a fémionok összkoncentrációjának), a viszonylag kis stabilitási állandók miatt a komplexképződés aránylag kis mértékű: a kék ditiocianáto-kobalt(II) komplex csupán 16,9%-kal szerepel a

kobalttartalmú részecskefajták között, a kobaltionok legnagyobb része (42,3%) a rózsaszínű akvakomplex formájában van.

1.3.3.2. Egy ezüsttartalmú ammóniás oldat pH-ja 11,3. (a) Mennyi az ezüstionok egyensúlyi koncentrációja, ha az összkoncentráció 0,1 M? (b) Milyen a részecskeeloszlás? (c) Mennyi az ammónia összkoncentrációja? (Az ammónia bázikus disszociációs állandója: $1,8 \cdot 10^{-5}$, az ammin-ezüst komplexek lépcsőzetes képződési állandói pedig: $K_1 = 2,1 \cdot 10^3$ és $K_2 = 8,3 \cdot 10^3$.)

Megoldás:

(a) Az oldat pH-ját az egyensúlyi ammóniakoncentráció szabja meg:



hiszen a komplexben (ligandumként) kötött NH_3 az oldat pH-ját nyilvánvalóan nem befolyásolja.

Az $[\text{NH}_3]$ -at az ismert módon (1.2.3.2.) számolva ($[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3}$):

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]}, \quad \Rightarrow \quad [\text{NH}_3] = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,22.$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}}}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,1}{1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,22 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 8,3 \cdot 10^3 \cdot (0,22)^2} =$$

$$= \frac{0,1}{8,44 \cdot 10^5} = 1,18 \cdot 10^{-7}.$$

(b) $[\text{Ag}^+] = 1,18 \cdot 10^{-7}$ (0,0001%),
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 2,1 \cdot 10^3 \cdot 1,18 \cdot 10^{-7} \cdot 2,2 \cdot 10^{-1} = 5,45 \cdot 10^{-5}$ (0,055%),
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,74 \cdot 10^7 \cdot 1,18 \cdot 10^{-7} \cdot 4,84 \cdot 10^{-2} = 9,94 \cdot 10^{-2}$ (99,4%).

(c) $c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] =$
 $= 0,22 + 2 \cdot 10^{-3} + 5,45 \cdot 10^{-5} + 1,988 \cdot 10^{-1} = 0,421 \text{ M}.$

Megjegyzés:

A vizsgált rendszerben a maximális koordinációs számnak megfelelő komplex meglehetősen nagy stabilitású [sőt a két (lépcsőzetes) állandónak a szokásostól eltérő viszonya ($K_2 > K_1$) is jelzi, hogy a sorozatban egy *kiugró stabilitású komplex* képződött]. Ha hozzávesszük ehhez, hogy a ligandum meglehetősen nagy feleslegben van, nem meglepő, hogy az ezüstionok gyakorlatilag diamminkomplekként vannak jelen, emiatt

$$c_M \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+], \quad c_L \approx [\text{NH}_3] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \Rightarrow \quad [\text{NH}_3] \approx c_L - 2 \cdot c_M.$$

(Nyilvánvaló, hogy ilyen egyszerűsítés csak megfelelő feltételek mellett engedhető meg, és visszszámolással ellenőrizni kell.)

1.3.3.3. Mi az egyes részecskefajták egyensúlyi koncentrációja egy olyan oldatban, melyet 50 cm³ 0,04 M CdSO₄ és 50 cm³ 0,2 M KCN elegyítésével kaptunk? (A megfelelő komplexek stabilitási állandói: $\beta_1 = 2 \cdot 10^5$, $\beta_2 = 4 \cdot 10^9$, $\beta_3 = 8 \cdot 10^{13}$ és $\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{17}$.)

Megoldás:

Látható, hogy a stabilitási állandók mellett csak az összkoncentrációk ismeretesek, az elegyítés után (a hígulás miatt):

$$c_M = 0,02 \text{ M} \quad \text{és} \quad c_L = 0,1 \text{ M},$$

így az egyensúlyi ligandum (ill. fémion) koncentrációk precíz számításához ötödfokú egyenletet kellene megoldanunk. Látható azonban az is, hogy a komplexstabilitások nagyok, és a ligandum megfelelőnek tűnő feleslegben van, ezért az előző feladat (1.3.3.2.) meg gondolása alapján feltételezzük, hogy

$$c_M \approx [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}], \quad c_L \approx [\text{CN}^-] + 4 \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}],$$

így
$$[\text{CN}^-] \approx c_L - 4 \cdot c_M = 0,1 - 0,08 = 0,02.$$

Ezt felhasználva az előbbiek szerint:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] &= \frac{0,02}{1 + 2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^9 \cdot 4 \cdot 10^{-4} + 8 \cdot 10^{13} \cdot 8 \cdot 10^{-6} + 1,3 \cdot 10^{17} \cdot 1,6 \cdot 10^{-7}} = \\ &= \frac{0,02}{2,144 \cdot 10^{10}} = 9,3 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

Ellenőrzés:

$$[\text{Cd}(\text{CN})^+] = 2 \cdot 10^5 \cdot 9,3 \cdot 10^{-13} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 3,7 \cdot 10^{-9},$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_2] = 4 \cdot 10^9 \cdot 9,3 \cdot 10^{-13} \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-6},$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_3^-] = 8 \cdot 10^{13} \cdot 9,3 \cdot 10^{-13} \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 5,95 \cdot 10^{-4},$$

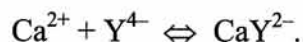
$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{17} \cdot 9,3 \cdot 10^{-13} \cdot 1,6 \cdot 10^{-7} = 1,93 \cdot 10^{-2} (\approx 2 \cdot 10^{-2}),$$

vagyis az alkalmazott feltételezés jó közelítéssel jogosnak tekinthető.

1.3.3.4. Mennyi a kalciumion-koncentráció a sztöchiometrikus Ca-EDTA-komplex 0,02 M oldatában (ideális pH-t feltételezve)?

Megoldás:

A hatfogú etilén-diamin-tetraacetát (EDTA, Y⁴⁻) ligandum két- és többértékű fémekkel (így a kalciumionokkal is, $K_{\text{Ca-EDTA}} = 5 \cdot 10^{10}$) stabilis, 1:1-es sztöchiometriájú komplexet képez:



Esetünkben Ca²⁺ és Y⁴⁻ csak a sztöchiometrikus komplex disszociációjából származhat, így

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}],$$

míg az összkoncentrációk:

$$c_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaY}^{2-}] = 0,02 \text{ M} \quad \text{és} \quad c_L = [\text{Y}^{4-}] + [\text{CaY}^{2-}] = 0,02 \text{ M}.$$

A komplex disszociációjának mértéke a stabilitási állandó (azaz a disszociációállandó reciproka) ismeretében:

$$K = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

számolható. [A probléma (és megoldása) értelemszerűen azonos azzal, amit az 1.2.3. "Gyenge savat, ill. gyenge bázist tartalmazó oldatok pH-jának számítása" c. fejezetben részletesen tárgyaltunk.] Jelen feladatunkban, minthogy a disszociáció az összkoncentrációhoz képest elhanyagolhatóan kis mértékű ($1/\beta \ll 10^2 \cdot c$), ezért:

$$[CaY^{2-}] \approx c_{Ca} = 0,02.$$

$$5 \cdot 10^{10} = \frac{0,02}{[Ca^{2+}]^2}, \quad [Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0,02}{5 \cdot 10^{10}}} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

1.3.4. Sav-bázis reakciók hatása a komplexképződésre

Minden ligandum többé-kevésbé bázis. Ez azt jelenti, hogy az oldatban a protonok és a fémionok vetélkednek a ligandumokért, azaz a két párhuzamos reakció mindig kompetitív reakció, a H^+ -koncentráció növekedése a ligandum protonálódása révén gátolja a komplexképződést.

1.3.4.1. Mennyi az egyensúlyi (szabad) kalciumion-koncentráció a 0,02 M kalcium – etilén-diamin-tetraacetát (Ca-EDTA vagy CaY^{2-}) pH = 5 kémhatású oldatában ?

Megoldás:

A komplex stabilitását jellemző állandó

$$K = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} (= 5 \cdot 10^{10}),$$

eltérően azonban az 1.3.3.4. feladat megoldásától (ahol optimális – nagy – pH-t tételeztünk fel), a komplex disszociációja során szabaddá váló EDTA részleges protonálódása miatt

$$[Ca^{2+}] \neq [Y^{4-}].$$

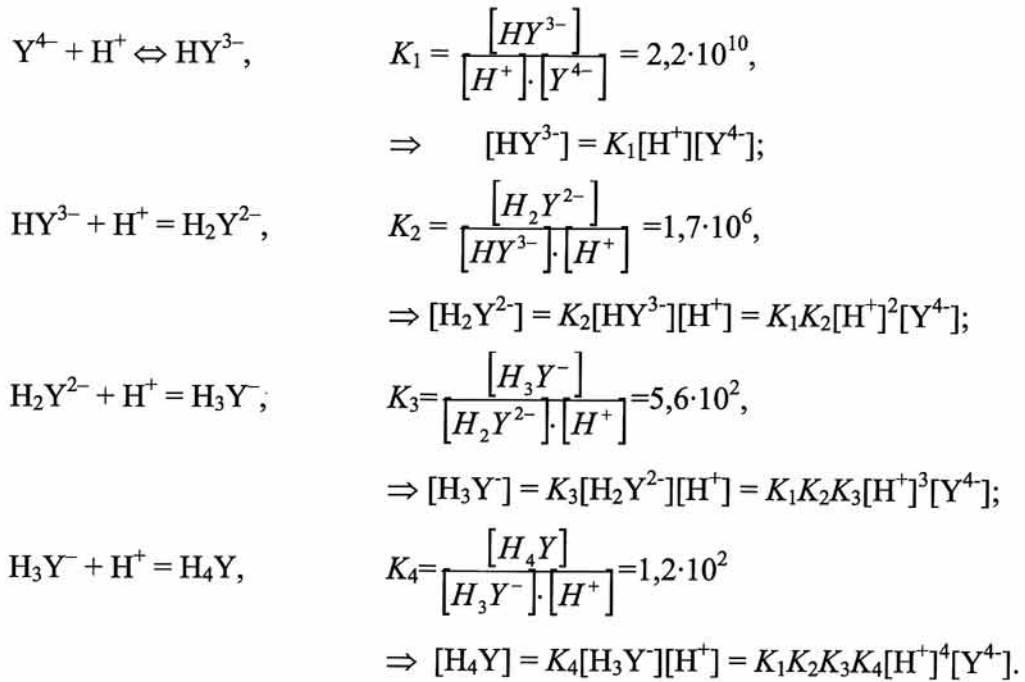
A ligandum összkoncentrációja:

$$c_Y = [CaY^{2-}] + [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y].$$

Az egyszerűsítés érdekében a nem fémkomplexben kötött EDTA jelölésére vezessük be az $[Y]'$ szimbólumot:

$$[Y]' = c_Y - [CaY^{2-}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y].$$

A protonált formák koncentrációját a protonálódási állandók segítségével kifejezhetjük:



(Az ötödik és hatodik protonálódási lépéssel csak erősen savas közegben kell számolni.)

Az így kifejezett értékeket az $[Y]'$ -t jellemző összefüggésbe helyettesítve:

$$[Y]' = [Y^{4-}] + K_1[H^+][Y^{4-}] + K_1K_2[H^+]^2[Y^{4-}] + K_1K_2K_3[H^+]^3[Y^{4-}] + K_1K_2K_3K_4[H^+]^4[Y^{4-}],$$

$$[Y]' = [Y^{4-}](1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+]^3 + K_1K_2K_3K_4[H^+]^4).$$

A zárójelben szereplő – állandó pH mellett csak állandókat tartalmazó – értékeket egy α_H konstansba összevonhatjuk, tehát

$$\alpha_H = 1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+]^3 + K_1K_2K_3K_4[H^+]^4,$$

$$[Y]' = [Y^{4-}] \cdot \alpha_H, \quad \text{ebből pedig} \quad [Y^{4-}] = [Y]' / \alpha_H.$$

A hidrogénion-koncentráció pH = 5-nél 10^{-5} , így

$$\begin{aligned}
\alpha_H &= 1 + 2,2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-5} + 2,2 \cdot 10^{10} \cdot 1,7 \cdot 10^6 \cdot 10^{-10} + 2,2 \cdot 10^{10} \cdot 1,7 \cdot 10^6 \cdot 5,6 \cdot 10^2 \cdot 10^{-15} + \\
&\quad + 2,2 \cdot 10^{10} \cdot 1,7 \cdot 10^6 \cdot 5,6 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 \cdot 10^{-20} = \\
&= 1 + 2,2 \cdot 10^5 + 3,74 \cdot 10^6 + 2,09 \cdot 10^4 + 2,51 \cdot 10^1 = 3,98 \cdot 10^6.
\end{aligned}$$

A feladatban sztöchiometrikus összetételű Ca-EDTA szerepel (sem fémion-, sem EDTA-fölösleg nincs), fémion és EDTA is csak a komplex disszociációja során válik szabaddá, tehát

$$[Ca^{2+}] = [Y]', \quad \text{és} \quad [CaY^{2-}] = c_{Ca} - [Ca^{2+}]$$

így

$$K = \frac{(c_{Ca} - [Ca^{2+}]) \cdot \alpha_H}{[Ca^{2+}]^2}.$$

$$\text{Ebből} \quad [Ca^{2+}]^2 \cdot \frac{K}{\alpha_H} + [Ca^{2+}] - c_{Ca} = 0,$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 1,26 \cdot 10^4 \cdot 0,02}}{2 \cdot 1,26 \cdot 10^4} = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Ha ezt az értéket a $\text{pH} > 11$ kémhatású oldatban számított értékhez (1.3.3.4.: $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) hasonlítjuk, azt tapasztaljuk hogy a savanyítás hatására a komplex nagymértékben bomlott: az egyensúlyi kalciumion-koncentráció több mint hatezerszeresére nőtt, az előbbi elhanyagolhatóval szemben a Ca-EDTA 12,6%-a disszociált.

*

Megjegyzés:

Mint ahogy α_H értéke állandó pH-n konstans, bevezethető egy *látszólagos stabilitási állandó* (K'), pl.:

$$K = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}] \cdot \alpha_H}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}]}, \quad \Rightarrow \quad \frac{K}{\alpha_H} = K' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}]}$$

Esetünkben

$$K' = \frac{5 \cdot 10^{10}}{3,98 \cdot 10^6} = 1,26 \cdot 10^4 = \frac{c_{\text{Ca}} - [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2},$$

így

$$1,26 \cdot 10^4 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] - 0,02 = 0, \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

azonos végeredményre jutunk.

1.3.5. Párhuzamos komplexképződési egyensúlyok

Ha egy fémiont tartalmazó oldat többfajta ligandumot tartalmaz, párhuzamos egyensúlyok alakulnak ki, melynek hatására mind a központi fémion, mind a ligandum(ok) egyensúlyi koncentrációja megváltozik. Hasonló egyensúlyeltolódás következik be, ha két fémion azonos ligandumért lép kompetitív kölcsönhatásba.

Könnyen belátható, hogy az adott fémmel stabilisabb komplexet képező ligandum kiszorítja a kevésbé stabilis komplexet képező ligandumot a komplexből, és két fémion harcából is az kerül ki győztesen, amelyik az adott ligandummal stabilisabb komplexet képez. Az esetek többségében az egyensúlyrendszer(ek) kiértékelésére számítógépre van szükség – a következőkben egy egyszerűsített modellt mutatunk be.

1.3.5.1. Mennyi a cinkionok egyensúlyi koncentrációja és milyen mértékű a Zn-EDTA komplex disszociációja 0,02 M Zn-EDTA ammóniás oldatában, amelyben az egyensúlyi

ammóniakoncentráció 0,05 M? (A pH egyensúlyt befolyásoló hatását a nagy pH miatt elhanyagolhatjuk.)

Megoldás:

Ammóniás oldatban a cinkionok egy része amminkomplexet képez, így:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnY}^{2-}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}].$$

Ha az EDTA-komplexben nem kötött cinkion-koncentrációt $[\text{Zn}^{2+}]'$ -vel jelöljük:

$$[\text{Zn}^{2+}]' = c_{\text{Zn}} - [\text{ZnY}^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}],$$

és az amminkomplexek koncentrációit a képződési állandókkal kifejezzük (v.ö. 1.3.2. és 1.3.3.1.):

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}]' &= [\text{Zn}^{2+}] + K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + \\ &+ K_1K_2K_3K_4[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4 = [\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4), \end{aligned}$$

az 1.3.4.1.-ben alkalmazott megoldáshoz (ahol a hidrogénionok hatását egy α_{H} állandóba vontuk össze) formailag hasonlóan a zárójeles kifejezésre bevezethetjük az α_{L} jelölést:

$$\alpha_{\text{L}} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4.$$

Ha a ligandumkoncentráció konstans, α_{L} is konstans, és segítségével kifejezhetjük a cinkionok egyensúlyi koncentrációját:

$$[\text{Zn}^{2+}]' = [\text{Zn}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{L}}, \quad \text{azaz} \quad [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]' / \alpha_{\text{L}}.$$

A látszólagos stabilitási állandó:

$$K' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{L}} \cdot [\text{Y}^{4-}]} = K / \alpha_{\text{L}}.$$

0,05 M egyensúlyi ammóniakoncentráció esetén (az 1.3.2. táblázat adatait felhasználva):

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{L}} &= 1 + 1,5 \cdot 10^2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 10^4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^6 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} + 6 \cdot 10^8 \cdot 6,25 \cdot 10^{-6} = \\ &= 1 + 7,5 + 7,5 \cdot 10^1 + 7,5 \cdot 10^2 + 3,75 \cdot 10^3 = 4,58 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

$$K' = \frac{10^{17}}{4,58 \cdot 10^3} = 2,18 \cdot 10^{13}.$$

Mivel sem EDTA, sem cinkfölösleg nincs

$$[\text{Zn}^{2+}]' = [\text{Y}^{4-}],$$

ezt behelyettesítve a látszólagos stabilitási állandóra kapott összefüggésbe:

$$K' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \approx \frac{c_{\text{Zn}}}{[\text{Zn}^{2+}]^2},$$

$$[\text{Zn}^{2+}]' = \sqrt{\frac{0,02}{2,18 \cdot 10^{13}}} = 3,03 \cdot 10^{-8}.$$

Az eredmény azt mutatja, hogy az eredeti ZnY^{2-} -komplex gyakorlatilag bomlatlan maradt (az összes mennyiségnek csupán $1,5 \cdot 10^{-4}$ %-a nincs EDTA komplexben).

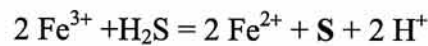
Az egyensúlyi cinkion-koncentráció:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\alpha_L} = \frac{3,03 \cdot 10^{-8}}{4,58 \cdot 10^3} = 6,62 \cdot 10^{-12}.$$

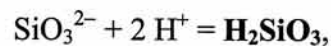
1.4. Csapadékos reakciók

A csapadékkiválás oka nyilván az oldási folyamat ellentéte, vizes oldatok esetén döntően az ionos karakter csökkenése, és kovalensebb típusú kötések kialakulása.

Csapadék képződhet redoxireakcióban, pl.:



vagy sav-bázis reakcióban, pl.:



de az esetek nagy részében a csapadékképződés a komplexképződéses reakcióhoz áll közelebb. Szokás úgy kezelni (s ez számos jelenséggel bizonyítható), hogy a csapadék tulajdonképpen polinukleáris komplex, melyben a kötések többé-kevésbé (és igen ritkán egyenértékűen) háromdimenziós végtelen rendszert hoznak létre.

A csapadék képződéséhez elsődlegesen az szükséges, hogy az oldat túltelítetté váljon, ezt követi a *kristálygócok* kialakulása, majd a *gócok növekedése*. A gócképződés sebessége a relatív túltelítettséggel egyenesen arányos: ha tehát ez hirtelen változik, finom eloszlású csapadék képződik. (A gócnövekedés ugyanis nem a relatív, hanem az abszolút túltelítettség függvénye.)

A finom eloszlású csapadékot melegítéssel tömöríthetjük. Hő hatására ugyanis (kevés kivételtől eltekintve) a csapadékok oldhatósága növekszik.

Az oldhatóság (egy mérethatár alatt) függ a részecskék méretétől is. Az ismert vagy az oldhatósági szorzatok segítségével számolt oldhatóságok mindig 1-2 μm -nél ($1\text{-}2 \cdot 10^{-6}$ m-nél) nagyobb részecskeméretű csapadékokra vonatkoznak, e méret alatt jelentős oldhatóság-növekedés következik be.

A csapadék mindenképpen adszorbeál ionokat az oldatból, előnyben részesítve a “saját” ionokat. Az indifferens ionok közül mindig a nagyobb töltésű, ill. a nagyobb koncentrációjú ion adszorbeálódik jobban.

1.4.1. Az oldhatósági szorzat

A csapadékok oldhatóságának jellemzésére az egyik lehetőség a telített oldat koncentrációjának megadása (mol dm^{-3} , esetleg $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ egységben). Ezt azonban sok tényező jelentősen befolyásolja, így célszerűbb az általános jellemzésre az oldhatósági szorzatokat használni.

Az általános csapadékképződési reakcióra:



felírt oldhatósági szorzat:

$$K_S = [\text{M}]^p \cdot [\text{A}]^q.$$

Ebből az oldhatóság (S , az oldatban levő M_pA_q koncentrációja) a körülmények figyelembe vételével számítható.

Néhány csapadék 25 °C-ra vonatkozó oldhatósági szorzatát a 1.4.1. táblázat ismerteti.

1.4.1. táblázat. Néhány csapadék oldhatósági szorzata szobahőmérsékleten

| Csapadék | K_{S0} | Csapadék | K_{S0} |
|---|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| AgCl | $1,56 \cdot 10^{-10}$ | CuI | 10^{-12} |
| AgBr | $5,1 \cdot 10^{-13}$ | Cu(OH) ₂ | $6,3 \cdot 10^{-19}$ |
| AgI | $1,5 \cdot 10^{-16}$ | CuS | $6,3 \cdot 10^{-36}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $9,0 \cdot 10^{-12}$ | Fe(OH) ₂ | $1,64 \cdot 10^{-14}$ |
| Ag ₂ S | $1,6 \cdot 10^{-49}$ | Fe(OH) ₃ | $1,1 \cdot 10^{-36}$ |
| AgSCN | $4,9 \cdot 10^{-13}$ | HgS | $4 \cdot 10^{-53}$ |
| Al(OH) ₃ | $3,5 \cdot 10^{-34}$ | Mg(OH) ₂ | $1,2 \cdot 10^{-11}$ |
| BaSO ₄ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | MnS | $1,4 \cdot 10^{-15}$ |
| Bi ₂ S ₃ | $1,6 \cdot 10^{-72}$ | PbCl ₂ | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $2 \cdot 10^{-29}$ | PbSO ₄ | $1,06 \cdot 10^{-8}$ |
| CdS | $8 \cdot 10^{-27}$ | Sb(OH) ₃ | $4 \cdot 10^{-42}$ |
| Cd(OH) ₂ | $3 \cdot 10^{-14}$ | ZnS | $1,2 \cdot 10^{-23}$ |
| CoS (β) | $3 \cdot 10^{-26}$ | Zn(OH) ₂ | 10^{-16} |

1.4.2. Csapadékok oldhatósága, a sajátion-hatás

Amennyiben az adott oldatban idegen elektrolit nincs jelen, azaz a csapadék telített oldatáról van szó (az ú.n. *sztoichiometrikus eset*), a fenti egyenletek alapján a következő összefüggések érvényesek az oldatban levő koncentrációkra, mivel

$$[\text{M}] = p[\text{M}_p\text{A}_q] \quad \text{és} \quad [\text{A}] = q[\text{M}_p\text{A}_q],$$

$$S = [M_pA_q] = \frac{[M]}{p} = \frac{[A]}{q}.$$

Az oldhatósági szorzat kifejezésébe bármelyik behelyettesíthető:

$$[M] = \frac{p}{q} [A] = p \cdot S \quad \text{ill.} \quad [A] = \frac{q}{p} [M] = q \cdot S.$$

Ha a csapadék valamelyik ionja ("saját ion") nem csupán a csapadék oldódása révén, hanem más forrásból is szerepel az oldatban (pl. anionok leválasztására fémionfelesleget vagy a fémion leválasztására anionfelesleget alkalmazunk), a fenti egyenlőségsorozat erre nézve megszűnik: az oldhatóság csak a másik (csak a csapadékból származó) ion koncentrációjával jellemezhető. Ha pl. a fémion (M) van feleslegben:

$$S = [M_pA_q] = \frac{[A]}{q} \neq \frac{[M]}{p},$$

koncentrációjára a valódi $[M]$ -et kell az oldhatósági szorzat kifejezésébe helyettesíteni. (Ez az esetek nagy többségében megegyezik a rendszerhez adott idegen elektrolit koncentrációjával, mert a csapadék oldódásából adódó koncentráció-növekedés emellett elhanyagolható.)

Teljesen hasonlóan, ha az anion (A) van feleslegben:

$$S = [M_pA_q] = \frac{[M]}{p} \neq \frac{[A]}{q},$$

és az esetek nagy többségében az ilyen típusú számítások során is elhanyagolható a csapadék oldódásából adódó anionkoncentráció-növekedés az idegen elektrolit lényegesen nagyobb anionkoncentrációja mellett.

1.4.2.1. Mi a koncentrációja a telített bárium-szulfát oldatnak (mi az oldhatósága a bárium-szulfátnak) (a) a sztöchiometrikus bárium-szulfát vizes oldatában, (b) 10^{-3} M K_2SO_4 oldatban, figyelembe véve a csapadék oldódását is, ill. (c) ez utóbbit figyelmen kívül hagyva? ($K_S = 1,08 \cdot 10^{-10}$)

Megoldás:

A $BaSO_4$ képlete alapján $p = q = 1$, és $K_S = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, így

(a) $S = [BaSO_4] = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, tehát $S^2 = 1,08 \cdot 10^{-10}$, $S = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M, míg a (b-c) feltételek esetén

$$S = [Ba^{2+}] \neq [SO_4^{2-}],$$

(b) $[Ba^{2+}] = S$, $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} + S$,

$$K_S = S \cdot (10^{-3} + S) = 10^{-3}S + S^2 = 1,08 \cdot 10^{-10}, \Rightarrow S^2 + 10^{-3} \cdot S - 1,08 \cdot 10^{-10} = 0.$$

$$S = \frac{-10^{-3} + \sqrt{10^{-6} + 4 \cdot 1,08 \cdot 10^{-10}}}{2} = 1,08 \cdot 10^{-7}.$$

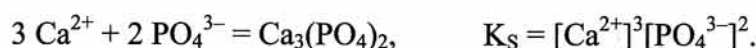
(c) A feltételezés szerint $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-3}$, így

$$K_S \approx S \cdot 10^{-3} = 1,08 \cdot 10^{-10}, \quad \Rightarrow \quad S = \frac{1,08 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,08 \cdot 10^{-7}.$$

Látható, hogy a (b) szerinti teljes megoldásával megegyező eredményt kaptunk, tehát a SO_4^{2-} -főlősleg mellett a csapadék oldódásából származó elhanyagolása valóban jogos volt.

1.4.2.2. Mi az oldhatósága a sztöchiometrikus (tercier) kalcium-foszfátnak (és mennyi a $[\text{Ca}^{2+}]$, ill. $[\text{PO}_4^{3-}]$) (a) elektrolitok távollétében, (b) 10^{-3} M $[\text{Ca}^{2+}]$, ill. (c) 10^{-3} M $[\text{PO}_4^{3-}]$ jelenlétében? (Valamennyi esetben feltételezzük, hogy az oldatok pH-ja optimális, tehát a pH az oldhatóságot nem befolyásolja.) $K_S = 2 \cdot 10^{-29}$.

Megoldás:



$$(a) \quad [\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot S, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2 \cdot S, \quad K_S = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5.$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7,14 \cdot 10^{-7},$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,14 \cdot 10^{-6}, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 1,43 \cdot 10^{-6}.$$

$$(b) \quad [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Ca}^{2+}]^3}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{10^{-9}}} = 1,41 \cdot 10^{-10}.$$

$$\left(S = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{2} = 7,07 \cdot 10^{-11} \right).$$

$$(c) \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-3}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[\text{PO}_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{10^{-6}}} = 2,71 \cdot 10^{-8}.$$

$$\left(S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{3} = 9,05 \cdot 10^{-9} \right).$$

*

A példákban látható, hogy ha a telített oldatokba a csapadékot létrehozó ionok bármelyikét bevisszük, a csapadék oldhatósága erősen csökken. A csökkenés mértéke függ a csapadék sztöchiometriájától (1:1, 2:1 stb. felépítésű-e), hiszen a nagyobb hatványon szereplő komponens koncentrációja jobban befolyásolja az oldhatóságot. Hasonló módon csak azonos felépítésű csapadékok esetén igaz az állítás, hogy a kisebb oldhatósági szorzat oldhatatlanabb csapadékot jelent.

1.4.3. A csapadékok oldódása sav-bázis reakcióban

Magától értetődő, hogy egy bázisjellegű fém-hidroxid csapadék erős sav hozzáadására oldatba megy. [Hasonlóan egyértelműen sav-bázis reakció, ha egy oldhatatlan (polimer) sav (frissen leválasztott kovasav, stb.) lúg hatására feloldódik.] Pl. az alábbi egyensúlyi rendszer (kétértékű fém rosszul oldódó hidroxidja) esetén

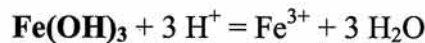


a hozzáadott (erős) sav csökkenti a hidroxidion-koncentrációt, emiatt az egyensúly jobbra tolódik el, és a csapadék – megfelelő savmennyiség esetén – feloldódik.

1.4.3.1. 0,1 g vas(III)-hidroxidot kívánunk feloldani 100 cm³ végtérfogatban. Milyen pH-t kell biztosítani, és hány cm³ 0,1 M (egyértékű) erős savat kell felhasználnunk az oldat készítésénél? [Az Fe(OH)₃ moláris tömege: 106,9; oldhatósági szorzata: 1,1·10⁻³⁶.]

Megoldás:

Ha a 0,1 g Fe(OH)₃ feloldódik:



és 100 cm³ oldatot képez, az oldat vas(III)ion-koncentrációja

$$\frac{0,1 \cdot 1000}{106,9 \cdot 100} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

lesz.

Azt a maximális hidroxidionkoncentrációt, amely mellett ez a vas(III)-tartalom megengedhető, az oldhatósági szorzat segítségével tudjuk kiszámítani:

$$K_S = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 9,35 \cdot 10^{-3} \cdot [OH^-]^3 = 1,1 \cdot 10^{-36}.$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{9,35 \cdot 10^{-3}}} = 4,9 \cdot 10^{-12}, \Rightarrow [H^+] = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-12}} = 2,04 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,69.$$

A felhasznált 0,1 M erős savnak nem csupán a reakcióhoz sztöchiometrikusan (a reakcióegyenlet szerint) szükséges savmennyiséget, hanem az egyensúly fenntartásához szükséges [H⁺]-t is biztosítani kell, így:

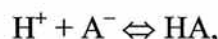
$$(3 \cdot 9,35 \cdot 10^{-3} + 2,04 \cdot 10^{-3}) \frac{100}{0,1} = 30,09 \text{ cm}^3 \text{ (minimálisan).}$$

*

Hasonló a folyamat, ha az MA összetételű csapadék



A⁻ anionja hidrogénionokkal disszociálatlan savat képez



mert a sav-bázis reakció miatt az $[A^-]$ csökken, és ennek hatására az előző egyensúlyi reakció a jobb oldalon jelzett termékek képződése irányába tolódik el: a csapadék feloldódhat.

A reakcióegyenletek egyértelműen jelzik, hogy egy csapadék savban való oldhatósága döntően két tényezőtől függ: a csapadék oldhatósági szorzatától és az anion báziserősségétől.

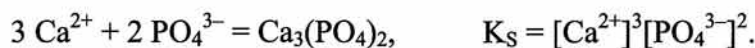
A két tényező egymástól függetlenül nem tárgyalható, hiszen pl. a cianidion erős bázis, ennek ellenére az ezüst-cianid mégsem oldódik fel savakban, mert igen rossz az oldhatósága. Ezzel szemben pl. a szulfácion gyenge bázis (más szóval: a kénsav erős sav), mégis a kevésbé oldhatatlan kalcium-szulfát már 2 M sósavban oldható.

Az igen gyenge bázisok (kloridok, bromidok, jodidok, perklorátok stb.) csapadékainak oldhatóságát a sav nem befolyásolja: ezek savakban nem oldódnak.

A savban való oldódás ezek szerint elsősorban a viszonylag oldhatóbb és határozottabb báziskarakterű komponenst tartalmazó (gyenge savak anionjaival képzett) csapadékok esetén figyelhető meg.

1.4.3.2. Az 1.4.2.2. feladatban a tercier kalcium-foszfát oldhatóságát és a sajátion-hatást vizsgáltuk (feltételezeten optimális pH-n), ismeretes azonban, hogy a vegyület savakban oldható. Mi lesz a sztöchiometrikus összetételű trikálcium-difoszfát oldhatósága olyan oldatokban, melyekben $\text{pH} = 9$, $\text{pH} = 7$ vagy $\text{pH} = 5$? [A $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oldhatósági szorzata: $K_S = 2 \cdot 10^{-29}$; a foszforsav *savi* disszociációs állandói: $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ és $K_3 = 4,7 \cdot 10^{-13}$.]

Megoldás:



Sav hatására a kalciumtartalom kalciumionok formájában oldatba kerül, így

$$c_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}],$$

míg az oldatba jutó foszfátionok a pH függvényében többé-kevésbé protonálódnak:

$$c_{\text{foszfát}} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4].$$

Mínt hogy sztöchiometrikus csapadékról van szó

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot S, \quad \text{valamint} \quad c_{\text{foszfát}} = 2 \cdot S.$$

Felhasználva a foszforsav disszociációs állandóit (az 1.2.8.1. feladat megoldásához hasonlóan):

$$\begin{aligned} c_{\text{foszfát}} &= [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{PO}_4^{3-}]}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{K_3 K_2 K_1} = \\ &= [\text{PO}_4^{3-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_3 K_2 K_1} \right). \end{aligned}$$

Legutolsó összefüggésünk – ha a pH konstans – csak állandókat tartalmaz, így (az 1.3.4.1. feladat megoldásához hasonlóan) egyetlen állandóba vonhatjuk össze:

$$\alpha_H = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_3 K_2 K_1} \right),$$

$$c_{\text{foszfát}} = [\text{PO}_4^{3-}] \cdot \alpha_H \quad \Rightarrow \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{c_{\text{foszfát}}}{\alpha_H}.$$

Behelyettesítve mindezeket az oldhatósági szorzat kifejezésébe:

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \left(\frac{c_{\text{foszfát}}}{\alpha_H} \right)^2 = \frac{(3S)^3 \cdot (2S)^2}{\alpha_H^2} = \frac{108 \cdot S^5}{\alpha_H^2} \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[5]{\frac{K_S \cdot \alpha_H^2}{108}}.$$

Ha eltekintünk a pH hatásától (azaz $\alpha_H = 1$ -et tételezünk fel: lásd az 1.4.2.2. feladatot), az oldhatóságra $S = 7,14 \cdot 10^{-7}$ M értéket kapunk. Meghatározott pH-k eseteiben első lépésként az α_H -értékeket kell kiszámítanunk.

$$\begin{aligned} \text{a) } \quad \text{pH} = 9, \quad [H^+] = 10^{-9}, \quad \alpha_H &= 1 + \frac{10^{-9}}{4,70 \cdot 10^{-13}} + \frac{10^{-18}}{2,91 \cdot 10^{-20}} + \frac{10^{-27}}{2,19 \cdot 10^{-22}} = \\ &= 1 + 2,13 \cdot 10^3 + 3,44 \cdot 10^1 + 4,57 \cdot 10^{-6} = 2,17 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_S \cdot \alpha_H^2}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29} (2,17 \cdot 10^3)^2}{108}} = \sqrt[5]{\frac{9,42 \cdot 10^{-23}}{108}} = \sqrt[5]{8,72 \cdot 10^{-25}} = 1,54 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{b) } \quad \text{pH} = 7, \quad [H^+] = 10^{-7}, \quad \alpha_H = 5,57 \cdot 10^5, \quad S = 1,42 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{c) } \quad \text{pH} = 5, \quad [H^+] = 10^{-5}, \quad \alpha_H = 3,47 \cdot 10^9, \quad S = 4,67 \cdot 10^{-3}.$$

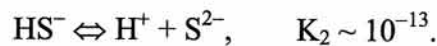
Az eredmények jelzik a kalcium-foszfát oldhatóságának igen erős pH-függését. Megérthetjük, hogy miért válik ki vizeinkből a kalcium-foszfát csapadék (csökkentve a kalcium-tartalmat, de egyben az iszából folyamatosan visszaoldódva biztosítva az eutrofizációt elősegítő foszfátkoncentrációt), hogy miért csökken a foszfor-műtrágyák hatása meszes (viszonylag magas pH-jú) talajokban stb.

*

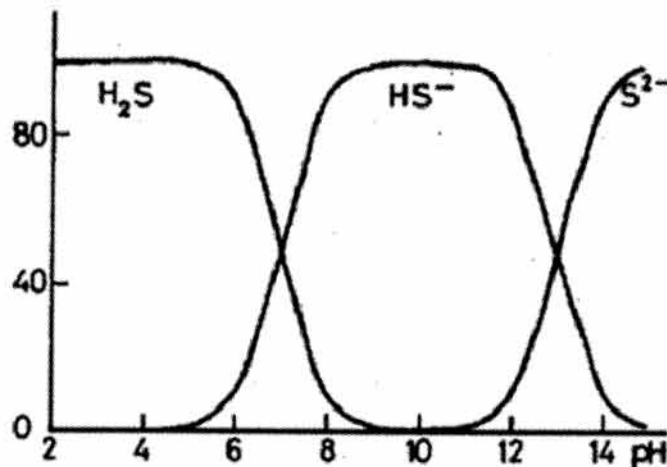
Ha a csapadékképző anion jelentős fölöslegben van, illetve az oldatbeli összkoncentrációját ismerjük, az α_H felhasználásával kiszámolhatjuk az adott pH-n protonátlan formában levő egyensúlyi koncentrációját, és ezt az oldhatósági szorzat kifejezésébe helyettesítve megkaphatjuk az adott körülmények között az oldatban lehetséges fémion-koncentrációt.

*

1.4.3.3. A szulfidion számos fémmel (sőt fémmel is) igen oldhatatlan csapadékot képez. A szulfidok oldhatóságát az oldatok savassága erősen befolyásolja, hiszen a kénhidrogén igen gyenge sav, disszociációs állandói:



Az 1.2.8.2. feladat megoldásához hasonlóan tudjuk számítani a részecskeeloszlás pH függését, és az eredményeket grafikusan ábrázolva a következő (1.4.3.3.) ábrát kapjuk:



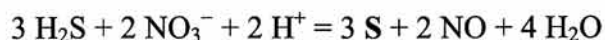
1.4.3.3. ábra.

Jól követhető, hogy még igen lúgos oldatban sem számolhatunk azzal, hogy a szulfid teljes mennyiségében szulfidionként van jelen. 11-es pH-nál lúgosabb oldatokban szulfid- és hidrogén-szulfid-ionok elegyét találjuk; hidrogén-szulfid-ionokat tartalmaznak a pH = 9–11 közötti kémhatású oldatok. Hidrogén-szulfid-ionokat és kénhidrogént tartalmaznak a pH = 5–9 kémhatású oldatok, végül 5-nél kisebb pH-n gyakorlatilag csak kénhidrogén szerepel.

Ha az előző (1.4.3.2.) feladat megoldásához hasonlóan számítani kívánjuk a savak (pH) hatását a szulfidcsapadékok oldhatóságára, az 1.4.1. táblázatban közölt oldhatósági szorzatok alapján azt kaphatjuk, hogy a **MnS** már pH ≤ 5-nél, a **FeS** pH ≤ 3-nál oldódik, a **ZnS** oldására már erős savra van szükség, míg ahhoz, hogy a **CdS** kénhidrogén fejlődés közben oldódjon, az erősen savas oldatot forralni is kell. Az ólom-, réz-, ezüst-, bizmut- és higany-szulfidok nem oxidáló savakban nem oldódnak. (Érdemes megemlíteni, hogy a fémionokat az ún. *Fresenius-rendszer* éppen a fém-szulfidok eltérő oldhatósága alapján csoportosítja.)

1.4.4. A csapadékok oldódása redoxireakcióban

A kénhidrogén – az előbb vázolt tulajdonságain túl – igen könnyen oxidálható, erős redukálószer. Kb. 5 M salétromsavval melegítve, redoxireakció során:



az oldat kénhidrogén-koncentrációja kb. 10^{-25} M-ra csökken. Ha ehhez vesszük a nagy savkoncentráció hatását, az oldat szulfidion-koncentrációja 10^{-45} M-nak becsülhető. [Az említett két koncentráció – ha az Avogadro-számra ($6,02 \cdot 10^{23}$) gondolunk – egyértelműen jelzi, hogy nem reális értékről, hanem csupán egy valószínűségi számról van szó, hiszen egyetlen S^{2-} -ion sem jut minden dm^3 -re.]

Az előbb felsorolt szulfidcsapadékok közül a **PbS**, **CuS**, **Ag₂S** és **Bi₂S₃** oldható (forralás közben) 5 M HNO_3 -ban, egyedül a higany(II)-szulfid az, amelyik még salétromsavas főzéssel sem vihető oldatba.

*

1.4.4.1. Oldódás komplexképződéssel segített redoxi reakcióban. Az előbbieket szerint a **HgS** akkor lenne oldható salétromsavban, ha a redoxireakcióval párhuzamosan gondoskodnánk az oldat higany(II)ion-koncentrációjának csökkentéséről is, még hozzá minimálisan:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{4 \cdot 10^{-53}}{10^{-45}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

értékre.

A higany(II)ion viszonylag stabilis komplexeket képez a kloridionokkal, és könnyen kiszámítható (l. az 1.3.3. és a következő fejezetet is), ha csupán a sztöchiometrikus HgCl_2 kialakulásához szükséges kloridmennyiséget juttatjuk a rendszerhez, az egyensúlyi higany(II)ion-koncentráció máris az előbb jelzett határértékre csökken. A szokásos oxidáló elegyek (mint a királyvíz vagy bróm-sósav) ennél lényegesen nagyobb koncentrációban tartalmaznak kloridot, érthető, hogy bennük a **HgS** is oldódik.

A királyvíz, bróm-sósav oldási mechanizmusa egyéb esetekben is (fémarany, platinafémek stb.) a stabilis klorokomplex-képződéssel együtt járó oxidatív hatással magyarázható.

A komplexképződés hatása redoxireakciókra nagyon sok esetben kimutatható. Pl. az előzőhöz teljesen hasonló az arany oldódása cianidoldatban:



ahol az igen stabilis diciano-aurát-ionok képződése miatt a forró salétromsavnál lényegesen enyhébben oxidáló levegő is képes az arany oxidálására.

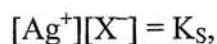
1.4.5. Csapadékok oldása komplexképzéssel

Az előzőekben már láttuk, hogy a komplexképződés a szabad fémion-koncentráció csökkenését eredményezi. Ez pedig az oldhatósági szorzat állandósága folytán (akárcsak az anionkoncentráció csökkenése protonálódás vagy redoxireakció miatt) az oldhatóság növekedéséhez, esetleg a csapadék teljes feloldódásához vezet. Tehát ha egy fémion valamilyen ligandummal komplexképzésre hajlamos, annak a ligandumnak a jelenléte az illető fémion csapadékainak az oldhatóságát jelentősen befolyásolja. Hogy teljes oldódás bekövetkezik-e, az a komplexek stabilitásának és a csapadék oldhatósági szorzatának együttes függvénye.

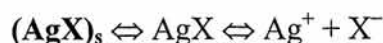
1.4.5.1. Milyen töménységű ammóniaoldatban oldhatók a (sztöchiometrikus) ezüsthálogenidok, ha feltételezzük, hogy a feloldódás után az oldat összes ezüst-koncentrációja 0,01 M lesz. ($K_{S,AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, $K_{S,AgBr} = 5,1 \cdot 10^{-13}$, $K_{S,AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$; az ammin-ezüst komplexek esetén: $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$)

Megoldás:

A csapadékleválást az oldhatósági szorzattal jellemezhetjük:



mely az



egyensúlyi reakcióra vonatkozik. Az egyenlet egyértelműen jelzi, hogy minden olyan reakció, mely az egyensúlyi ezüst- (vagy az egyensúlyi halogenid-) koncentrációt csökkenti, a csapadék feloldódásához vezet.

Ha a feladatban jelzett mennyiségű AgCl feloldódik, akkor

$$[Cl^-] = 0,01 \text{ M} = c_{Ag}.$$

Az oldhatósági szorzat alapján azonban

$$[Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,56 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

lehet, a többi csak komplex(ek) formájában létezik az oldatban.

Bár az ezüstion ammóniával 1:1 komplexet is képez, az 1:2 komplex kiugró stabilitású:

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7,$$

így jó közelítéssel feltételezhetjük, hogy

$$c_{Ag} = [Ag(NH_3)_2^+].$$

Ezt felhasználva

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{c_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+] \cdot \beta_2}} = \sqrt{\frac{0,01}{1,56 \cdot 10^{-8} \cdot 1,7 \cdot 10^7}} = 0,194 \text{ M},$$

$$c_{\text{ammónia}} = 0,194 + 2 \cdot 0,01 = 0,214 \text{ M}.$$

Az érték jelzi, hogy az ezüst-klorid viszonylag könnyen oldódik ammóniában.

Az ezüst-bromid oldásához az előzőek alapján számolva lényegesen több (~3,4 M) ammóniára van szükség, míg az ezüst jodid oldhatóságának számítása során irreális végeredményt kapnánk (megegyezve azzal a gyakorlati tapasztalattal, hogy az ezüst-jodid nem oldódik vizes ammóniaoldatban).

A megoldás általánosítható több komplex egyidejű jelenlétében is. Mindenképpen az egyensúlyi fémion-koncentrációt ($[\text{Ag}^+]$ ill. $[\text{M}]$) kell c_{M} , $[\text{L}]$ és a stabilitási állandók segítségével kifejezni (l. 1.3.3.) és behelyettesíteni az oldhatósági szorzatba. Ebből az egyensúlyi ligandumkoncentráció ($[\text{L}]$) ismeretében számítható az oldhatóság, illetve ha c_{M} ismert, az oldatban lehetséges anionkoncentráció. (A gondolatmenet lényegében az 1.4.3.2. feladatnál alkalmazotthoz hasonló.)

*

1.4.5.2. Általános jelenség, hogy a csapadékleválást okozó anion feleslege komplexet létrehozva oldja a csapadékot. Kérdés hogy milyen egyensúlyi hidroxidion-koncentráció esetén oldódik a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ha feltételezzük, hogy ekkor a fém összkoncentrációja 0,01 M lesz. ($K_{\text{S}} = 10^{-16}$, a hidroxokomplexe: $\beta_4 = 5 \cdot 10^{14}$.)

Megoldás:

A cink-hidroxid csapadék lúgfeleslegben viszonylag könnyen oldódik:



A csapadék oldhatósági szorzata:

$$K_{\text{S}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2,$$

a tetrahydroxo-cinkát komplex stabilitási állandójának definíciója:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}.$$

Fel kell tételeznünk, hogy a csapadék feloldódása során igaz a közelítés:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] (= 0,01).$$

Mivel $[\text{Zn}^{2+}]$ mindkét egyensúlyi állandóban szerepel, azt az oldhatósági szorzatból kifejezve és β_4 egyenletébe helyettesítve:

$$\beta_4 = \frac{[\text{OH}^-]^2 [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{K_{\text{S}} \cdot [\text{OH}^-]^4} = \frac{c_{\text{Zn}}}{K_{\text{S}} \cdot [\text{OH}^-]^2}.$$

Ebből a cink-hidroxid oldásához szükséges, minimális hidroxidion-koncentráció

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{c_{\text{Zn}}}{K_s \cdot \beta_4}} = \sqrt{\frac{0,01}{10^{-16} \cdot 5 \cdot 10^{14}}} = 0,45 \text{ M.}$$

[Ha kiszámoljuk valamennyi cinktartalmú részecskefajta koncentrációját (felhasználva az 1.3.2. táblázat adatait), azt tapasztaljuk, hogy a cink valóban tetrahidroxo-cinkát formájában van jelen az oldatban.]

1.4.5.3. Valamennyi oldódási reakcióban az játszik döntő szerepet, hogy a csapadék oldhatósága vagy a komplexképződési reakció biztosít-e kisebb egyensúlyi koncentrációt. Ha pl. utolsó kérdésünk úgy hangzott volna, hogy oldódik-e a cink-hidroxid csapadék (a) 0,1 vagy (b) 0,5 M nátronlúgban, a részletek elhagyásával csak azt kellene ellenőrizni, hogy a sajátion-hatás vagy a komplexképződés eredményez-e kisebb egyensúlyi cinkion-koncentrációt:

$$[\text{Zn}^{2+}]_1 = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \quad \text{ill.} \quad [\text{Zn}^{2+}]_2 = \frac{c_{\text{Zn}}}{\beta_4 [\text{OH}^-]^4} \quad (\text{oldódás esetén } c_{\text{Zn}} = 10^{-2}).$$

$$(a) \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1}, \quad [\text{Zn}^{2+}]_1 = \frac{10^{-16}}{10^{-2}} = 10^{-14}, \quad [\text{Zn}^{2+}]_2 = \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-13},$$

minthogy $[\text{Zn}^{2+}]_1 < [\text{Zn}^{2+}]_2$, nincs teljes oldódás, csapadék marad vissza.

$$(b) \quad [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-1}, \quad [\text{Zn}^{2+}]_1 = \frac{10^{-16}}{2,5 \cdot 10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-16},$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_2 = \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{14} \cdot 6,25 \cdot 10^{-2}} = 3,2 \cdot 10^{-16},$$

minthogy $[\text{Zn}^{2+}]_1 > [\text{Zn}^{2+}]_2$, a csapadék feloldódik.

1.5. Redoxireakciók vizes közegben

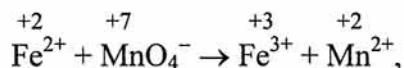
A kémiai reakciók rendszerezése során az egyik fő csoportba azokat a reakciókat sorolhatjuk, melyekben elektronátadás történik, amit legegyszerűbben az ún. oxidációs számokban bekövetkezett változással írhatunk le.

Az *oxidációs számnak* azt a számot nevezzük, mely megmutatja, hogy egy vegyületen belül a kémiai kötésben részt vevő elektronok a vegyületet építő elemek között (egész számban kifejezve) hogyan oszlanak meg. Az elektronokat az elektronegativitási értékek figyelembe vételével (képzeletben) a kisebb elektronegativitású komponensből teljes számban a nagyobb elektronegativitású komponenshez rendeljük. Egy elektron elrendelése az oxidációs szám szempontjából +1, míg egy elektron hozzárendelése –1 értéket jelent. Ez a meghatározás is jelzi, hogy az oxidációs szám az esetek többségében mesterséges fogalom: a kovalens jellegű, sőt tisztán kovalens kötést is elektron hozzárendeléssel, ionos határesetként kezel. Kimutatható azonban, hogy az oxidációs számok növekedése vagy csökkenése mindig valóságos elektronleadást ill. -felvételt takar.

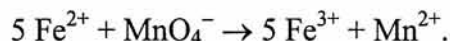
Semleges vegyületekben az alkotók oxidációs számának algebrai összege 0, ionok esetében az ion töltését adja. Vegyületekben a hidrogén oxidációs száma (ritka kivételtől eltekintve) mindig +1, az oxigéné (a peroxidok kivételével) –2. Ezek szerint pl. a ClO_3^- ionban a Cl oxidációs számát a következőképpen kaphatjuk meg: $x + 3 \cdot (-2) = -1$, amiből $x = +5$.

A redoxireakciók egyenleteinek a felírásánál alapvető szempont, hogy a leadott és a felvett elektronok számának, vagyis az összes oxidációszám-növekedésnek és -csökkenésnek egyenlőnek kell lennie.

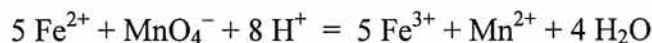
Vegyük példaként a permanganátió két közismert reakcióját: a vas(II)ionokat vas(III)-má, míg az oxalátiókat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) szén-dioxiddá oxidálják, miközben (savas közegben) mangán(II)ionná redukálódnak. Ha felírjuk a reagáló és keletkező komponenseket, és mindegyiknél jelezzük az oxidációs számot is, az első esetben:



azt látjuk, hogy az oxidálószer (a permanganátió) 5 elektron felvételével redukálódott, míg *egy* redukálószer csupán egy elektront adott le. Nyilván az utóbbiból öt vesz részt a folyamatban:

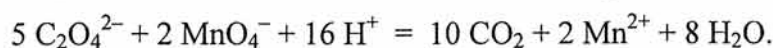
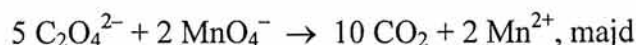
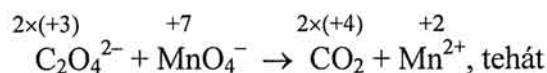


Egyenletünket rendezni kell, hiszen a bal oldalon 9+ töltés és 4 oxigén fölöslege van, míg a jobb oldalon 0 oxigén és 17+ töltés szerepel. Ha (a savas közegnek megfelelően) a bal oldalon 8 hidrogéniont is figyelembe veszünk (melyből 4 vízmolekula keletkezik):



egyenletünk minden szempontból rendben lesz.

A második reakció (kevésbé részletezve):



Általános szabályként azt jegyezhetjük meg, hogy a redoxi egyenlet rendezése során a redukálószer oxidációs számának növekedésével szorozzuk az oxidálószer, és az oxidálószer oxidációs számának csökkenésével a redukálószer. (Ezt követően – ha lehetséges – a faktorokat elosztjuk a legnagyobb közös osztóval.)

A vizes közegben végbemenő redoxifolyamatok során sok esetben figyelembe kell venni (még az egyenlet felírásánál is) a víz vagy disszociációs termékeinek: a hidrogén- és hidroxidionoknak jelenlétét. (Ez utóbbiakat különösen akkor, ha reakcióink kifejezetten savas vagy lúgos oldatban folynak le.)

1.5.1. A standard elektródpotenciál

A (fémes) elemeket elektrokémiai szempontból az eredeti Nernst-összefüggésből levezethető elektródpotenciállal jellemezhetjük:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg c_a,$$

ahol n az elem által ionképződéskor leadott elektronok száma (pozitív ionok esetén); c_a ionjainak az aktivitása abban az oldatban, mellyel érintkezésben van; a rendszer hőmérséklete pedig 25 °C. Következik az egyenletből, hogy az E_0 *standard elektródpotenciált* közvetlenül akkor mérhetjük, ha c_a egységnyi (1 mol·dm⁻³), és a viszonyító elektród (megegyezés szerűen a standard hidrogénelektrod) potenciálja 0. Ha a hőmérsékletre a 25 °C-ot nem kötjük ki, általánosabban *normál elektródpotenciálról* beszélünk (s ekkor a 0,059 érték is megfelelően változik).

Negatív töltésű ionokat képező nemfémes elemeknél az egyenlet értelemszerűen módosul: a második tag előjele – lesz. Néhány elem standard elektródpotenciál értékét a 1.5.1. táblázat ismerteti.

A standard elektródpotenciálok értékeiből számos következtetés vonható le, pl. a fémek savban való oldására, elemi állapot képződésére redoxireakciókban stb. Nagy vonalakban: az alacsonyabb normálpotenciálú fém a magasabb normálpotenciálú ionjait oldatból redukálni tudja.

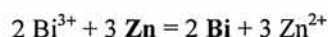
1.5.1. táblázat. Néhány elem standard elektródpotenciálja.

| | | | | | |
|---------------------|---------|----------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Li/Li ⁺ | -3,00 V | Fe/Fe ²⁺ | -0,44 V | As/As ^{III} | +0,30 V |
| K/K ⁺ | -2,92 V | Cd/Cd ²⁺ | -0,40 V | 2 I ⁻ /I ₂ | +0,54 V |
| Ca/Ca ²⁺ | -2,84 V | Co/Co ²⁺ | -0,27 V | Ag/Ag ⁺ | +0,81 V |
| Na/Na ⁺ | -2,71 V | Ni/Ni ²⁺ | -0,23 V | Hg/Hg ²⁺ | +0,86 V |
| Mg/Mg ²⁺ | -2,38 V | Sn/Sn ^{II} | -0,14 V | Pd/Pd ²⁺ | +0,95 V |
| Al/Al ³⁺ | -1,66 V | Pb/Pb ²⁺ | -0,13 V | 2 Br ⁻ /Br ₂ | +1,07 V |
| Mn/Mn ²⁺ | -1,05 V | H ₂ /2 H ⁺ | ±0,00 V | Pt/Pt ²⁺ | +1,20 V |
| Zn/Zn ²⁺ | -0,76 V | Bi/Bi ³⁺ | +0,23 V | 2 Cl ⁻ /Cl ₂ | +1,36 V |
| Cr/Cr ³⁺ | -0,71 V | Sb/Sb ^{III} | +0,24 V | Au/Au ⁺ | +1,70 V |

1.5.1.1. Mennyire csökken le a bizmution-koncentráció, ha egy bizmutionokat tartalmazó oldathoz (feleslegben) fém cinket adunk?

Megoldás:

A



reakció – ha a fém cink feleslegben van – addig megy, amíg a két elektródpotenciál (E_{Zn} és E_{Bi}) egyenlővé nem válik, azaz

$$E_{0,1} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = E_{0,2} + \frac{0,059}{3} \lg [\text{Bi}^{3+}]$$

egyenlőség ki nem alakul.

Feltételezve, hogy a reakció végén a cinkionok koncentrációja 0,01 M és behelyettesítve a megfelelő standard elektródpotenciál-értékeket:

$$-0,76 + 0,0295 \cdot \lg (10^{-2}) = 0,23 + 0,0197 \cdot \lg [\text{Bi}^{3+}];$$

$$-0,76 - 0,059 = 0,23 + 0,0197 \cdot \lg [\text{Bi}^{3+}];$$

$$\lg [\text{Bi}^{3+}] = -\frac{1,049}{0,0197} = -53,3;$$

$$[\text{Bi}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-54} \text{ M.}$$

A reakció lefutása után irreálisan kicsi értéket kapunk a bizmution-koncentrációra, jelezve, hogy a bizmut redukciója kvantitatívan végbement.

[Meg kell jegyezni, hogy az $5 \cdot 10^{-54}$ M értéknek nincs kémiai értelme, csupán valószínűséget jelent. Ez a megállapítás érvényes minden olyan esetre, amikor számításunkban az Avogadro-számot ($6 \cdot 10^{23}$) meghaladó értéket vagy annak reciprokjánál ($1,7 \cdot 10^{-24}$) kisebb végeredményt kapunk.]

1.5.2. A standard redoxipotenciál

A redoxipotenciált akkor észleljük, ha egy olyan oldatba, mely egy anyag oxidált és redukált formáját egyaránt tartalmazza, sima platinaelektrodot merítünk, s viszonyító (alapdefiníció szerint: normál hidrogén) elektróddal szemben megfelelő módon mérjük az így kialakult galvánelem elektromotoros erejét. (Egy fém elektrokémiai reakciója mindig redoxireakciót jelent. Ebből is következik, hogy elvileg az elektród- és a redoxipotenciál között különbség nincsen, s a megfelelő egyenletek kezelése is azonos.)

A redoxipotenciál értékét a Nernst–Peters-egyenlet jellemzi, ennek 25 °C hőmérsékletre vonatkoztatott formája:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

ahol E az aktuális, E_0 a standard redoxipotenciál, $[ox]$ az adott anyag oxidált, míg $[red]$ a redukált formájának koncentrációja (aktivitása), n pedig a két forma közötti elektronszám (oxidációs szám) különbség. Az egyenletből láthatóan $E = E_0$, ha az oxidált és a redukált forma koncentrációja egyenlő, illetve általánosabban, ha a reakcióban részt vevő valamennyi részecske (beleértve a hidrogénionokat és az esetleges komplexképzőket stb. is) aktivitása 1 mol dm^{-3} .

A legfontosabb redukáló- és oxidálószerke 25 °C-ra vonatkozó standard redoxipotenciál-értékeit *1.5.2. táblázatunk* ismerteti. (A felsorolásban nem szerepelnek a már ismertetett, de ebbe a témakörbe is tartozó normál elektródpotenciál-értékek.)

1.5.2. táblázat. Néhány redoxirendszer standard redoxipotenciálja

| Az elektródreakciók és E ₀ -értékeik | Az elektródreakciók és E ₀ -értékeik |
|--|--|
| $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$ - 1,65 V | kinon/hidrokinon + 0,70 V |
| $2 \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$ - 1,40 V | $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ + 0,77 V |
| $\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-$ - 1,15 V | $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} = \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$ + 0,89 V |
| $\text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^-$ - 1,05 V | $2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$ + 0,92 V |
| $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ - 0,96 V | $\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ + 1,08 V |
| $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ - 0,90 V | $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,23 V |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$ - 0,41 V | $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,23 V |
| $\text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e} = \text{N}_2\text{H}_5^+$ - 0,23 V | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,33 V |
| $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2$ ± 0,00 V | $\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ + 1,44 V |
| $\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ + 0,10 V | $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ + 1,45 V |
| $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2 \text{e} = \text{Sn}^{\text{II}}$ + 0,15 V | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ + 1,52 V |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$ + 0,167 V | $\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}$ (1 N HCl) + 1,28 V |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e} = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ + 0,17 V | (1 N H ₂ SO ₄) + 1,44 V |
| aszkorbinsav/dehidroaszkorbinsav + 0,18 V | (1 N HNO ₃) + 1,61 V |
| $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ + 0,20 V | (1 N HClO ₄) + 1,70 V |
| $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} = 4 \text{OH}^-$ + 0,41 V | $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,69 V |
| $\text{IO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ + 0,49 V | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ + 1,70 V |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ + 0,56 V | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,77 V |
| $\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$ + 0,57 V | $\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$ + 1,82 V |
| $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ + 0,68 V | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e} = 2 \text{SO}_4^{2-}$ + 2,05 V |

Két különböző tulajdonságú redoxirendszer esetén:

$$E_1 = E_{0,1} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} \quad \text{és} \quad E_2 = E_{0,2} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

Ha a két rendszert összeöntjük, mindaddig végbemegy a redoxireakció, amíg (a kiindulási koncentrációktól is függő) egységes redoxipotenciál nem alakul ki, azaz

$$E = E_1 = E_2$$

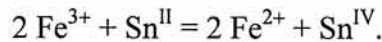
illetve

$$E_{0,1} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_{0,2} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

Ha az 1. anyagunk az oxidálószer (azaz $E_1^0 > E_2^0$), az egyenlőség csak akkor állhat fenn, ha az $[ox_1] : [red_1]$ arány kicsi, az $[ox_2] : [red_2]$ arány pedig nagy értéket vesz fel. Más szóval: az oxidálószer a redukált, a redukálószer az oxidált formába megy át. Ilyen módon – megfelelő átrendezések és meggondolások után – a különböző rendszerekben kialakuló koncentráció-viszonyokat számolni lehet.

A standard redoxipotenciálok ismerete önmagában is tájékoztatást ad a bekövetkező reakció irányáról: a magasabb standard potenciálú rendszer oxidált formája képes reagálni az kisebb standard potenciálú komponens redukált formájával (hacsak kinetikai okok nem gátolják a reakciót). Minél nagyobb E_1^0 értéke, annál erősebb oxidálószer az oxidált forma; minél kisebb E_2^0 értéke, annál erősebb redukálószer az adott redoxi rendszer redukált formája.

1.5.2.1. Mi lesz az oldatra jellemző redoxipotenciál és a változatlanul maradó Fe^{3+} -ionok koncentrációja, ha egy 0,1 M vas(III)oldathoz olyan feleslegben adunk ón(II)ionokat, hogy az ónionok összkoncentrációja ugyancsak 0,1 M legyen. Feltételezzük, hogy az oldat megfelelően savas, és benne csupán az alábbi egyszerűsített reakció megy végbe:



Megoldás:

Mínt hogy a redukálószer feleslegben van, és a két rendszer standard redoxipotenciálja között jelentős (0,5 V-ot meghaladó) különbség van, első közelítésként kvantitatív reakciót tételezhetünk fel. Ekkor a reakcióegyenlet alapján:

$$[Sn^{IV}] = 0,5 \cdot [Fe^{2+}],$$

tehát

$$[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ M}, \quad [Sn^{IV}] = 0,05 \text{ M} \quad \text{és} \quad [Sn^{II}] = 0,05 \text{ M}.$$

Ezeket az értékeket az E_0 adataival együtt a fent ismertetett kifejezésünkbe helyettesítjük:

$$0,15 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,05}{0,05} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{0,1},$$

az egyensúlyi vas(III)koncentráció egyszerűen számítható:

$$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{0,1} = \frac{0,15 - 0,77}{0,059} = -10,51; \quad \Rightarrow \quad [Fe^{3+}] = 3,10 \cdot 10^{-11} \text{ M}.$$

Látható, hogy a vas(III)ionok szinte tökéletesen redukálódtak (tehát a kvantitatív reakció feltételezése jogosnak bizonyult).

1.5.3 Redoxireakciók egyensúlyi állandója

Az előzőekben levezetett összefüggés az ismert szabályok alapján rendezett általános redoxireakcióra vonatkozik:



melyre érvényes a tömeghatás törvénye, így felírható a

$$K = \frac{[\text{red}_1]^{n_2} [\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{ox}_1]^{n_2} [\text{red}_2]^{n_1}}$$

egyensúlyi állandó.

Ha kapcsolatot kívánunk találni a K állandó, valamint az $E_{0,1}$ és $E_{0,2}$ normál redoxipotenciálok között; akkor az aktuális redoxipotenciálok egyenlőségéből kiindulva:

$$E_1 = E_2$$

az egyensúlyi állapotra levezethető összefüggés (ahogy az előzőekben már láttuk):

$$E_{0,1} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E_{0,2} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}.$$

Szorozzuk be egyenletünk valamennyi tagját $n_1 \cdot n_2$ -vel:

$$n_1 n_2 E_{0,1} + n_2 \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = n_1 n_2 E_{0,2} + n_1 \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}.$$

Az egyenletet rendezve:

$$n_1 n_2 (E_{0,1} - E_{0,2}) = 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{red}_2]^{n_1}} - 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_1]^{n_2}}{[\text{red}_1]^{n_2}},$$

majd a kijelölt műveletet elvégezve:

$$n_1 n_2 (E_{0,1} - E_{0,2}) = 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_2]^{n_1} [\text{red}_1]^{n_2}}{[\text{red}_2]^{n_1} [\text{ox}_1]^{n_2}} = 0,059 \cdot \lg K$$

a kívánt kapcsolatot megtaláltuk.

Az egyensúlyi állandókból – természetesen – ugyanazok a számszerű következtetések vonhatók le, mint előbb a normál redoxipotenciálokból.

1.5.4. A pH hatása redoxireakciókra

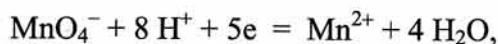
A hidrogénion-koncentráció nem csupán a víz redoxitulajdonságait befolyásolja, hanem – ahogy az 1.5.2. táblázatban is láttuk – a legtöbb redoxifolyamatban igen komoly szerepet játszik. Ilyen esetekben a Nernst-Peters egyenlet \lg -os kifejezését ki kell egészíteni (az egyensúlyi

állandókhhoz hasonlóan) a $[H^+]$ megfelelő hatványával. (A normál potenciálértékek egységnyi hidrogénion-koncentrációra, $pH=0$ -ra vonatkoznak!)

1.5.4.1. Mi lesz a MnO_4^-/Mn^{2+} rendszer redoxipotenciálja $pH = 2$ -nél? ($E_0 = + 1,52$ V)

Megoldás:

A permanganátot igen gyakran alkalmazzuk, mint erélyes oxidálószer:



igen előnyös standard redoxipotenciálja azonban egyértelműen $pH = 0$ -hoz, 1-es hidrogénion-aktivitáshoz (ami 1 M-nál töményebb savoldatot jelent) kötött. Szigorúan véve a Nernst-Peters összefüggést az előbbi reakcióegyenlet alapján

$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

formában kellene felírni, azonban mivel $[H^+] = 1$ és $[H^+]^8$ is egyenlő 1-gyel, tehát elhagyható.

Eléggé savas közegben (kb. $pH=3$ -ig) azonban a permanganát változatlanul ötelektronos lépésben képes oxidálni, a $pH = 0$ -tól eltérő savasságot azonban figyelembe kell vennünk.

A $pH = 2$ $[H^+] = 10^{-2}$ -t jelent, tehát

$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot (10^{-2})^8}{[Mn^{2+}]}$$

Az egyenletet átrendezhetjük:

$$E = E_0 + 0,0118 \cdot \lg 10^{-16} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

és a két (konstans) tagot összevonhatjuk:

$$E_0 + 0,0118 \cdot \lg 10^{-16} = 1,52 + 0,0118 \cdot (-16) = 1,33 \text{ V.}$$

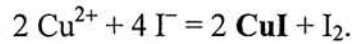
Az így kapott érték ("látszólagos normál potenciál") az ún. *formál potenciál* (E'_0), mely mindaddig, amíg a körülmények konstansak (esetünkben a $pH = 2$), ugyanúgy használható, mint a standard redoxipotenciál:

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

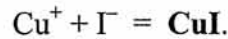
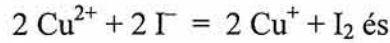
Egyértelműen kitűnik azonban, hogy a hidrogénion-koncentráció csökkenésével a permanganátion oxidációs ereje is jelentősen csökken.

1.5.5. Csapadékleválás hatása redoxireakciókra

Közismert tény, hogy a réz(II)ionok a jodidionokat elemi jóddá oxidálják réz(I)-jodid csapadék kiválása közben:



A folyamatot gondolatban kétfelé választhatjuk, egy redoxi és egy csapadékképződési reakcióra



Ha a redoxireakció során csak azt vennénk figyelembe, hogy a $\text{I}_2/2\text{I}^-$ rendszer standard redoxipotenciálja (0,54 V) nagyobb, mint a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ rendszeré (0,17 V), azt kellene feltételezni, hogy ha réz(II)-oldathoz jodidionokat adunk, reakció nem következhetne be.

Igen ám, de jodidionok jelenléte a réz(I)ion koncentrációját csapadékleválás miatt igencsak korlátozza. Ha feltételezzük, hogy oldatunkban az egyensúlyi jodidkoncentráció 0,1 M, az oldhatósági szorzat segítségével számolhatjuk a réz(I)ionok maximális koncentrációját:

$$K_s = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 10^{-12} \quad \Rightarrow \quad [\text{Cu}^+] = \frac{10^{-12}}{0,1} = 10^{-11} \text{ M}.$$

Az értéket a Nernst egyenletbe helyettesítve:

$$E = E_0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{10^{-11}},$$

és összevonva a kifejezésben szereplő állandókat egy *formálpotenciált* tudunk számítani:

$$E'_0 = 0,17 + 0,059 \cdot 11 = 0,82 \text{ V}.$$

Látható, hogy a réz(II)ionok oxidáló ereje jelentősen megnőtt [más szóval a réz(I)-jodid csapadék képződése a folyamatot rendkívül erősen befolyásolta] és így – a tapasztalattal jó egyezésben – bekövetkezhet a jodid→jód oxidáció.

1.5.6. Komplexképződés hatása redoxireakciókra

A komplexképződés (a csapadékképződéshez némileg hasonlóan) azáltal befolyásolja a redoxipotenciált (és esetleg a reakciók kimenetelét), hogy az oxidált és/vagy a redukált forma Nernst-egyenletben szereplő szabad ionjainak koncentrációját csökkenti.

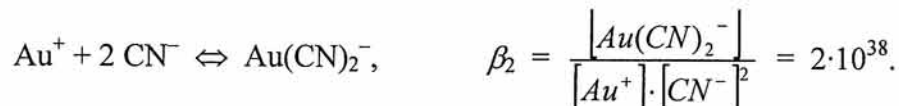
1.5.6.1. Miért oldódik az arany kálium-cianid-oldatban (v.ö. 1.4.4.1.), holott nemesfém ($E_0 = 1,70 \text{ V}$), és – szemben a fémezüsttel – még salétromsavban (“választóvíz”) sem oldódik?

Megoldás:

A rendszerre jellemző elektródpotenciált a következő összefüggés írja le:

$$E = E_0 + 0,059 \cdot \lg [\text{Au}^+],$$

de az arany(I)ionok egyensúlyi koncentrációját erősen befolyásolja, hogy cianidionokkal nagyon stabilis komplexet képez:



Ebből

$$[\text{Au}^+] = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2 [\text{CN}^-]^2} \quad \text{így} \quad E = E_0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2 [\text{CN}^-]^2}.$$

Ha feltételezzük, hogy az erősen lúgos oldatban a cianidionok egyensúlyi koncentrációja konstans, utolsó egyenletünket felbonthatjuk:

$$E = E_0 - 0,059 \cdot \lg(\beta_2 [\text{CN}^-]^2) + 0,059 \cdot \lg[\text{Au}(\text{CN})_2^-].$$

A kifejezés konstans tagjait összevonva megkapjuk a formálpotenciált, pl. $[\text{CN}^-] = 10^{-2}$ M esetén:

$$E'_0 = E_0 - 0,059 \cdot \lg(\beta_2 [\text{CN}^-]^2) = 1,70 - 0,059 \cdot \lg(2 \cdot 10^{38} \cdot 10^{-4}) = -0,32 \text{ V},$$

és ebből kiderül, hogy a rendszer igen erősen redukálóvá vált.

1.5.6.2. Mennyit változik egy vas(III)- és vas(II)-ionokat egyaránt 0,01 - 0,01 M koncentrációban tartalmazó oldat redoxipotenciálja, ha annyi foszforsavat adunk hozzá, hogy az oldatban az összes foszfátkoncentráció 0,1 M legyen? (Az oldat kénsavat is tartalmaz, pH-ja 1. Az E_0 értéke a vas(III)/vas(II) rendszer esetén 0,77 V; az $\text{Fe(III)} - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ komplex képződési állandója 10^{21} . A foszforsavra vonatkozó adatok az 1.2.8. fejezetben találhatóak.)

Megoldás:

Ha külső hatás nem érné, az

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

összefüggéssel és a kérdésben szereplő adatokkal jellemzett rendszer redoxipotenciálja: 0,77 V.

A vas(III)ionok viszont igen stabilis komplexet képeznek a dihidrogén-foszfát-ionokkal [szemben a vas(II)ionokkal, melyek oxigéndonorú ligandumokkal általában nem képeznek komplexet]:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{21}, \quad \Rightarrow \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}]}{K [\text{H}_2\text{PO}_4^-]},$$

és feltételezhetjük, hogy teljes mennyisége ebben a komplexben van.

Az 1.2.8. táblázatból kiolvasható, hogy 0,1 M összkoncentráció mellett pH = 1-nél a dihidrogén-foszfát-ionok egyensúlyi koncentrációja: $6,97 \cdot 10^{-3}$ M, így

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{c_{\text{vas(III)}}}{K [H_2PO_4^-] [Fe^{2+}]}$$

A konstans tagokat ismét formálpotenciálba vonva össze:

$$E'_0 = 0,77 - 0,059 \cdot \lg(10^{21} \cdot 6,97 \cdot 10^{-3}) = -0,34 \text{ V,}$$

látható, hogy a rendszer erősen redukálóná vált annak ellenére, hogy *formailag* a Nernst-Peters-egyenlet nem változott:

$$E = E'_0 + 0,059 \lg \frac{c_{\text{vas(III)}}}{c_{\text{vas(II)}}}$$

*

Hasonlóan többlépéses komplexképződés hatását is figyelembe vehetjük: mindig a szabad ionformák egyensúlyi koncentrációját kell az 1.3.2. és 1.3.3. fejezetben leírtak szerint kifejezni ($[M] = c_M / \alpha_L$) és behelyettesíteni a Nernst-Peters egyenletbe.

Az 1.5.5.-6. fejezetek tanulságaként érdemes a következő szabályokat megjegyezni:

(1) ha a komplex vagy a csapadék elsődlegesen a redoxirendszer redukált formájával képződik, az egész folyamat az ennek megfelelő irányba (a redoxipotenciál pedig a pozitívabb érték felé) tolódik el;

(2) ezzel szemben, ha az adott rendszer oxidált formája képez stabilisabb komplexet vagy válik le oldhatatlanabb csapadékként, a reakció eltolódása ezek felé várható, a redoxipotenciál értéke a Nernst-egyenletnek megfelelően csökken.

LABORATÓRIUMI PRAKTIKUM

2.1. Laboratóriumi munkaszabályok

A laboratóriumi munka megkezdése előtt át kell tanulmányoznunk a megfelelő fejezeteket a tankönyvekből, valamint az előkészítő előadáson elhangzottakat, amelyek a soron következő feladatokra vonatkoznak. Fel kell írunk a megfelelő reakció-egyenleteket, és tudatosan megterveznünk a gyakorlati munkát lehetőleg otthon, hogy a laboratóriumban eltöltött időt minél jobban ki tudjuk használni.

A kísérleteket ne kezdjük el addig, ameddig az összes szükséges eszközt és anyagot elő nem készítettük, és nem győződünk meg arról, hogy az esetleges készülékeket jól állítottuk össze, stb. Az edények méretét a felhasznált anyag mennyisége szabja meg.

Az előírásnak megfelelő sorrendben végezzük az egyes műveleteket, figyelembe véve az elővigyázatossági rendszabályokat.

A szilárd anyagokat műanyag kanállal vesszük ki a tároló edényből. Folyadékból és szilárd anyagból a felesleget tilos visszatenni, ha kivettük a reagens üvegből. Saját eszközzel a reagensüvegekbe belenyúlni tilos.

A laboratóriumi asztalt, ahol dolgozunk, tisztán és rendben kell tartanunk. Csak azok az eszközök és anyagok legyenek ott, amelyek az éppen esedékes kísérlethez szükségesek. A közös anyagokat vagy reagenseket felhasználás után azonnal tegyük vissza az arra kijelölt helyre.

Ha a kísérleti munka során víz ömlik ki, töröljük szárazra az asztalt szivaccsal vagy törlőruhával. Sav vagy egyéb vegyszer kiöntésekor töröljük le és még vízzel is mossuk le az asztalt. A felhasznált edényeket lehetőleg gyorsan mosogassuk el, míg semmi nem szárad rá, mert azután már igen nehéz kimosni. A mosogatás végén desztillált vízzel is öblítsünk.

A vízvezeték kiöntőjébe nem szabad beledobni szűrőpapírt, durva csapadékokat, mert eltömheti a lefolyó csövét. Ezeket a kiöntő alatt elhelyezett tálba kell dobni. Ugyancsak nem szabad a lefolyóba önteni a tömény savakat, csak nagymértékű hígítás után, valamint tűzveszélyes folyadékokat és mérgező anyagokat. Ezeket a megfelelő gyűjtőedényekbe öntsük.

Amennyiben a feladat elvégzése során mérges gázok vagy savgőzök fejlődnek, jól szívó vegyifülke alatt dolgozzunk. Bepárlást is lehetőleg fülke alatt végezzünk.

A laboratóriumi munkáról jegyzőkönyvet kell vezetni. A jegyzőkönyv tükrözze az elvégzett munkát, pontos és jól áttekinthető legyen. Lehetőleg a füzet baloldalára írjuk fel az észleléseket, jobb oldalára pedig az egyenleteket és a számításokat.

A munka befejeztével asztalunkat tisztán hagyjuk ott, rakjuk el – megfelelő felirattal ellátva – az esetlegesen félbemaradt munkát is, ügyelve azonban arra, hogy a közös használatra szánt eszközöket ne tegyük el, hanem adjuk vissza a laboránsnak.

Az összes víz és gázcsapot zárjuk el a laboratóriumból való távozás előtt.

Laboratóriumi helyiségben ne tartsunk élelmiszert és ruházatot, lehetőleg csak a jegyzőkönyv legyen kint az asztalon. Laboratóriumban tilos enni és dohányozni, valamint laboratóriumi üvegedényből vizet inni.

Védőruha, munkaköpeny viselése kötelező.

2.2. Elővigyázatossági rendszabályok a laboratóriumi-munkában és elsősegélynyújtás

A balesetek elkerülése végett a munkavédelmi rendszabályokat be kell tartanunk.

A laboratóriumi munka során alkalmazott vegyszerek nagy része mérgező (arzen, higany, króm, báriumvegyületek, cianidok stb.), ezért ügyelnünk kell arra, hogy szájunkba semmiféle vegyszer ne kerüljön. Minden ismeretlen anyagot mérgezőnek kell tekintenünk. Tilos maró- vagy mérgező anyagot tartalmazó folyadékot szájjal pipettázni. Ha ennek ellenére valamilyen vegyszer a szájunkba került, ne nyeljük le, hanem azonnal köpjük ki és ezután igen bő vízzel alaposan öblítsük ki szánkat. Sok vegyület a bőrön keresztül is felszívódhat (talliumvegyület, szén-tetraklorid), a bőrre került vegyszert is azonnal mossuk le. Igen sok vegyszer, de különösen a tömény savak és lúgok, ha bőrünkre vagy szemünkbe jutnak, erősen felmarják az érintett felületeket, nehezen gyógyuló égési sebeket okozva. Ezért különös elővigyázatosságot igényel az ezekkel a vegyszerekkel történő munka.

Igen fontos elővigyázatossági szabály, hogy tömény savak és lúgok hígításakor mindig úgy járunk el, hogy vízbe vékony sugárban hűtés közben kevergetve öntsük a tömény oldatokat, mert fordított sorrendben öntve a hirtelen felszabaduló nagy hőmennyiség hatására a rendszer annyira felmelegszik, hogy felforrhat és kifröccsen az edényből, szemünkbe, bőrünkre juthat. Ugyancsak ne elegyítsük egymással a tömény savakat és lúgokat, mert ebben az esetben is nagymennyiségű hő szabadul fel. A földre kiömlött tömény kénsavat homokkal itassuk fel.

Ha bőrünkre tömény sav vagy lúg kerül, *azonnal* mossuk le igen bő vízzel, majd 3 %-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal (vagy híg bóraxoldattal) semlegesítsük a sav hatását, ill. 3 %-os bórsav- (vagy híg ecetsav-) oldattal a lúg hatását. A sérült bőrfelületet égés elleni olajjal vagy más szerrel (Irix, Naksol) kenhetjük be. Súlyosabb esetben forduljunk orvoshoz.

Ha sav vagy lúg a szemünkbe fröccsen, nagyon bő vízzel mossuk ki a szemből a belekerült anyagot és azonnal forduljunk orvoshoz. Különösen veszélyes a szemre a tömény lúgoldat. Éppen ezért fokozott elővigyázatosságot igényel a lúgos oldatok melegítése. Forró tömény lúgoldattal való munkánál védőszemüveg használata ajánlatos.

További igen fontos szabály, hogy kémszerek adagolásakor vagy melegítésekor ne hajoljunk az edény fölé, nehogy a folyadék arcunkba vagy szemünkbe jusson. Vigyázzunk társainkra is!

Az elemi bróm a bőrön súlyos égési sebeket okoz, gőzei mérgezők – csak elszívófülke alatt dolgozzunk vele és használjunk gumikesztyűt.

A reakció során keletkezett gázokat ne szagoljuk közvetlenül, hanem kezünkkel enyhe légáramot hajtva nagyon óvatosan szagoljuk meg, különösen ha a fejlődő gáz mérgező is.

Amennyiben egészségre ártalmas gázok vagy gőzök (kénhidrogén, klór, bróm, stb.) keletkeznek a reakciók során, jól szívó vegyifülke alatt dolgozzunk. Ha valaki rosszul lesz vagy elájul, azonnal vigyük ki friss levegőre. A laboratóriumi helyiségek jó szellőztetéséről gondoskodnunk kell.

Minden edényt, amelyben anyagokat tárolunk, címkével és felírással kell ellátni.

Ammóniás ezüstoldatot nem szabad tárolni, mivel állás közben robbanó ezüst-azid keletkezhet. Sósavval át kell savanyítani az oldatot.

Cianidok a levegőben lévő CO₂ hatására is bomlanak, mérgező hidrogén-cianid keletkezik. Cianidokat ne öntsünk a lefolyóba, hanem csak a kijelölt gyűjtőbe (lúgos kálium-permanganát oldat).

Ne dolgozzunk le nem ömlesztett szélű éles üvegcsővel. Ha kifűrt dugóból kell üvegcsövet kivennünk, ruhával célszerű befogni. Ha mégis elvágjuk a kezünket, a sérült részt sem vízzel, sem más fertőtlenítő folyadékkal lemosni nem szabad. A vérzés tisztítja a sebet. A sebre csak steril (tiszt) gézdarabot vagy fehér vászondarabot szabad tenni. Ha üvegszilánk marad a sebben, forduljunk orvoshoz.

Tűzveszélyes anyagokkal lehetőleg fülke alatt dolgozzunk.

Gyúlékony anyagokkal (alkoholok, éter, aceton) ne dolgozzunk nyílt láng közelében. A tűzrendészeti előírások megkövetelik, hogy minden laboratóriumban legyen tűzoltásra

használható homok, pokróc, tűzoltó készülék és zuhany arra az esetre, ha valakinek a ruhája tüzet fog.

Elektromos tüzeknél életveszélyes és tilos haboltóval vagy vízzel oltani.

Laboratóriumokban nagyobb tüzek oltására porral vagy szénsavval oltó kézi tűzoltókészüléket használjunk. A gyúlékony anyagokat távolítsuk el a tűz környezetéből. Súlyosabb égési sérülés esetén forduljunk orvoshoz.

3. A KÖRNYEZETKÉMIAI SZEMPONTBÓL FONTOSABB IONOK REAKCIÓINAK RÉSZLETES ÁTTEKINTÉSE

3.1. Általános bevezetés. Az ionreakciók gyakorlati kivitelezése

Oldatos reakcióink során a vizsgálatokat – ha csak más utalás nincs – a kb. 20 cm³-es (normál) kémcsőben végezzük. Általában a vizsgálandó anyag 0,1 M oldatából kb. 1 cm³ részleteket használunk.

Ha savanyítás, semlegesítés, vagy lúgosítás van előírva, a megfelelő kémszert csepegtetjük az oldathoz, szükség esetén néhány mm² nagyságú lakmuspapírdarabkát használva jelzésül.

Ha külön utasítás nincs, akkor a reagens 2 M töménységű oldatát használjuk.

Amennyiben a reagensünk szagos (pl. ecetsav vagy ammónia) a felesleget – alapos összerázás után – az oldat szaga alapján könnyen észlelhetjük.

Az így előkészített vizsgálandó oldatot ezután desztillált vízzel kb. 5 cm³ térfogatra hígítjuk, s ezután az előírt reagens oldatát csepegtetjük hozzá. Lényeges, hogy gyakorlatilag tényleg cseppenként adjuk a reagensoldatot, minden egyes részlet után alaposan összerázva a kémcső tartalmát, s megfigyelve az esetleges változásokat. Igen sok esetben ugyanis nagy mennyiségű reagens már olyan változásokat okoz, hogy végső soron semmit nem lehet észlelni. Például: a reagens hatására leváló csapadék a reagens feleslegében oldódik; vagy redoxireakció esetén, ha a reakciót az oxidálószer színének eltűnése jelzi, a nagy feleslegű oxidálószer saját színét észleljük csak stb. Cseppenkénti adagolás esetén jól megfigyelhető az az eset, amikor reagensünk éppen feleslegbe kerül: a további reagens-csepp változást nem okoz.

Külön óvatossággal kell végezni a gázfejlődéssel járó reakciókat, mert a gázképződés a híg oldatokban eléggé nehezen figyelhető meg, néhány esetben viszont az oldat szinte “kifut” a kémcsőből. Ha a képződő gáz csak kis mértékben is mérgező, a reakciót feltétlenül jól húzó fülke alatt kell végezni!

Gyakori előírás, hogy oldatainkat melegíteni kell. Ha csak melegítésről van szó, a maximálisan félig telt kémcsövet felső negyedénél szabad kézzel fogva, állandó rázogatózás közben 2-3 cm nagyságú, nem világító Bunsen-lángon melegítjük. Ha az oldat erősen savas vagy lúgos, már a melegítést is fülke alatt, a lehúzott fülkeajtó alatt benyúlva végezzük, nehogy a véletlenül kifröccsenő oldat valakiben kárt tegyen!

Ha oldatunkat forralni kell, kémcsőfogót használjunk, s a forralást minden körülmények között fülke alatt végezzük. Bepárlás esetén oldatunkat megfelelő méretű porceláncsészébe öntsük át, s vízfürdőn, fülke alatt pároljuk be (szárazra).

Csapadékok tulajdonságait vizsgálva gyakori utasítás, hogy dekantálva mossuk és osszuk el több részre. Ebben az esetben a reagenset cseppenként addig adjuk oldatunkhoz, míg az utolsó csepp hatására csapadék már nem válik le. Ezután megvárjuk, míg a csapadék leülepedik (a csapadék tömörödését erős összerázással, esetleg forralással elősegíthetjük), majd a folyadék tisztáját óvatosan leöntjük. Ezután – ha egyéb utalás nincs – a csapadékra néhány cm^3 desztillált vizet öntünk, alaposan felkeverjük, majd a csapadék leülepedése után a mosófolyadékot ismét óvatosan leöntjük. A mosást még legalább kétszer megismételjük. Ezután annyiszor 1 cm^3 vizet öntünk a csapadékra, ahány felé el kell osztanunk, s állandó rázogatós közben szétosztjuk.

A csapadékokat papíron mindig kisméretű, sima szűrőn szűrjük. A kiszűrt csapadékot – ha külön utasítás nincs is – mindig kimossuk desztillált vízzel. Sok esetben a csapadékot a szűrőről valamilyen reagenssel le tudjuk oldani. Ha az első alkalommal az oldás nem tökéletes, a lecsepegő oldatot – esetleg megmelegítve – ismét a szűrőre öntjük, s ezt addig ismételjük, míg a kívánt hatást el nem érjük.

Ha a csapadék csak forró, tömény, vagy igen maró reagensben oldható, a következőképpen célszerű eljárni. A tölcsérből kiemelt sima szűrőpapírt szétnyitjuk, majd a csapadékos részével lefelé száraz porcelántálcába borítjuk. A szűrőpapír hátoldalát szűrőpapír-darabkákkal leitatva végül a szűrőpapírt óvatos mozdulattal le tudjuk húzni, s a csapadék a tálkában marad. Ezután vízfürdőn a szükséges oldást kevergetés közben el tudjuk végezni, sőt lehetőség adódik a reagens feleslegének egyszerű eltávolítására is, bepárlással.

Végül még egy jó tanács: mindig tudjuk, hogy az egyes kémcsövekben mi van. Egy-egy elvégzett reakció után csak addig tartjuk meg a kémcsövet, míg az összehasonlítások érdekében feltétlenül szükséges, utána alaposan mossuk ki és desztillált vízzel is öblítsük ki. Így elkerülhetjük, hogy beszáradás, összekeverés stb. miatt téves következtetésre jussunk.

Mérgező, erősen maró vagy gyúlékony anyagokat tartalmazó kémcsöveket még rövid időre se tegyük félre, a reakció elvégzése és az észlelések feljegyzése után a munkavédelmi rendszabályok betartásával azonnal semmisítsük meg tartalmukat!

*

A továbbiakban minden nagyobb fejezet elején táblázatban összefoglalva ismertetjük az általános reakciókat.

A reakciók kiválasztása során arra törekedtünk, hogy egy-egy – szerves kémiai szempontból lényeges – reagenssel valamennyi ion viselkedését ismertessük. A kiválasztás nem öncélú, az egyedi reakciókból további, más szempontból használható következtetéseket lehet levonni. Pl. ha tudjuk, hogy egy fémion ammóniával komplexet képez, várható egyrészt, hogy – nem túl oldhatatlan – csapadékai oldódnak ammóniában, másrészt hogy az adott fémion más, N-donoratomot tartalmazó ligandumokkal is hajlamos komplexképzésre. Hasonló megfontolások érvényesek az OH^- -ionokra, illetve más O-donorú ligandumokra. Érdekes azt is megjegyezni, hogy ha egy anion ezüst- és báriumionokkal is csapadékot képez, annak majdnem minden más fémvegyülete is oldhatatlan vízben. Ezért a tanulás során kiemelt fontosságúak az ilyen általánosítható tanulságok és az összefoglaló táblázatok.

Az általános reakciókat összefoglaló táblázat(ok) felépítése a következő: legelsőként a vízzel való reakció, a hidrolízis, majd egyéb sav-bázis reakciók következnek (észlelhető reakció savval vagy lúggal).

A csapadékos (és komplexképződéses) reakciók esetén a reagensek sorrendje a kationoknál: szulfid-, halogenid- és pszeudohalogenid-ionok, végül a különböző oxoanionok; míg az anionoknál: ezüst- és bárium-ionok. Amennyiben jellemző, az egyes csapadékos reakciója újabb reagensekkel ugyancsak szerepel a táblázatban. Ezt követik a redoxireakciók – akár csak jelzésként, hogy egyáltalán létezhet-e az adott ionnál, vagy megfelelő reagens szerint csoportosítva, végül annak jelzése, hogy valamilyen lényeges, egyedi reakció található-e.

A táblázatban + és – jellel utalunk arra, hogy van-e észlelhető reakció. A ++ jel igen kifejezett, a (+) jel alárendelt, csak töményebb oldatban, vagy speciálisabb körülmények között bekövetkező vagy végbemenő, de egyszerű módon nem észlelhető reakciót jelöl. A (–) jelet olyan reakciók esetén használjuk, amikor a reagens, vagy a vizsgált oldat gyakori szennyeződése pozitív reakciót okozhat, holott megfelelő anyagok esetén reakció nem következne be. Végül az egyes jelek mellett használt felkiáltójellel a szokásostól eltérő, vagy veszélyes reakcióra hívjuk fel a figyelmet.





























A részletesebb tárgyalás során a lényeges reakciókon, azok kivitelezési körülményein, a reakció termékén, egyenletén stb. egy-egy ionnál végighaladunk ismét. Ez a tárgyalást és a munkát megkönnyíti, azonban – éppen az eltérések és azonosságok észlelése érdekében – a gyakorlati munka során ajánlatosabb nem egy ion valamennyi reakcióját sorban elvégezni, hanem egy-egy reagens reakcióját a csoportba tartozó összes ionnal. (A részletes részből már a negatív reakciók jelentős része kimaradt.)

Ha egy reakciót ismerni és tudni kell, de a gyakorlaton elvégezni nem, kisebb betűvel ismertetjük.

A reakcióegyenletekben a vastagbetűs szedés oldhatatlan reakcióterméket, csapadékot jelent.

A "biológiai" periódusos rendszer

 : jelentős mennyiségben szükséges, kovalens kötések kialakító elemek;  : jelentős mennyiségben szükséges, egyatomos ionokat képező elemek
 : az élő szervezetek működéséhez kis mennyiségben szükséges elemek (nyomelemek);  : csak bizonyos szervezetek számára szükséges elemek;
 : mérgező

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----------------|
| 1  H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4  Be | | | | | | | | | | | | | | | 9  F | 10 Ne |
| 11  Na | 12  Mg | | | | | | | | | | | | | | | 17  Cl | 18 Ar |
| 19  K | 20  Ca | 21  Sc | 22 Ti | 23  V | 24  Cr | 25  Mn | 26  Fe | 27  Co | 28  Ni | 29  Cu | 30  Zn | 31  Ga | 32 Ge | 33  As | 34  Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42  Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47  Ag | 48  Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53  I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56  Ba | 57 La* | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80  Hg | 81  Tl | 82  Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac** | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

*lantanoidák:

**aktinoidák:

3.2. Az alkáli- és alkáliföldfémek

Az ide tartozó fémek vegyületeire a határozott ionos kötés jellemző, vizes oldatban teljesen disszociálnak. Ionjaik annyira stabilis konfigurációjúak, hogy vizes közegben semmiféle redoxireakció nem következhet be.

Valamennyi ide tartozó kation annyira gyenge sav, hogy vizes oldatuk kémhatását teljesen az anion szabja meg. Ha a vegyületben szereplő anion gyenge bázis (erős savak sói), a vizes oldatok kémhatása semleges: nincs hidrolízis.

Az alkálifém-ionok – lévén egyértékű, nagy átmérőjű ionok – kevésbé polarizálnak. Legerősebb a polarizáló ereje a legkisebb lítiumionnak, az oszlopon lefelé haladva viszont az ionok polarizálhatósága nő: ez jelentkezik pl. abban, hogy a kálium (és a nála nagyobb rendszámú alkálifémek) ionjai pl. a perklorátionokkal csapadékot adnak.

A kivételek ellenére azonban a fentiekből következik, hogy az alkálifém-ionokra a csapadékos és komplexképződési reakciók hiánya jellemző.

A kétértékű alkáliföldfém-ionok polarizáló ereje lényegesen nagyobb. Számos oxigéntartalmú reagenssel képeznek csapadékot, és – bár nem túlzottan nagy stabilitási állandójú – komplexeket is képeznek oxigén-donorú ligandumokkal.

Az alkáli- és alkáliföldfém-ionok tulajdonságainak általános tárgyalása során feltétlenül ki kell emelni, hogy kloridjaik a lángot erősen festik. (A lángfestés értelmezésénél meg kell jegyezni, hogy ezek a kloridok illóak, s magas hőmérsékleten a gázfázisban kovalens jellegű egyedi molekulákként jelennek meg, majd bekövetkezik a molekula termikus disszociációja. A képződő fématomok gerjesztéséhez a láng hőmérséklete is elegendő, s a legkülső elektronhéj (“világító elektronok”) rekombinációja során felszabaduló energia látható fény formájában kerül kisugárzásra.)

A szilárd alkáli- és alkáliföldfém-kloridokat (esetleg oldataikat) jól megtisztított és előzetesen kiizzított platina (esetleg vas) dróton vihetjük a fűjtató Bunsen-lángba. Előnyösebb azonban, ha a vizsgálandó mintát, ill. annak oldatát porcelán tégelyben tömény sósavval és fém cinkkel keverjük össze: ilyenkor ugyanis a fejlődő hidrogéngáz apró oldatcseppecskéket ragad magával, így az oldatot a lehető legtisztábban tudjuk a fölé tartott lángba juttatni. A vizsgálat során a következő lángfestéseket észlelhetjük:

| | | | |
|------|----------------|-------------------|-------------|
| LiCl | vörös | CaCl ₂ | téglavörös |
| NaCl | intenzív sárga | SrCl ₂ | kárminvörös |
| KCl | fakó ibolya | BaCl ₂ | fakózöld |

Környeztkémiai szempontból a Li^+ , valamint a Sr^{2+} és a Ba^{2+} nem jelentős, viszont itt kell foglalkozni a tipikus alkáliföldfémektől némileg eltérő, de a kalciumionokkal részben együtt előforduló és párhuzamos szerepű Mg^{2+} -ionokkal.

Az alkáli- és alkáliföldfém-ionok reakciói:

| Reakciók | Na^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|--------------------|---------------|--------------|------------------|------------------|
| Hidrolízis | – | – | (+) | – |
| OH^- | – | – | + | (+) |
| CO_3^{2-} | – | – | + | + |
| PO_4^{3-} | – | – | + | + |
| Redoxireakció | – | – | – | – |
| Lángfestés | + | + | – | + |
| Egyéb reakció | – | + | – | + |

3.2.1. A nátriumionok reakciói

A puha fémnátrium rendkívül reakcióképes, csak levegőtől elzárva tartható el. Stabilisabb fémhiganyos oldata (nátrium-amalgám). A vizet hevesen bontja.

A nátriumvegyületek legnagyobb mennyiségben a tengervízben fordulnak elő; a szárazföldi alkáli-halogenid telepek is ennek a bepárlódásából erednek. A legfontosabb nátriumásványok: NaCl (halit, kősó, konyhasó), NaNO_3 (salétrom, chilei salétrom), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (glaubersó), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (bórax).

Vegyületeiben szintelen, mindig egy vegyértékű. Vegyületei a kémiai nagyipar legfontosabb anyagai közé tartoznak (pl. Na_2CO_3 : szóda); számtalan reagensünk és gyógyszerünk nátriumvegyület; a háztartásban is naponta felhasználásra kerülnek. Az ember és az állatok testnedveinek alapkomponensei közé tartoznak, s már egyensúlyának kis megbomlása is súlyos betegséghez vezet.

1. A nátrium-klorid (perklorát, szulfát, nitrát stb.) vizes oldata semleges kémhatású.
2. A nátrium sárga *lángfestése* annyira intenzív, hogy az előzetesen sósavval alaposan megtisztított és kiizzított platinadrótot egyszer megfogva észlelhető: az emberi bőrön levő minimális nátrium-klorid már kimutatható. *Jellemző és érzékeny kimutatás.*

3.2.2. A káliumionok reakciói

A fémkálium még a nátriumnál is pozitívabb: a heves vízbontás során képződő hidrogéngáz a reakcióhő hatására rendszerint meg is gyullad. A kálium mennyiségileg (és biológiai felhasználhatósága szempontjából is) legfontosabb előfordulása a kőzet- és talajalkotó szilikátok káliumtartalma. (Ezek egy tipikus képviselője az ortoklász: KAlSi_3O_8 .) Technológiailag a kősótelepek fedőrétegeinek káliumvegyületei, így a KCl (szilvin) és a $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (karnallit) a legfontosabbak.

Vegyületeiben a káliumion szintelen; mindig egy vegyértékű. Míg a nátriumionok az emberi és állati szervezetek számára nélkülözhetetlenek, a növényvilág elengedhetetlen eleme a kálium. (Ami nem azt jelenti, hogy az ember számára nem alapvetően lényeges a szervezet káliumtartalma, főleg a kálium és a nátrium aránya.) Ennek megfelelően a legnagyobb káliumfogyasztó a mezőgazdaság a különböző műtrágyák formájában.

1. A kálium-klorid (szulfát, nitrát stb.) vizes oldata semleges kémhatású.

2. A kálium halványibolya *lángfestését* elnyomó sárga nátrium-lángfestést kék színszűrővel, kobaltüveggel szűrhetjük ki. Kis koncentrációjú káliumionok kimutatására nem alkalmas.

3. $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$. A káliumionok ecetsav–nátrium-acetát pufferban sárga csapadékot adnak, melynek összetétele a kálium-nátrium arányától is függ: a szokásos töménységek mellett a $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ képlet közelíti meg. (Vigyázat: a reakciót az ammóniumionok is adják!)

4. HClO_4 . Az ammóniumionoktól egyértelműen különböző reakció a perklorátionokkal való csapadékképződés, de a KClO_4 csak viszonylag tömény oldatból válik le, kimutatási célra a lángfestéshez hasonlóan nem megbízható.

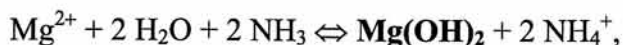
3.2.3. A magnéziumionok reakciói

A fémmagnéziumot oxidréteg védi, így levegőn stabilis. Alumíniumötvözőként használatos. Meggyújtható, és nagy hőfejlődéssel, vakító fénnel magnézium-oxidá ég el. A magnézium elsősorban karbonátjaiként: MgCO_3 (magnezit) és $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (dolomit) fordul elő a természetben, de megtalálható keserűsó, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formájában is.

Vegyületeiben mindig két vegyértékű, szintelen. Biológiai szempontból az általános fontosságú, kisebb koncentrációban szükséges elemek közé tartozik.

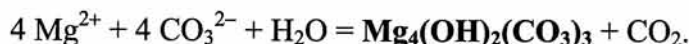
1. *Hidrolízis*. A magnézium-szulfát (perklorát, klorid, nitrát stb.) vizes oldata gyengén savas kémhatású.

2. NH_4OH . A leváló magnézium-hidroxid ammónia feleslegében nem oldódik. Ha felírjuk a csapadékleválás egyensúlyi reakciójának egyenletét:



és hozzávesszük azt, hogy az alkáli- és alkáliföldfém-hidroxidokat kivéve a magnézium-hidroxid a legoldhatóbb és egyben legerősebb bázis, könnyen megérthetjük, hogy a kis feleslegű ammóniával leválasztott magnézium-hidroxid-csapadék ammóniumsók hatására feloldható. (A csapadékos oldathoz kis részletekben szilárd ammónium-kloridot adunk. Az így előállított oldatot nevezzük egyébként *magnézia mixtúrának*.)

3. Na_2CO_3 . Fehér színű, bázisos magnézium-karbonát válik le. A koncentrációviszonyoktól is függő reakció körülbelüli egyenlete:



Ammóniumsók e reakcióit is gátolják, mert csökkentik a pH-t, így a karbonát-koncentrációt:



azaz ammónium-klorid hatására a bázisos magnézium-karbonát a magnézium-hidroxidhoz hasonlóan oldódik.

Ez a jelenség kihasználható a Mg^{2+} -ionoknak a Ca^{2+} -tól való elválasztására: ha az oldathoz először NH_4Cl -ot, majd $(NH_4)_2CO_3$ -ot adunk, a $CaCO_3$ kiválik, a Mg^{2+} viszont az oldatban marad, és a csapadék kiszűrése után $MgNH_4PO_4$ -ként (4. reakció) kimutatható.

4. Na_2HPO_4 . Ha a 2. vagy 3. (NH_4Cl hatására) kapott oldathoz foszfátionokat adunk, fehér csapadékként $MgNH_4PO_4$ válik ki.

3.2.4. A kalciumionok reakciói

Az elemi kalcium ezüstfehér, lágy fém. Levegőn nem tartható el, a vizet hidrogénfejlődés közben bontja. A kalcium a természetben a kőzetalkotók közé tartozik, számos szilikátos ásvány alkotórésze. Karbonátja mészkő, kalcit és aragonit formájában fordul elő; lényeges kettős karbonátja: a $CaMg(CO_3)_2$, a dolomit is. Szulfátjai is fontosak: a gipsz ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) és az anhidrit ($CaSO_4$).

Vegyületeiben mindig két vegyértékű, szintelen. Ezek nem mérgezőek, számos közülük gyógyszerként is használatos. Az élethez több szempontból is, viszonylag nagy mennyiségben szükséges.

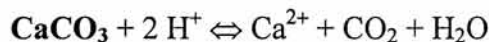
1. A kalcium-klorid (perklorát, nitrát stb.) vizes oldata semleges kémhatású.

2. Na_2HPO_4 . Az oldat kémhatásától függően tercier $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ vagy szekunder (CaHPO_4) kalcium-foszfát válik le. A fehér színű csapadék erős savakban könnyen oldódik, pl.:



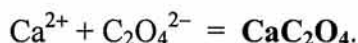
(Ecetsavban – forrón – a szekunder kalcium-foszfát hasonlóan oldódik.)

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Fehér színű, ecetsavban könnyen oldódó:

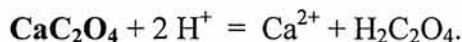


kalcium-karbonát válik le.

4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Jellemző az alkáliföldfém-ionok között, hogy az oxalátionok hatására leváló fehér színű kalcium-oxalát csapadék ecetsavban nem oldódik, sőt ecetsavas közegben is leválasztható:



Erős savak azonban oldják a csapadékot:



5. *Lángfestés*. A kalcium-klorid jellegzetes téglavörös lángfestést mutat (mely már kis gyakorlattal is megkülönböztethető a stroncium- vagy lítium-klorid vörös lángfestésétől).

A vizsgálandó, sósavas oldatot fémcinkes pezsgetéssel juttathatjuk a lángba.

3.3. Az átmeneti fémekből képződő ionok reakciói

Az átmeneti fémek az ún. *d-mező* elemei, amelyek a legkülső héjon 2 s elektronnal és ezalatt részben betöltött *d* pályákkal rendelkeznek. A két legkülső elektront könnyen leadják, ezért az M^{2+} ionforma (elvileg) mindegyiknél megtalálható, míg a lehetséges maximális oxidációs állapot az oszlopszámmal egyezik meg (a *d* elektronok száma + 2). Az átmeneti fémek első sorában a maximális oxidációs állapot stabilitása a sor elején a legnagyobb, jobbra haladva fokozatosan csökken, egyre inkább csak összetett ionok (oxoanionok) formájában fordul elő, és ezek egyre erősebb oxidálószeres, a vastól kezdve pedig ki sem alakul.

Az átmeneti fémek közül döntően az első sor stabilis vegyértékű formáinak vegyületeivel: a króm(III)- és a kromát-, a mangán(II)-, a vas(II)- és a vas(III)- a kobalt(II)- és a réz(II)vegyületekkel foglalkozunk.

Az általános törvényszerűségeknek megfelelően a részben betöltött *d*-pályával rendelkező átmenetifém-ionok színesek. Valamennyi kation *hidrolizál*, különösen a háromértékű ionok viselkednek erős savként.

Komplexbépződés. Az átmeneti fémek első sorának elemei közül a sor elején levők inkább *O*-, a sor vége felé inkább *N-donorú* ligandumokkal képeznek stabilis komplexet. Így az itt tárgyaltakra nem jellemző a hidroxokomplex-képződés: csupán a króm(III)-hidroxid oldódik nátronlúg feleslegben.

Az amminkomplexek közül legstabilisabbak a kobalt, a nikkell és a réz komplexei. A másik nitrogéndonorú, általánosan tárgyalt ligandum, a cianid komplexképző hatása erősebben jelentkezik: stabilis a nikkell, a kobalt, a vas(II) és a réz(I) cianokomplexe (de kerülő úton előállítható a vas(III), a mangán és a króm megfelelő vegyülete is).

A halogenokomplexek közül – különösen a három vegyértékű ionoknál – a fluorokomplexek a stabilisabbak. Az átmeneti fémek ionjai szerves ligandumokkal rendkívül sok komplexet képeznek.

Csapadékos reakciók. Valamennyi tárgyalt kation hidroxidja színes csapadék. A háromértékű ionok legtöbb reakciójában hidroxidjaik válnak le. A hidroxidok savakban oldódnak, egyéb oldódásaik az ionok komplexképző sajátosságaiból következnek. A vegyértékvtáltó és alacsonyabb oxidációs állapotban szereplő fémek hidroxidjai közül néhány már a levegő oxigénjétől is oxidálódik.

Szulfidionokkal kivétel nélkül csapadékot adnak, de ez a csapadék csak a kétértékű ionok esetében (színes) szulfidcsapadék, a háromértékű ionok hidroxidjukként válnak le.

A karbonátióon bázisos karbonátokat, ill. hidroxidokat választ le. Oldhatatlanok a foszfátok is.

Redoxireakciók. Az átmenetifém-ionok vegyértékvtáltók, igen sok redoxireakcióban vesznek részt. Érdemes megjegyezni, hogy általában lúgos közegben a magasabb, savasban az alacsonyabb oxidációs állapotok stabilisabbak.

A króm(III) a legkülönbözőbb körülmények között oxidálható kromáttá, és a kromát könnyen redukálható Cr^{3+} ionná: erős oxidálószer.

A mangán(II) könnyen oxidálható Mn(IV)-gyé; oxidálható permanganáttá, sőt lúgos oxidatív ömlesztéssel a zöld színű manganát(VI) is előállítható. (A permanganát erős oxidálószer.)

A vas(II) könnyen oxidálható vas(III)-má, a vas(III) könnyen redukálható vas(II)-vé.

A réz(II)ion nem csak réz(I)-vegyületekké, hanem elemi fémmé is könnyen redukálható.

A átmenetifém-kationok reakciói:

| Reakciók | Cr ³⁺ | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Hidrolízis | ++ | + | + | ++ | + | + |
| OH ⁻ | + | + | + | + | + | + |
| + NaOH | + | - | - | - | - | - |
| + NH ₃ | (+) | (-) | - | - | + | + |
| + O ₂ | - | + | + | - | + | - |
| + ClO ⁻ | + | + | + | - | + | - |
| S ²⁻ | +! | + | + | +! | + | + |
| + S ²⁻ | - | - | - | - | - | - |
| + H ⁺ | + | + | + | + | + | - |
| Oxidálhatóság | + | + | + | (+) | + | (+) |
| Redukálhatóság | (+) | - | - | + | - | + |
| Egyéb reakció | + | + | + | + | + | + |

3.3.1. A króm(III)ionok reakciói

A króm szürkésfehér, felületi összefüggő oxidrétege miatt levegőn állandó fém ("krómozás"). Elsőrendű acélötvöző, a króm-nikkel-acél rendkívül ellenálló, a legigényesebb vegyipari eszközök készítésénél is használatos. A fémkrom híg savakban oldódik, a tömény salétromsav passziválja. Annak ellenére, hogy a krómionok hidroxokomplex-képzők, a fémkrom lúgokban oldhatatlan. Legfontosabb ásványa a krómvaskő, FeCr₂O₄, de előfordulnak kromátok is, mint a PbCrO₄, a vörös ólomérc.

Vegyületeiben (2), 3 és 6 vegyértékű lehet, az utóbbi forma kifejezetten anionképző (CrO₄²⁻). Valamennyi krómvegyület színes. A vegyületek mérgezőek [a króm(VI) forma erős oxidáló hatása miatt veszélyesebb]; mikromennyisége azonban néhány biológiai folyamathoz szükséges.

1. *Hidrolízis.* A színes (az ibolya különböző árnyalatait mutató) króm(III)vegyületek vizes oldatai határozottan savanyúak; legkevésbé a kálium-króm-timsó vizes oldata.

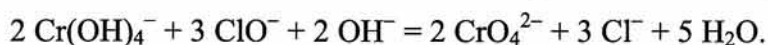
2. *NaOH.* Zöld színű króm(III)-hidroxid csapadék képződik, mely a reagens feleslegében oldódik:



Az oldatot osszuk három részre:

a) A sárgászöld oldatból forralás hatására ismét csapadék válik ki, mely már nátronlúgban alig, de sósavban is csak nehezen, melegítéssel oldódik. (Szerkezeti átrendeződés!)

b) Hipohalogenitokkal melegítve az oldatot, kromát képződése miatt megsárgul:

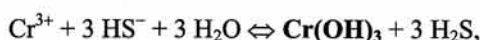


c) Hidrogén-peroxiddal forralva a tetrahydroxo-kromát(III) szintén króm(VI)-tá oxidálható:

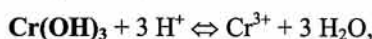


A két utóbbi reakcióban képződött kromátot semlegesítés után a 3.3.2.5. reakcióval mutathatjuk ki.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bázikus reagensként króm(III)-hidroxidot választ le:

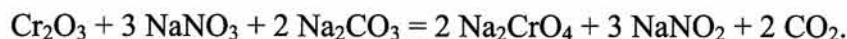


mely leválása után rövid ideig savakban:



és nátronlúgban egyaránt oldható.

4. Jellemző a krómvegyületekre (a vízben oldhatatlanokra is), hogy *lúgos oxidatív ömlesztés* során ugyancsak kromáttá alakulnak, pl.:



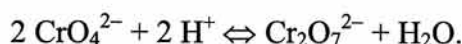
Néhány mg szilárd krómvegyületet vagy néhány csepp króm(III)tartalmú oldatot porcelántégelyben kb. 0,05 g nátrium- vagy kálium-nitráttal és kb. 0,20 g nátrium-karbonáttal jól összekeverve először kis lángon kiszárítunk, majd fűjtató lángon megömlesztünk. A sárga ömledéket forró vízben oldjuk, majd a kromátot – pl. ecetsavas savanyítás után ólom-kromátként – kimutathatjuk.

3.3.2. A kromátionok reakciói

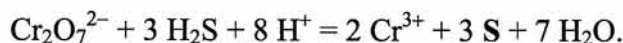
Kromát a természetben is előfordul: PbCrO_4 , vörös ólomérc vagy krokoit formájában. Mérgező hatása az ugyancsak mérgező króm(III)ionokét jelentősen meghaladja.

1. A kálium- (nátrium-) kromát vizes oldata citromsárga színű, s közel semleges kémhatású.

2. HCl . Savanyítva a kromátoldatot, dikromát képződése miatt színe narancssárgára vált:

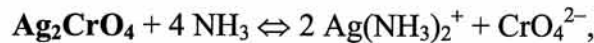


3. H_2S . Savas közegben a kénhidrogén a kromátot kénkiválás közben redukálja:

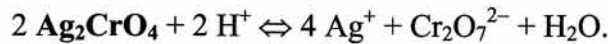


4. AgNO_3 . Vörösbarna színű ezüst-kromát válik le. A csapadékot kétfelé osztva

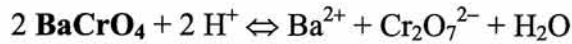
a) észleljük, hogy ammóniában citromsárga színnel:



b) salétromsavban narancs színnel oldódik:

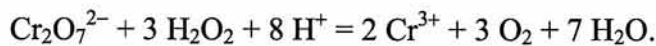


5. BaCl_2 . Sárga színű bárium-kromát képződik, mely híg (erős) savakban oldódik:



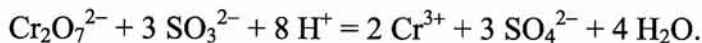
A csapadék ecetsavban oldhatatlan.

6. H_2O_2 . Kénsavas oldatban a hidrogén-peroxid igen kevésbé stabilis, kék színű peroxo-krómsavat (jelzésszerűen: CrO_5) képez. Az átmeneti kékülés után az oldat redukció miatt megzöldül:

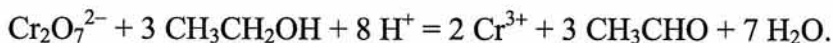


Ha úgy járunk el, hogy a kénsavas dikromátoldatra étert rétegzünk, majd ezután 1 csepp híg hidrogén-peroxid oldattal a kémcső tartalmát azonnal összerázzuk, a kék peroxo-krómsav az éteres fázisba megy át, s ott hosszabb időre stabilizálódik.

7. SO_2 . Savas közegben nátrium-szulfittal szinte pillanatszerű redukció következik be:



8. *Etil-alkohol*. Erősebben kénsavas közegben melegítve az etil-alkohol jellemző szagú acetaldehiddé oxidálható:



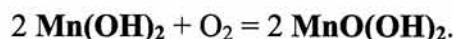
3.3.3 A mangán(II)ionok reakciói

A fémmangán rideg, törhető. Legnagyobb mennyiségben vasötvözőként alkalmazzák, illetve az acélgyártás során. A finom eloszlású mangán a vizet is bontja hidrogénfejlődéssel, híg savakban könnyen oldódik. A mangán barnakő (MnO_2 : piroluzit), braunit (Mn_2O_3), hauszmannit (Mn_3O_4) és mangánpát (MnCO_3) formájában fordul elő.

Vegyületeiben a mangán 2, (3), 4, (6) és 7-es oxidációs állapotban fordul elő. Ionos vegyületeket csak a kétértékű forma képez, a háromértékű főleg komplexekben létezik, míg a legfontosabb mangán(IV) tartalmú vegyület a vízben oldhatatlan mangán-dioxid. A mangán 6 és 7 vegyértékű formája anionképző, a mangán(VI) állapotnak megfelelő MnO_4^{2-} ion csak speciális körülmények között stabilis. Biológiaiilag a mangán a mikromennyiségben létfontosságú elemek közé tartozik.

1. A mangán(II)-szulfát (klorid, perklorát, nitrát stb.) vizes oldata gyengén savas kémhatású és halvány rózsaszínű.

2. NaOH . Oxigénmentes(!) közegben fehér mangán(II)-hidroxid válik le, amely a reagens feleslegében nem oldódik. Ha az oldatot állni hagyjuk, lassan megsötétedik, s közel fekete színen át végül megbarnul mangán(IV)-oxid-hidroxid képződése miatt:



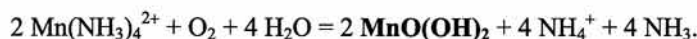
Oxidálószer (hipoklorit, hidrogén-peroxid stb.) hatására az oxidáció pillanatszerű. Ha a H_2O_2 -ot főlegben tartalmazó csapadékos keveréket kénsavval átsavanyítjuk, a csapadék redukció közben feloldódik:



3. NH_3 . Ugyancsak mangán(II)-hidroxid válik le, mely a 2 M töménységű reagens feleslegében nem oldódik.

Ha az eredeti oldatban 0,2-0,5 g ammónium-kloridot oldunk, majd néhány csepp reagens ammóniát adunk hozzá (az oldat határozottan ammóniaszagú legyen, $\text{pH} \approx 8$), csapadék részben az alacsony hidroxidion-koncentráció, részben az amminkomplex képződése miatt nem válik le.

Ha az oldatot hosszabb ideig állni hagyjuk, először megbarnul, majd barna csapadék válik le, mert sem a mangán(III), sem a mangán(IV) nem amminkomplekxképző, de a mangán(IV)-oxid a mangán(II)-hidroxidnál lényegesen rosszabbul oldódik:



4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Az oxidáció megakadályozása érdekében redukálószer (hidroxil-ammónium-kloridot) is tartalmazó oldatból enyhén barnás-rózsaszínű mangán(II)-szulfid válik le.

A dekantálva mosott csapadékot osszuk kétfelé:

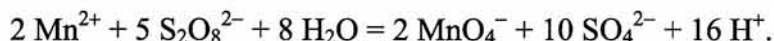
a) a csapadék már ecetsavban is kénhidrogén fejlődése közben oldódik:



b) hosszabb állás után a csapadék színe mangán(IV)-oxid-hidroxid képződése miatt megbarnul:



5. Savanyú közegben *peroxo-diszulfát-ionokkal* (ezüstionokkal katalizált reakcióban) a mangán(II)ionok permanganáttá oxidálhatók:



Néhány csepp vizsgálandó oldathoz híg kénsavat, kevés foszforsavat, majd ezüst-nitrát-oldatot cseppentünk. (Ha csapadék válik le, mindaddig, míg feleslegbe nem kerül.) Ezután 0,05-0,10 g szilárd kálium- vagy ammónium-peroxo-diszulfátot oldunk a kémcső tartalmában, majd néhány percen át forraljuk. A permanganátionok intenzív ibolyaszínnel jelentkeznek.

3.3.4. A vas(II)ionok reakciói

A fémvas – különböző ötvözetei formájában – a legismertebb, legfontosabb szerkezeti anyagunk. A ferromágneses jelenség a vasról kapta nevét. Eltekintve speciális ötvözeteitől, a vas és a vasötvözetek tulajdonsága, hogy nedves levegőn nem állandók, rozsdásodnak. (Szemben ugyanis számos más fémmel, nem összefüggő oxidréteg alakul ki rajta, hanem a korrózió folyamatos.) A tiszta vas híg ásványi savakban jól oldódik. Mint vasérc, a természetben előforduló vörösvasérc (Fe_2O_3 : hematit), mágnesvasérc (Fe_3O_4 : magnetit), barnavasérc [$\text{FeO}(\text{OH})$: limonit] és vaspát (FeCO_3 : sziderit) a legfontosabbak. Ipari szempontból érdekes ásványa még a pirit (FeS_2) is.

Vegyületeiben jellemző oxidációs állapota 2 és 3 (6 értékű formája igen ritka). A kétértékű vasvegyületek – főleg oldatban – könnyen oxidálódnak. A vas az élet szempontjából alapvető fontosságú elem; a hemoglobin alkotórésze.

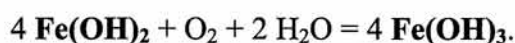
1. A vízzel oldható vas(II)sók vizes oldatai határozottan savas kémhatásúak és halványzöld színűek. A levegő oxigénjére valamennyi érzékeny:



viszonylag a Mohr-só [ammónium-vas(II)-szulfát] oldata a legstabilisabb.

2. NaOH . Zöldes színű vas(II)-hidroxid válik ki, mely a reagens feleslegében nem oldódik.

Állás közben a csapadék oxidáció révén sötétedik, és fekete színen át végül rozsdabarnává válik:



A vas(II)-hidroxid-csapadék oxidációja hipoklorittal vagy hidrogén-peroxiddal szinte pillanatszerű.

3. NH_3 . Ugyancsak vas(II)-hidroxid válik le, mely a reagens feleslegében nem oldódik.

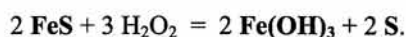
Sok ammóniumsó jelenlétében – melyek a pH-t csökkentik – a csapadék le sem válik. Az oldatból állás közben azonban a levegő oxidáló hatására képződő vas(III)ion vörösbarna vas(III)-hidroxidként kiválik, minthogy a vas(III)-hidroxid a vas(II)-hidroxidnál lényegesen oldhatatlanabb.

4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Kiválik a fekete vas(II)-szulfid, mely a reagens feleslegében nem oldódik.

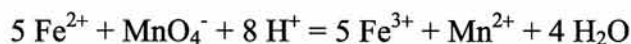
Híg erős savakban a csapadék oldódik:



Hosszabb állás, még inkább hidrogén-peroxid hatására vas(III)-hidroxiddá alakul és megbarnul:

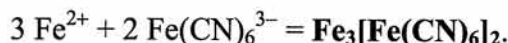


5. KMnO_4 . Gyengén kénsavas közegben pillanatszerűen megy végbe a

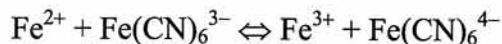


redoxireakció, amit a permanganát élénk színének eltűnése egyértelműen jelez.

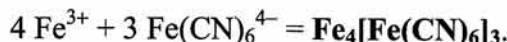
6. A $K_3[Fe(CN)_6]$ gyengén savas közegben "Turnbull-kék"-nek nevezett csapadékot választ le:



A főreakció mellett egy redoxireakció is végbemegy:



és a hexaciano-ferrát(II)ionok a vas(II)ionokat mindig kísérik (s az előbbi reakcióban is képződő) vas(III)ionokkal ugyancsak kék ("berlini kék") csapadék formájában leválnak:



7. Az α, α' -dipiridil vas(II)ionokkal jellemző, vörös színű komplexet képez semleges közegben.

Kivitelezés: óraüvegen az egy csepp vizsgálandó oldathoz 1 csepp 20 %-os ammónium-acetát-oldatot és 1 csepp 0,5 %-os, alkoholos reagensoldatot cseppentünk. Az oldat vas(II) jelenlétében vörös színű lesz.

8. Hasonlóan vízben oldódó, vörös színű komplex alakul ki *dimetil-glioxim*mal semleges vagy gyengén ammóniás, a hidroxidcsapadék kiválásának megakadályozására borkősavat is tartalmazó közegben.

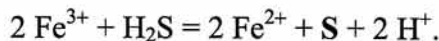
3.3.5. A vas(III)ionok reakciói

1. A vas(III)vegyületek vizes oldatai sárga színűek, s erősen savas kémhatásúak. A sárga szín az oldat pH-jának emelésével az $Fe(OH)^{2+}$ -ionok, esetleg kolloidálisan oldott bázisos vas(III)sók képződése miatt mélyül, egészen a barnás színig. Ugyancsak erősíti a sárga színeződést a kloridionok hatására kialakuló kloro-ferrát(III)-komplexek képződése.

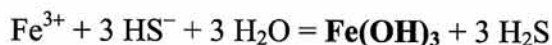
Mindkét jelenséget megfigyelhetjük, ha a salétromsavval készült, közel szintelen vas(III)-nitrát-oldathoz kloridionokat juttatunk, vagy a pH-ját (esetleg csak hígítással) csökkentjük.

2. $NaOH$. Vörösbarna, kocsonyás vas(III)-hidroxid válik le, mely a reagens feleslegében nem oldódik. A frissen leválasztott csapadék híg savakban könnyen oldódik.

3. H_2S . Savas közegben a vas(III)ion kénkiválás közben oxidálja a kénhidrogént:



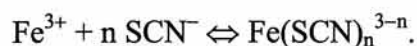
4. $(NH_4)_2S$. Egy bizonyos határig az előző redoxireakció folyik, majd a szulfidion bázisos reagensként:



vas(III)-hidroxidot is választ le. [A redoxireakcióban képződött vas(II)ionok a szulfidionokkal természetesen vas(II)-szulfidot képeznek, ennek fekete színe a vas(III)-hidroxid színét elfedi.]

5. $K_4[Fe(CN)_6]$. Már a vas(II)ionok reakcióinál szerepelt, hogy a *berlini kék*, vas(III)-hexaciano-ferrát(II)-csapadék képződik.

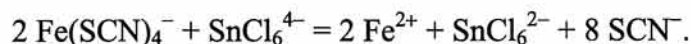
6. *KSCN*. Már kis mennyiségű rodaniddal vörös színű komplex képződik:



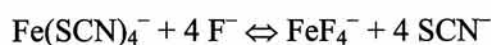
A komplexeket híg savak nem bontják. Az n értéke a vas(III)- és a rodanidionok koncentrációjának is, és ezek arányának is függvénye. Az $n = 6$ maximális érték csak töményebb oldatban, igen nagy rodanidfelesleg esetén alakul ki.

A vörös színű oldatot osszuk kétfelé:

a) Az oldathoz ón(II)-kloridot csepegtetve az oldat a vas(III) redukciója miatt elszíntelenedik:



b) Az oldatban kálium-fluoridot oldva a stabilisabb (és szintelen) fluorokomplexek képződése miatt:



az oldat ugyancsak elszíntelenedik.

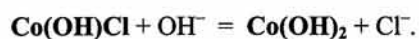
3.3.6. A kobaltionok reakciói

A kobalt meglehetősen kemény, gyengén ferromágneses fém. Fontos acélötvtvőző. Levegőn állandó, de már híg sósavban is (hidrogénfejlődéssel) oldható. A jellemző ásványai arzént is tartalmaznak: CoAsS (kobaltit), CoAs_2 (szmaltit), és rendszerint nikkelásványokkal együtt fordulnak elő.

Vegyületeiben 2 és 3 vegyértékű, minden vegyülete színes. Nagy koncentrációban mérgező, mikromennyiségben azonban a biológiailag legfontosabb elemek közé tartozik, mint biológiai redoxifolyamatok katalizátora (a B_{12} -vitamin Co^{2+} -komplex).

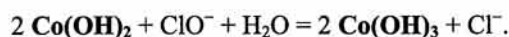
1. A hexaakva-kobalt(II)-ion rózsaszínű, savtermészetű, így vizes oldata gyengén savas kémhatású.

2. *NaOH*. Kék színű, bázisos kobalt-klorid csapadék válik le, mely a reagens feleslegében nem oldódik, de átalakul rózsaszínű kobalt(II)-hidroxiddá:

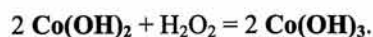


A dekantálva mosott csapadékot osszuk három részre:

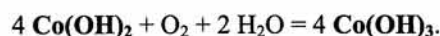
a) Hipoklorit hatására sötétbarna kobalt(III)-hidroxiddá alakul:



b) Hidrogén-peroxiddal hasonló oxidáció következik be:



c) Hosszas állás közben lúgos közegben a levegő oxigénje is képes a kobalt(II)-hidroxidot kobalt(III)-hidroxiddá oxidálni:



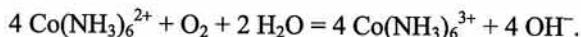
A redoxireakció a Mn(II)/Mn(IV)-hez hasonlóan reverzibilis: ha a barnán csapadékos keverékhez főlöslégben H₂O₂-ot, vagy akár KI-ot adunk és átsavanyítjuk, a csapadék feloldódik és újra Co²⁺-ionok képződnek:



3. NH₃. Ugyancsak kék bázisos kobalt(II) vegyületet választ le, mely leválasztás után közvetlenül (amíg nem oxidálódott) a reagens feleslegében sárga színnel oldódik:



Állás közben az oldat barnásvörösre színeződik, hexaammin-kobalt(III)-ionok képződése miatt:



4. (NH₄)₂S. Fekete színű kobalt(II)-szulfidot választ le, mely a reagens feleslegében nem oldódik. A CoS nem oldódik reagens töménységű savakban sem, annak ellenére, hogy savas közegből kénhidrogénnel nem választható le. A jelenség oka egy módosulatváltozás: az α-módosulat oldhatósága, pK_s = 20,4; míg a β-módosulaté: 25,5.

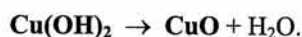
3.3.7. A réz(II)ionok reakciói

A fémréz, sőt legfontosabb ötvözei is (sárgarézt, bronz) jellemzően színesek. Levegőn meglehetősen állandó, felületén lassan bázisos réz-karbonát, esetleg réz-szulfid képződik. Levegőn hevítve oxidálódik; csak oxidáló savakban oldható. A réz a természetben oxidjaként (Cu₂O); bázisos karbonátjaként [Cu₂(OH)₂CO₃: malachit; Cu₃(OH)₂(CO₃)₂: azurit] de főleg szulfidosan fordul elő, legfontosabb ásványa a kalkopirit: CuFeS₂.

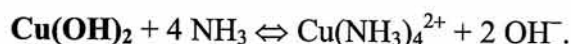
Vegyületeiben általában +2, ritkábban +1-es oxidációs állapotban fordul elő. Vegyületei mérgezőek, ennek ellenére a mikromennyiségű réz mint enzimmotórész biológiailag alapvető fontosságú.

1. Hidrolízis. A réz(II)-szulfát (perklorát, nitrát stb.) vizes oldata gyengén savas kémhatású. A vizes oldatban létező tetraakva-réz(II)-ion jellemzően kék színű.

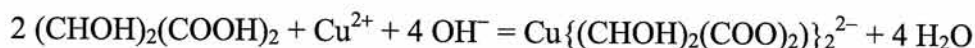
2. NaOH hatására világoskék réz-hidroxid válik le. A csapadék a reagens feleslegében nem oldódik, de melegítve vizet veszít és megbarnul:



3. NH₃. A reakcióban képződő réz(II)-hidroxid a reagens feleslegében intenzív ibolyáskék színnel oldódik:

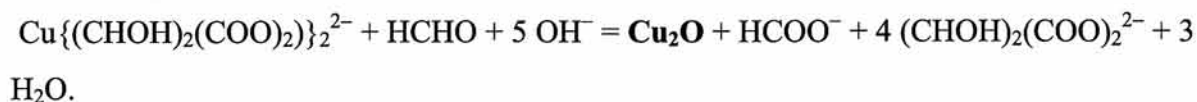


4. Redukció aldehidekkel. Ha réz-szulfát oldatban borkősavat (vagy valamilyen tartarátot, általában kálium-nátrium-tartarátot) oldunk, és az oldatot nátronlúggal meglúgosítjuk, nem válik le réz(II)-hidroxid csapadék, hanem az oldat ditartarátokuprát(II)-ionok képződése révén:



mélykék színűvé válik.

Az oldatból enyhe redukálószer (pl. formaldehid) melegítéssel réz(I)-oxidot választanak le:



A reakció az aldehid- (-CHO)-csoport kimutatására és mennyiségi meghatározására általánosan használható, és mint *Fehling-reakció* ismert.

5. *Lángfestés*. A réz-halogenidek a nem világító Bunsen-lángot élénk zöldre festik. Legegyszerűbb kivitelezés: a vizsgálandó rézvegyületet tömény sósavval cseppentjük meg, s az anyagot platinadróton vagy akár vasdróton tartjuk a lángba.

3.4. A cinkcsoport és a p-mező elemeiből képződő kationok reakciói

Az átmeneti fémek közé is sorolt (de már lezárt *d*-elektronhéjjal rendelkező) cinkcsoportban a cink, kadmium és a higany található. Mindhárom +2 töltésű ionokként képes stabilizálódni. (A higany esetében ismeretesek a higany(I)-ionok is, melyek dimer: Hg_2^{2+} formában léteznek. Ezek reakcióit azonban itt nem tárgyaljuk, csupán azt jegyezzük meg, hogy igen könnyen diszproporcionálódnak higany(II)-ionok és fém higany képződése közben.) A p-mező elemei közül egyedül az ólom(II)-ion reakcióival foglalkozunk.

A kadmium, higany és az ólom vegyületei kifejezetten mérgezőek és a környezetszennyezés legveszélyesebb anyagai közé tartoznak. A cink létfontosságú mikroelem, nagyobb koncentrációban azonban ugyancsak mérgező.

Valamennyi ion kifejezetten sav: a vizes oldatok kémhatása mindig többé-kevésbé savas.

Kompleképződési reakciók. Hidroxokomplexeket a cink és az ólom képez.

Nitrogéndonorú ligandumok a cink-csoport ionjaival stabilis komplexeket hoznak létre, míg az ólomion egyáltalán nem reagál. Ez a megállapítás ammóniára is érvényes: az ólom nem képez amminkomplexeket, az összes többi igen. [Meg kell jegyezni, hogy a higany(II) esetében ez nem észlelhető egyszerűen, mert olyan stabilis és oldhatatlan amidovegyület képződik az ammóniás reakció első lépésében, amely már csak igen nagy feleslegű reagenssel vihető oldatba.] Cianiddal a helyzet hasonló: a cink-, kadmium- és higany(II)ionok igen stabilis komplexet képeznek; az ólommal szemben azonban a cianidion csupán mint bázikus reagens viselkedik: ólom-hidroxidot választ le.

Igen határozott a halogenokomplex-képződés, főleg a jodokomplexek stabilisak, de viszonylag stabilisak a rodanokomplexek is.

Csapadékos reakciók. A csapadékos (és oldódásos) reakciókat a komplexképződéses reakciók alapján könnyen tárgyalhatjuk.

Valamennyi itt tárgyalt fém hidroxidja fehér csapadék, a higany(II)-ion esetében azonnal vízvesztés következik be és színes oxid képződik. Az oldódást illetően: a cink- és az ólom-hidroxid nátronlúgfeleslegben, az amminkomplekképzők ammóniafeleslegben oldódnak. Valamennyi oldódik savban.

Valamennyi kation szulfidcsapadékot képez. Savban a cink- és a kadmium-szulfid oldható legkönnyebben; míg a higany(II)szulfid a legoldhatatlanabb: 30%-os salétromsav sem oldja. [Érdeemes fölfigyelni a csapadékok színe (fehér→sárga→fekete), oldhatósága (ill. oldhatatlansága) és az ionok mérgező hatása közti párhuzamra!] Lúgokban még a hidroxokomplekképző ólom szulfidja sem oldódik, ezzel szemben nagy szulfidion-koncentrációnál (erősen lúgos szulfidoldatban) a higanynál szulfokomplex-képződésre, így oldódásra számíthatunk. A higany(II)- és az ólom-szulfid sok kloridot tartalmazó közegből – a határozott klorokomplex-képződés miatt – vegyes klorid-szulfidként válik le. E csapadékok színe és oldhatósága is erősen eltér a szulfidcsapadékokétól. Szabályos szulfiddá kénhidrogéngáz huzamosabb bevezetésével lehet átalakítani őket, eközben a szín egyre mélyül (feketéig); s az oldhatóság is folyamatosan csökken.

A cink-, kadmium-, higany(II)- és ólomionok reakcióinak összefoglalása

| Reakciók | Zn ²⁺ | Cd ²⁺ | Hg ²⁺ | Pb ²⁺ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Hidrolízis | + | + | + | + |
| OH ⁻ | + | + | +! | + |
| + OH ⁻ | + | - | - | + |
| + NH ₃ | + | + | (-) | - |
| S ²⁻ | + | + | ++ | + |
| + H ⁺ | + | (+) | - | - |
| + S ²⁻ | - | - | (+) | - |
| + OH ⁻ | - | - | - | - |
| Cl ⁻ | - | - | - | + |
| I ⁻ | - | - | + | + |
| + I ⁻ | - | (+) | + | (+) |
| Redoxireakció | - | - | + | (+) |
| Egyéb reakció | - | - | + | + |

Jodidionokkal a higany- és ólomionok csapadékot adnak. Jodidfeleslegben jodokomplexek képződése révén a higany(II)-jodid könnyen, az ólom-jodid nehezen oldódik. Az ólom-klorid csapadék már forró vízben is oldható.

Karbonátionokkal hidroxidok, ill. bázisos karbonátok válnak le valamennyi esetben. Oldódásuk azonos a hidroxidokéval. Valamennyi tárgyalt fém foszfátja leválasztható.

Redoxireakciók. A cink- és kadmiumionok nem vesznek részt redoxireakcióban, a higanyion könnyen redukálható elemi fémmé. Lúgos közegben az inert elektrópárral rendelkező ólom(II)-vegyületek hipohalogenitokkal ólom(IV)-oxidá oxidálhatók.

3.4.1. A cinkionok reakciói

A fémcink meglehetősen puha, friss felülete fényes, azonban hamarosan oxidréteg, nedves levegőn szürke bázikus karbonátréteg alakul ki rajta. Ez a további korróziótól megvédi, sőt a cinkkel bevont vaslemezt ("horganybádog") is. Fontos ötvözete a sárgaréz. A cink híg savakban és lúgokban egyaránt hidrogénfejlődéssel oldódik. A cink legfontosabb ásványa a ZnS, a szfalerit.

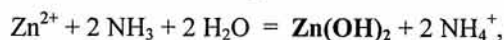
Vegyületeiben szintelen, kétvegyértékű. Néhány cinkvegyület gyógyszerként is használatos, növényvédő szerek is tartalmazzák. A kadmiumnál kevésbé mérgező. Mikromennyisége biológiailag fontos.

1. A cink-szulfát (klorid, perklorát, nitrát stb.) vizes oldata a hidrolízis miatt gyengén savanyú.

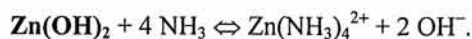
2. NaOH. A nátronlúg hatására leváló fehér színű cink-hidroxiid-csapadék a reagens feleslegében oldódik:



3. NH₃. Az ammónia hatására először ugyancsak fehér színű cink-hidroxiid válik le:



mely a reagens feleslegében oldódik:



4. A H₂S a fehér színű cink-szulfid csapadékot csak nátrium-acetáttal pufferolt közegben választja le, mert

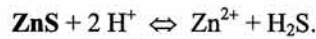


reakciót csak a hidrogénionok megkötése révén tudjuk eltolni a jobb oldal irányába.

5. (NH₄)₂S. A rendszerint kolloidálisan leváló fehér cink-szulfid-csapadékot forralással tömörítjük, majd dekantálás után négyfelé osztjuk:

a) A csapadék ecetsavban nem oldódik.

b) A csapadék már kevés reagens sósav hatására is kénhidrogén-fejlődés közben oldódik:



c) Bár a cink hidroxokomplex-képző, a csapadék nátronlúgban nem oldódik.

d) Hasonlóan nem oldódik a csapadék ammóniában sem, annak ellenére, hogy a cink amminkomplekxképző is.

3.4.2. A kadmiumionok reakciói

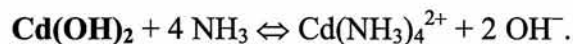
A kadmium elemi állapotban fémfényű, levegőn állandó. Olvadás- és forráspontja alacsony. Elsődlegesen tranzisztrozált készülékekben alkalmazott kisméretű ezüst/kadmium akkumulátorok készítésére használják. Sósav, kénsav nehezen, salétromsav könnyen oldja. A természetben szulfidjaként, a cink-szulfid (szfalerit) kísérőjeként fordul elő.

Vegyületeiben kétvegyértékű, színtelen. Ezek felhasználása sem általános. A higanynál kevésbé mérgező, nem koncentráldódik ahhoz hasonlóan. Földünk kadmiumszennyeződése rohamosan növekszik, s minthogy egyenletesen elosztva marad, ez egyre veszélyesebbé válik, így kimutatása is egyre fontosabb.

1. A kadmium-szulfát (klorid, perklorát, nitrát stb.) vizes oldata savas kémhatású és színtelen.

2. NaOH . A leváló fehér kadmium-hidroxid csapadék a reagens nátronlúg nagy feleslegében sem oldódik.

3. NH_3 . Ammónia hatására ugyancsak kadmium-hidroxid válik le, mely a reagens feleslegében oldódik:



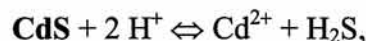
4. H_2S . A sárga színű kadmium-szulfid kénhidrogénnel csak gyengébben savas, legfeljebb néhány csepp sósavval savanyított közegből választható le.

A dekantálva mosott csapadékot négy részre osztjuk:

a) a csapadék nem oldódik ammónium-szulfidban,

b) a csapadék nem oldódik ecetsavban,

c) a csapadék 0,5 M-nál töményebb erős sav hatására kénhidrogén fejlődése közben oldódik:



d) bár a kadmium amminkomplekxképző; a kadmium-szulfid ammóniában nem oldódik.

5. Ha a $\text{Cd}(\text{OH})_2$ csapadékhoz KCN-oldatot adva előállítjuk a $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ komplexet, kénhidrogénnel vagy ammónium-szulfiddal ebből az oldatból is leválasztható a sárga CdS .

3.4.3. A higany(II)ionok reakciói

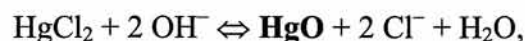
A higany az egyetlen szobahőmérsékleten cseppfolyós fém. (Elterjedt laboratóriumi felhasználásának ez az egyik indoka.) Forráspontja meglehetősen alacsony, határozott tenziója van: zárt helyen párologva a levegőt hosszú időn át mérgezi. (Ezért kell a kiömlött higanyt gondosan összegyűjteni, sőt 5 % jódot tartalmazó aktív szén felszórásával veszélytelenebb jodidjává alakítani.) Iparilag nagy mennyiségben az alkálielektrolízisnél használják, a környezetet szennyező higany főleg innen kerül a természetbe. Elsősorban állóvizekben koncentrálódik, s annak teljes élővilágát károsítja, sőt elpusztítja. Veszélyességét fokozza, hogy szerves csoportokkal is képes kovalens, jól felszívódó vegyületeket képezni. Szulfidosodása igen lassú folyamat.

Nemesfém, levegőn állandó, csak oxidáló savak oldják. A higany a természetben elemi állapotban is előfordul; legfontosabb ásványa a cinnabarit: HgS. Vegyületeiben egy- és kétvegyértékű, könnyen redukálható. Valamennyi vízoldható vagy könnyen párologó higanyvegyület erős mérég.

1. A nem komplextípusú higany(II)vegyületek (perklorát, szulfát, nitrát) vizes oldatai erősen savas kémhatásúak és színtelenek.

A higany(II)ion igen határozottan klorokomplekxképző: indikátorpapírral kimutatható, hogy a higany(II)-klorid vizes oldata (mely fő tömegében dikloro-higany(II) komplexformát tartalmaz) lényegesen kevésbé savanyú, mint pl. a higany(II)-nitráté.

2. NaOH. A leváló sárga csapadék higany(II)-oxid:



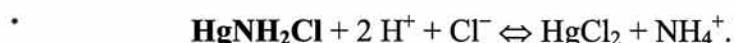
mely a reagens feleslegében nem oldódik.

3. NH₃. Eltérően minden más iontól, az ammónia nem hidroxidos reagensként választja le a csapadékot, hanem a



folyamatban fehér színű higany(II)-amido-klorid válik le. A csapadék híg ammóniában nem oldódik, de tömény ammóniában – főleg a nitrátos közegből leválasztott bázisos higany(II)-amido-nitrát: Hg₂O(NH₂)(NO₃) – amminkomplex képződése közben oldódhat.

A csapadék egyébként híg sósavban könnyen oldható:



4. H₂S. Ha a higany(II)-klorid sósavas oldatába lassú ütemben vezetünk kénhidrogén-gázt, először fehér, folyamatosan sötétedő, barna, majd végül fekete csapadékot kapunk.

A jelenség oka, hogy a leváló csapadék klorid – szulfid keverék, képlete általánosítva:



és a kezdetben leváló csapadékban az $x : y$ arány kb. 1 : 1. Ahogy növekszik x értéke y -hoz képest, a csapadék egyre sötétebb színű lesz: A fekete szín jelzi a valóban **HgS** formát, azaz ebben az esetben y értéke gyakorlatilag 0.

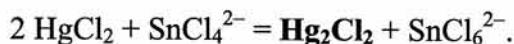
A különböző formák savban való oldódása eltérő: a fehér színű csapadék már töményebb sósavban kénhidrogénfejlődés közben, a barna színű formák 30 %-os salétromsavban, kénkiválás közben oldódnak, erősen eltérve a valódi **HgS** oldódásától.

A hosszabb kénhidrogén-gáz bevezetésével leválasztott fekete színű, dekantálva alaposan kimosott higany-szulfid még hosszabb időn át tartó melegítéssel *sem* oldható 30 %-os salétromsavban.

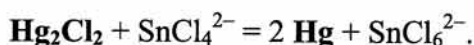
5. *KI*. Jodidionok hatására vörös színű higany(II)-jodid csapadék válik le, mely a reagens feleslegében sárgás színű komplexionok képződése közben könnyen oldódik:



6. *SnCl₂*. Kis mennyiségű ón(II)-klorid fehér higany(I)-klorid csapadékot választ le:



A reagens feleslegétől a csapadék megfeketedik:



7. *Cu*. A higanyionok még fémrézzel is redukálhatók. Gondosan megtisztított felületű rézlemezre cseppentett, akár higany(II)-, akár higany(I)-vegyületet tartalmazó oldat a felületen szürke foltot okoz. Az oldatot leitatva a folt szűrőpapírral “kifényesíthető”. Ha (fülke alatt) a rézlemezt óvatosan melegítjük, a higany elpárolog és ismét előtűnik a rézlemez színe.

8. *Hevítéskor* valamennyi higanyvegyület szublimál vagy termikusan bomlik. A vizsgálatot feltétlenül jól húzó fülke alatt végezzük, mert minden (akár csak kismértékben is) oldódó higanyvegyület (és gőzei, valamint a fémhigany is) igen erős mérég.

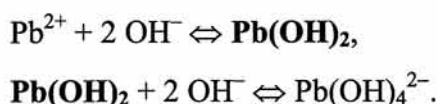
3.4.4. Az ólomionok reakciói

A fémólm friss felülete csillogóan fémes, rövidesen azonban szürke oxidréteg borítja, mely a további reakciót megakadályozza. Puha, könnyen munkálható, alacsony hőmérsékleten lágyuló és olvadó fém, ezért is alkalmazták régebben vízvezetékcsövek készítésére. Lényeges szerepe van az akkumulátorok gyártásában. Felületén rendszerint védő csapadékréteg (szulfát, klorid, karbonát stb.) alakul ki. Salétromsav könnyen oldja. Az ólom legfontosabb ásványa a galenit: PbS. Előfordul karbonátja és kromátja is.

Vegyületeiben két-, ritkábban négyvegyértékű. Az ólom mérgező hatású, a szervezetben felhalmozódik, így hosszadalmas, lassan kifejlődő mérgezés alakulhat ki. A környezetszennyeződés egyik legveszélyesebb eleme; minthogy a régebbi típusú, nagy oktánszámú üzemanyagok tetraetil-ólmot tartalmaztak, a kipufogógázokkal a közelmúltig igen sok ólom került a légterbe, és ülepedett ki a nagy forgalmú utak mentén a növényzetre, talajra.

1. A vízben oldódó, nem komplex típusú, színtelen ólom(II)vegyületek (nitrát, perklorát) vizes oldata *hidrolízis* révén gyengén savas kémhatású.

2. *NaOH*. A reagens hatására leváló fehér színű ólom-hidroxid-csapadék a reagens feleslegében tetrahidroxoplumbát formájában könnyen oldódik:



3. Az *ammónia* feleslege az első lépésben képződött ólom-hidroxid-csapadékot nem képes oldani.

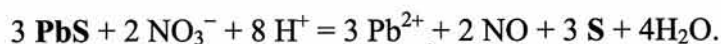
4. *H₂S* vagy *(NH₄)₂S* hatására fekete színű ólom-szulfid válik le.

A dekantálva mosott csapadékot három részre osztjuk:

a) A csapadék reagens sósavban még melegítve sem oldódik.

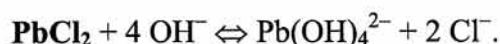
b) Negatív a nátronlúgos oldási kísérlet is, annak ellenére, hogy az ólom hidroxokomplex-képző.

c) 30 %-os salétromsav a csapadékot oldja:



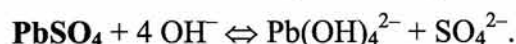
5. *HCl*. Fehér színű ólom-klorid csapadék válik le. A csapadékot melegítve a csapadék oldódik, lehűtve ismét kiválik. A csapadékot dekantálva mossuk és kétfelé osztjuk.

a) A csapadék nátronlúgban oldódik:



b) Ammóniával leöntve változást nem tapasztalunk.

6. *H₂SO₄*. Az ólom-szulfát fehér csapadék, mely oldódik nátronlúgban:



Itt kell megjegyezni, hogy az ólomionok O-donoratomot tartalmazó szerves ligandumokkal is hajlamosak komplexképzésre, és ez használható fel mérgezések esetén az ólomvegyületek szervezetből való eltávolítására, méregtelenítésre.

3.5. Néhány félfémből képződő ion reakciója

Félfémeknek a periódusos rendszerben a Be/B és Po/At közötti átló mentén elhelyezkedő elemeket nevezzük, amelyek részben a fémekre, részben a nemfémekre hasonlító tulajdonságokkal is rendelkeznek. Az alsó sor elemei inkább fémek és kationképzők (de jellemzően amfoterek), a felsők a nemfémekhez hasonlóan oxoanionokat képeznek (de egyes reakciókban kationszerűen viselkednek).

A csoport fontosabb elemei közül a szilícium vegyületei, a szilikátok (és maga a SiO_2 is) változatos formákban fontos kőzetalkotók, de oldhatatlanságuk miatt problémát nem okoznak, biológiai és környezetkémiai szerepük jelentéktelen. Ezért a félfémek közül itt csak az alumínium és az arzén(III, V) reakcióival foglalkozunk. Az alumínium Al^{3+} kationként fordul elő, mely határozottan savasan hidrolizál. Az arzén viszont kifejezetten anionképző: arzenit (AsO_3^{3-}) és arzenát (AsO_4^{3-}) formájában képez ionokat, és a megfelelő nátriumsók lúgosan hidrolizálnak. Savanyítás hatására változást ezekben az esetekben nem észlelünk: az arzénessav és az arzénsav is jól oldódik vízben. Helyesebb tehát, ha ionjaikat H_2AsO_3^- , ill. HAsO_4^{2-} formában tüntetjük fel.

A félfémekből képződő néhány ion reakcióinak összefoglalása:

| Reakciók | Al^{3+} | H_2AsO_3^- | HAsO_4^{2-} |
|----------------------|------------------|----------------------------|----------------------|
| Hidrolízis | ++ | + ! | + ! |
| OH^- | + | | |
| + NaOH | + | | |
| + NH_3 | - | | |
| H_2S | - | + | + |
| + S^{2-} | + ! | + | + |
| Ag^+ | | + | + |
| + H^+ | | + | + |
| + NH_3 | | + | + |
| Ba^{2+} | | + | + |
| + H^+ | | + | + |
| MnO_4^- | - | + | - |
| I_2 | - | +! | - |
| I^- | - | - | +! |
| Zn | - | + | + |
| Egyéb reakció | + | | |

Kompleképződés. Az alumíniumion oxigéndonorú ligandumokkal, pl. hidroxidionokkal képez stabilis komplexeket. Halogenokomplexei közül a fluorokomplexek stabilisak. Ezzel szemben nitrogéndonorú ligandumokkal nem alkot komplexeket.

Hidroxokomplex-képzésről anion esetén nincs értelme beszélni. Erősen sósavas közegben létezik az AsCl_4^- összetételű anion. Az arzén(III és V is) szulfidionokkal színes szulfo- (tio-) komplexeket képez.

A komplexkémiail reakciók közé kell sorolnunk a polisav-, ill. polianion-képződést is: pl. a dodekamolibdato-arsenát keletkezését.

Csapadékos reakciók. A könnyen leválasztható, fehér alumínium-hidroxid savakban és lúgokban egyaránt jól oldódik. Kénhidrogénnel a sárga színű arzén(III)-szulfid leválasztható, ezzel szemben az arsenát csak redukció után adja ugyanezt a csapadékot.

Ezüst- és báriumionokkal mind az arzenit, mind az arzenát csapadékot képez. Az ezüstcsapadékok színesek, híg savban és ammóniában egyaránt oldódnak. A fehér színű báriumcsapadékok ugyancsak oldódnak híg savban.

Redoxireakciók. Az alumíniumion vizes közegben nem vesz részt redoxi reakciókban, de az arzén(III) könnyen (pl. permanganáttal) oxidálható arzenáttá, míg az arzén(V) könnyen redukálható alacsonyabb vegyértékű állapotokig. Fémcinkkel az arzéntartalmú ionok elemi arzénná, sőt az illékony kovalens hidriddé redukálhatók.

3.5.1. Az alumíniumionok reakciói

Az elemi állapotú alumínium közismerten fémes, olvadáspontja meglehetősen alacsony. Legfontosabb könnyűfémünk, ötvözeit nagy mennyiségben használjuk. Felületét összefüggő oxidréteg borítja, így levegőn, közönséges körülmények között állandó. Híg savak és lúgok egyaránt hidrogénfejlődéssel oldják. A természetben nagy mennyiségben főleg különböző alumíniumtartalmú szilikátokban fordul elő. Ezekből másodlagosan képződik bauxit, melynek fontosabb komponensei a hidrargillit: $\text{Al}(\text{OH})_3$, a böhmít és a diaszpor: $\text{AlO}(\text{OH})$. Kristályos ásványa a korund (Al_2O_3) és a kriolit (Na_3AlF_6).

Vegyületei szintelenek, csak háromértékű formája létezik. Természetes körülmények között nagyrészt oldhatatlan vegyületeket képez, így környezetkémiai problémákat nemigen okoz. Negatív biológiai szerepe kétséges.

1. Az alumínium-szulfát (klorid, perklorát, nitrát stb.) vizes oldata szintelen és határozottan savas kémhatású.

2. NaOH . Fehér, áttetsző kocsonyás csapadék formájában alumínium-hidroxid válik le, mely a reagens feleslegében oldódik:



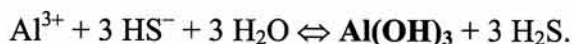
(Ez a reverzibilis folyamat az alumínium bauxitból való kinyerésének, a timföldgyártásnak az alapja.)

Az oldatból forralásra csapadék nem válik le, de ha az oldatban ammónium-nitrátot oldunk, és ismét forraljuk, az oldat hidroxidion-koncentrációja annyira csökken:



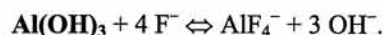
hogy az előző reakció visszafordul, és ismét alumínium-hidroxid válik le.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: A szulfidionok bázikus reagensként viselkednek és alumínium-hidroxidot választanak le:



A csapadék a reagens feleslegében nem, híg sósavban könnyen oldódik.

5. *NaF*. A fluoridionok az alumíniummal igen stabilis komplexet képeznek, melyet a következőképp bizonyíthatunk: szűrőpapírra cseppentünk a vizsgálandó oldatból, majd a nedves foltot tömény ammónia fölé tartva ammóniával telítjük. A szűrőpapírt ezután szellőztetéssel, esetleg enyhe melegítéssel megszabadítjuk az ammónia feleslegétől. A még nedves folt határára fenolftaleinoldatot cseppentünk, mely megfelelő munka esetén szintelen marad (az indikátor a savas színét mutatja). Ha ezután a vizes foltra egy kristályka nátrium-fluoridot teszünk, s esetleg 1 csepp vízzel meg is cseppentjük, a két folt találkozásánál a fenolftalein élénkvrös színnel jelzi a reakcióban képződött hidroxidionokat:



3.5.2. Az arzenitionok reakciói

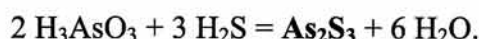
Az arzénnek elemi állapotban legstabilisabb a szürke, fémes módosulata. Oxidáló savakban oldódik. A természetben szulfidokként fordul elő: arzenopirit (FeAsS), realgár (As_4S_4) és auripigment (As_2S_3) formájában; egyéb szulfidos ércek gyakori kísérője.

Vegyületeiben oxidációs állapota +3 vagy +5, mindkettő anionképző. Minden formájában rendkívül mérgező, veszélyességét fokozza, hogy egyes vegyületei (pl. As_2O_3) viszonylag illékonyak, szublimációra hajlamosak. Ennek ellenére mikromennyisége biológiaiailag fontos lehet. Számos gyógyszer és növényvédőszer tartalmazza.

1. Minthogy az arzén(III)-at tartalmazó oldat általában As_2O_3 oldásával készül, a szintelen oldat kémhatása nem jellemző.

2. *HCl*. Észlelhető változás nincs.

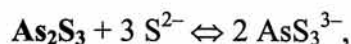
3. *H₂S*. Savas közegben sárga színű arzén(III)-szulfid válik le:



A dekantálva mosott csapadékot osszuk háromfelé:

a) A csapadék még kb. 20%-os sósavas közegben sem oldódik.

b) Ammónium-szulfidban a csapadék tioarzenitképződés közben oldódik:

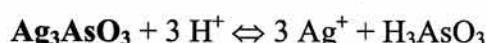


de savanyítás hatására (a szulfidion-koncentráció csökkenése miatt) ismét kiválik az arzén-szulfid.

c) Lúgok (nátronlúg, sőt ammónia) a csapadékot könnyen oldják:

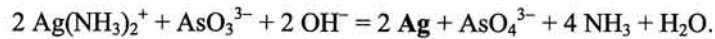


4. *AgNO₃*. Semleges közegben sárga színű ezüst-arzenit válik le, mely salétromsavban:



és ammóniában is könnyen oldódik.

Ha az ammóniás oldatot forraljuk, redoxireakció megy lassan végbe, és a képződő fémezüst miatt feketedés észlelhető:

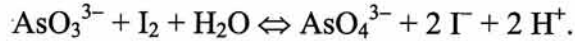


5. BaCl_2 . Semleges, nem túlzottan híg oldatból fehér bárium-arsenit választható le, mely savakban könnyen oldódik.

6. KMnO_4 . Savas közegben az arzénessav redukálja a permanganátot:

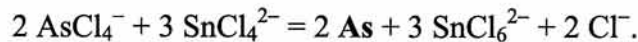


7. I_2 . Nátrium-hidrogén-karbonátot tartalmazó oldatban az arsenit eltünteti a kálium-jodidos jódoldat sárgásbarna színét:



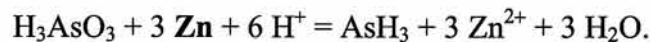
(A hidrogén-karbonát a reakció során képződő hidrogénionok megkötésével segíti elő a reakciót. A reakció megfordíthatóságát könnyen bizonyíthatjuk: 20%-os sósav hatására ismét jód válik ki.)

6. SnCl_2 . Közel tömény sósavas közegben az ón(II) elemi arzént választ ki:



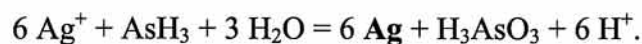
A reakciót az ón(II)-klorid tömény sósavas oldatával, az ún. *Bettendorf-reagenssel* végezzük. A reagens mennyisége a vizsgálandó oldat térfogatának kb. ötszöröse legyen. A reakciót óvatos melegítéssel siettethetjük.

7. Zn . Savas közegben a fémcink, ill. a képződő atomos hidrogén az arzénvegyületeket fő tömegében arzénhidrogénné redukálja. A bruttó reakció:



A reakción több, igen érzékeny arzénkimutatási módszer alapszik.

A *Gutzeit-reakciót* közönséges kémcsőben végezzük: a vizsgálandó oldathoz két-háromszoros mennyiségben M kénsavat, 1-2 szem granulált cinket (és esetleg 1-2 csepp híg réz-szulfát-oldatot) adunk, a kémcsövet vattadugóval lazán bedugaszoljuk, majd szájára gumigyűrűvel száraz szűrőpapírt erősítünk. A szűrőpapír közepére kicsi, 0,01-0,02 g-os ezüst-nitrát-kristálykát helyezünk, melyet 1 csepp vízzel megcseppentünk. Tömény ezüst-nitrát oldattal (a kémcsövet lefedő szűrőpapíron megcseppentett ezüst-nitrát kristályka közvetlen környékén) sárga színű ezüst-arsenid képződik, míg az arzénhidrogén a hígabb ezüst-nitrátot fekete fémzüst kiválása közben redukálja. A sárga ezüst-arsenidet tájékoztatásként $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ képlettel szokás jellemezni, míg a redoxireakció egyenlete:



A módszerrel kb. 0,5 μg As mutatható ki.

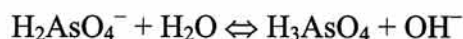
8. *Szublimáció*. Az arzén-trioxid könnyen szublimálható. Minthogy a legtöbb arzénvegyület hevítve könnyen átalakul arzén-trioxiddá, a jelenség eléggé általános. Kismértékű redukció esetén a szublimátum rossz illatú. (Vigyázat, igen mérgező! A vizsgálat csak jól húzó fülke alatt, igen óvatosan végezhető.)

3.5.3. Az arzenátionok reakciói

1. Az arzenátok tulajdonságai sokban emlékeztetnek a foszfátokra. Azokhoz hasonlóan a terciér (AsO_4^{3-}) és a szekunder (HAsO_4^{2-}) alkáli-arzenátok vizes oldata határozottan ill. gyengébben lúgos, pl.:

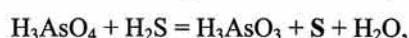


míg a primer arzenátok esetében a disszociáció és hidrolízis:



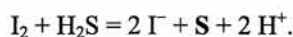
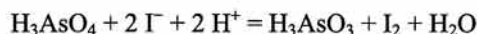
kiegyenlíti egymást, s az oldat semleges kémhatású.

2. H_2S . Az arzenátionok csak meglehetősen sósavas, forró oldatban, lassan reagálnak kénhidrogénnel:



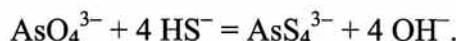
majd a képződött arzénessav sárga színű arzén(III)-szulfid csapadékot ad.

Jodidionok a csapadék leválását katalizálják:



Mint ahogy a csapadék arzén(III)-szulfid, oldódási reakciói már ismertek.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ammónium-szulfiddal melegítve az arzenátok sárgás színű tioarzenátokká alakulnak:



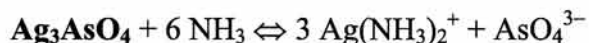
Ha az oldathoz savat csepegtetünk, fő tömegében arzén(III)-szulfid és kén keveréke válik ki:



Arzén(V)-szulfid ebben a reakcióban is képződik, nagyobb mennyiségben azonban csak akkor, ha a tioarzenátoldatot fölös savhoz öntjük.

Az arzén(V)-szulfid színében és tulajdonságaiban is az arzén(III)-szulfidhoz hasonlít, azzal az eltéréssel, hogy lúgos oldódási reakcióiban nem (tio)arzenit, hanem (tio)arzenát képződik.

4. AgNO_3 . Csokoládébarna terciér ezüst-arzenát válik le, mely ammóniában:

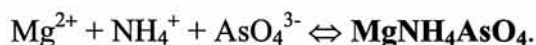


és salétromsavban is könnyen oldódik.

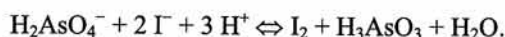
5. BaCl_2 . Az oldat kémhatásától függően szabályos bárium-arzenát vagy BaHAsO_4 válik le. Mindkettő fehér színű; sósavban könnyen, ecetsavban nehezen oldódnak, pl.:



6. *Mg-mixtura* (azaz ammónium-kloridot tartalmazó, ammóniás magnézium-szulfát oldat) a magnézium-ammónium-foszfáthoz mindenben hasonló fehér csapadékot választ le:



7. *KI.* Sósavas közegben (mint erről az arzenitionoknál szó esett) az arzenát a jodidot jóddá oxidálja:



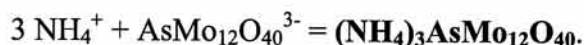
8. *SnCl₂.* A reakció kivitelezése és eredménye is (elemi arzén kiválása) azonos az arzenitionok 6. reakciójával, éppen úgy, mint a

9. *Zn-kel való reakció.* Az arzén(V) redukciója során ugyanúgy AsH₃ képződik, mint az arzén(III)vegyületekből, így ez használható arzenát formájában levő mikromennyiségű arzén kimutatására is.

10. *Heteropolianion-képződés.* Savas közegben, forralás hatására dodekamolibdato-arzenát képződik:



mely oldhatatlan ammóniumsójaként, sárga csapadékként kiválik:



A reakció kivitelezése: az ammónium-molibdát reagenshez (5 %-os vizes oldat) 30 %-os salétromsavat csepegtetünk mindaddig, míg a kezdetben (tartósan!) levált csapadék éppen fel nem oldódik. (Az így képződött oldat pH ja 0,4-1,5.) Ehhez az oldathoz adjuk a vizsgálandó, arzén(V)-öt tartalmazó oldat néhány cseppjét. (A reagens nagy feleslegben legyen, térfogata legalább a vizsgálandó oldat négyszerese.) Az oldatból forralás hatására válik ki a csapadék.

A reakciót az arzenit nem adja. (Foszfátoknál a sárga csapadék hidegen is leválik, szilikátoknál viszont forralás hatására sem.) Fokozható a kimutatás érzékenysége, ha a sárga oldathoz (forralás nélkül) redukálószerrel (aszorbinsav, SnCl₂) adunk: részleges redukció miatt intenzív kék szín alakul ki (molibdénkék).

3.6. Néhány széntartalmú anion reakciója

Szigorúan véve e csoportban (vagy e csoportban is) kellene tárgyalni a cianidionokat, a cianidionok reakciói azonban sokkal inkább hasonlítanak a halogenidekéhez.

A következőkben a karbonát (és hidrogén-karbonát) ionok reakciói mellett a szerves savakból képződő anionok (gyakorlatban is sokszor előforduló) képviselőjeként az acetátionok reakcióit tárgyaljuk.

Az említett anionok határozottan bázikus karakterűek: az alkálisók vizes oldatának pH-ja 7-nél nagyobb.

Az alkáli- és ammónium-karbonátok kivételével valamennyi karbonát oldhatatlan, de sztöchiometrikus karbonátok leválásával csak az alkáliföldfémeknél számolhatunk. (Az összes többi esetben bázisos karbonátokká vagy egyértelműen hidroxidokká bomlanak.)

Az alkáliföldfém-karbonátok a vízben oldott szén-dioxid (szénsav) hatására oldódhatnak, pl.:



Ez a reverzibilis folyamat a karbonátos kőzetek oldódásának és újra kiválásának (karsztjelenségek, cseppkőkiválás), valamint a természetes vizek hidrogén-karbonát-tartalmának és a vízkőképződésnek az alapja.

Az acetátionok bázikus reagensként hidroxid- vagy bázisos acetátcsapadékokat képesek leválasztani.

Stabilis karbonátokomplexet keveset találunk, az acetátok többsége azonban – az alkáli- és alkáliföldfém-acetátok kivételével – komplexvegyületként viselkedik.

A karbonát- és acetátionoknál redoxi reakciót nem tapasztalunk (de meg kell jegyezni, hogy ebből a szempontból az acetát eltér a szerves anionok többségétől).

A legfontosabb reakciók összefoglalása:

| Reakciók | CO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | CH ₃ COO ⁻ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Hidrolízis | ++ | + | + |
| H ⁺ | + | + | (+) |
| Ba ²⁺ | + | (+) | - |
| + H ⁺ | + | + | |
| Ag ⁺ | + | + | (-) |
| + H ⁺ | + | + | + |
| + NH ₃ | + | + | + |
| Redoxireakció | - | - | - |

3.6.1. A karbonát- és hidrogén-karbonát-ionok reakciói

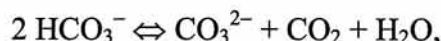
Bár a természetben előfordul más karbonát is (pl. a szóda), a nagyobb mennyiséget a kalcium-karbonátok (mészke, kalcit, aragonit) és a dolomit (kalcium-magnézium-karbonát) képezik. A nátrium-karbonátot, a szódat nagyiparilag gyártják és használják. A szén-dioxid (sőt pl. a mészke is) a szén körforgásának egy állomása, melyet azután a növények asszimilálnak, ismét szerves anyaggá dolgoznak fel.

1. *Hidrolízis.* Az alkáli-karbonátok vizes oldata lúgos:



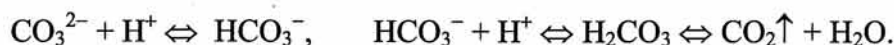
Mivel az oldat pH-ja 10-nél nagyobb, a belécseppentett fenolftalein oldat megvörösödik.

Az alkáli-hidrogén-karbonátok vizes oldata gyengén lúgos, $\text{pH} \approx 9$, azaz fenolftaleintől színtelen marad vagy legfeljebb halvány rózsaszínt mutat. A hidrogén-karbonátok melegítés hatására azonban bomlanak:

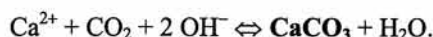


azaz a fenolftaleines hidrogén-karbonát-oldat forralva megvörösödik.

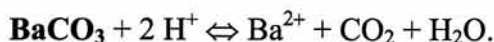
2. *HCl*. A karbonát-, ill. a hidrogén-karbonát-ionok (nem túl híg, esetleg gyengén megmelegített oldatban) savakkal pezsgés közben reagálnak:



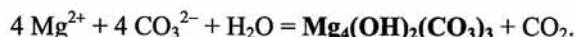
A fejlődő gáz szagtalan, ha egyfuratú dugóba erősített, kétszer hajlított üvegcsővön át meszes vízbe (telített kalcium-hidroxid oldatba) vezetjük, zavarosodás észlelhető:



3. *BaCl*₂. Fehér színű bárium-karbonát válik le, mely ecetsavban (is) pezsegve oldódik:



4. *MgSO*₄. A magnéziumionok csupán a karbonáttionokkal adnak csapadékot (hidrogén-karbonát-ionokkal nem). Fehér színű, bázisos magnézium-karbonát válik le. A reakció körülbelüli egyenlete:



3.6.2. Az acetátionok reakciói

Ecetsav biológiai folyamatokban képződhet, sói az acetátok. Számos reagensünk acetát formájában fordul elő. A tömény ecetsav ("jégecet") érdekes tulajdonságú oldószer.

1. Az alkáli-acetátok vizes oldata színtelen és gyengén lúgos kémhatású.

2. *HCl*. A képződő ecetsav vízben nagyon jól oldódik, így szaga csak töményebb oldatok vizsgálata esetén érezhető.

3. *Tömény kénsav* (vagy foszforsav) ecetsavat tesz szabaddá, ez azonban a kénsavban is meglehetősen jól oldódik, így szaga csak melegítve érezhető. Forró tömény kénsavval dolgozni viszont igen veszélyes. Jobb tehát, ha a reakciót – szintén melegítve – a veszélytelenebb tömény foszforsavval végezzük.

4. *FeCl*₃. Acetátoldatba 1 csepp vas(III)-kloridot cseppentve vörösbarna színű acetátokomplexek képződnek, de az oldat tiszta marad, holott a komplexképződés híján az acetátoldat pH-ján $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kiválása lenne várható.

Forralás hatására a komplex bomlik, és vörösbarna bázisos vas(III)-acetát csapadék válik ki, az oldatot lehűtve azonban ismét vízoldható komplex képződik. Az egyensúly közelítő leírása:



3.7. A nitrogéncsoport nemfémes elemeiből képződő fontosabb ionok

A nitrogén rendkívül változatos oxidációs állapotokban alkot vegyületeket. Csak a legfontosabbakat említve: $-III$ (NH_3 , aminosavak stb.) 0 (a levegő N_2 -je), $+II$ (NO), $+III$ (N_2O_3 , nitritek), $+IV$ (NO_2), $+V$ (nitrátok). Ezek szervetlen és biokémiai folyamatok során átalakulhatnak egymásba, így mindegyik forma megjelenhet a természetben, részben az élő szervezetek számára fontos komponensként, részben környezeti problémákat okozva.

A nitrogén minden élő szervezet számára jelentős mennyiségben szükséges, a biomolekulákba főleg a $-III$ -as oxidációs állapot épül be, a növények közvetlenül viszont a nitrátot tudják fölvenni. Ezért az ammónium-nitrát fontos, kettős hatású műtrágya [viszont mivel rendkívül jól oldódik vízben, túlzott alkalmazása a vizek elszennyeződéséhez vezet(ett)].

A (főleg a gépkocsik kipufogógázaiban megjelenő) nitrogén-oxidok erősen mérgezőek, vízzel reagálva salétromossavat és salétromsavat képeznek és káros fotokémiai folyamatok elindítói lehetnek (fotokémiai füstköd).

Mindezekért fontos a nitrogénből képződő ionok reakcióinak, kimutatási lehetőségeinek ismerete. Mivel azonban a kationok és az anionok tulajdonságai jelenősen eltérnek, kémiai reakcióikat célszerű külön csoportban tárgyalni.

3.7.1. Nitrogéntartalmú kationok

E fejezetben belül elsősorban az ammónia protonálásával képződő ammóniumionok reakcióival foglalkozunk (melyek sokban emlékeztetnek az alkálifémionok, pontosabban a káliumionok reakcióihoz). [Az erős redukálószerként használt hidrazint (N_2H_4 , protonált formában a hidrazóniumion, $N_2H_6^{2+}$) és hidroxil-amint ($HO-NH_2$, protonált formában: hidroxil-ammónium-ion, $HO-NH_3^+$) éppen csak az összefoglalásban említjük.]

A reakciók összefoglalása

| Reakciók | NH_4^+ | $H_2N-NH_3^+$ | $HO-NH_3^+$ |
|----------------|----------|---------------|-------------|
| Hidrolízis | + | ++ | ++ |
| OH^- | ++ | (+) | (+) |
| I_2 | (+) | + | + |
| MnO_4^- | - | + | + |
| Redukálhatóság | - | - | + |
| Oxidálhatóság | (+) | ++ | ++ |
| NO_2^- | + | + | + |

3.7.1.1. Az ammóniumionok reakciói

Az ammóniumsók kivétel nélkül jól oldódnak vízben, ezért a természetben koncentráltan nem, gyakorlatilag csak a nitrogén körforgásának egy állomásaként fordulnak elő. (Aktív vulkáni működésben, nem biológiai folyamatban is képződhet azonban, ezzel magyarázható számos ásványvíz meglehetősen nagy ammóniumion tartalma.)

1. Az ammónium-klorid (perklorát, szulfát, nitrát stb.) vizes oldata színtelen és hidrolízis (az ammóniumionok savi disszociációja) miatt gyengén savas kémhatású.

2. *NaOH*. Az ammóniumionok hidroxiddal



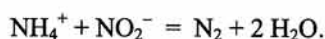
ammóniát adnak, melynek jellegzetes szaga – különösen melegítésre – könnyen észlelhető. Ha a gáztérbe tömény sósavval nedvesített üvegbotot tartunk, a gáztérben ammónium-kloridból álló füst képződik.

Kis mennyiségű ammónia (ammóniumion) esetében a tölcsérvés módszert alkalmazzuk: a vizsgálandó oldat kis mennyiségéhez óraüvegen feleslegben *NaOH*-t cseppentünk, majd az oldatra egy fordított kis tölcsért helyezünk (melybe vattadarabkát szorítottunk). A tölcsérke ferdén vágott végére megnedvesített lakmuspapír-szeletkét (vagy metilnarancssal, esetleg fenolftaleinnel megcseppentett szűrőpapírdarabkát) erősítünk. Az így előkészített vizsgálandó oldatot vízzel félig telt pohárra helyezzük, és a vizet forraljuk. A melegítés hatására a tölcsérke légterébe kerülő ammónia csupán az indikátor irányába távozhat (az esetleges nátronlúg-cseppecskéket a vattapamat visszatartja), s az a lúgos színét fogja mutatni.

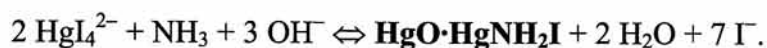
A reakció érzékeny és (közel) specifikus.

3. Az ammóniumion a káliumion szinte valamennyi csapadékos reakcióját adja, ecetsav – nátrium-acetátos közegben csapadékot kapunk pl. hexa-nitro-kobaltát(III)-mal is.

4. *NaNO₂*. Óvatos melegítéssel nitrogénfejlődés figyelhető meg:



5. *K₂(HgI₄)*. Higany(II)-kloridból feleslegben vett kálium-jodiddal előállítjuk a tetrajodo-merkurát-ionokat, s az oldatot a kálilúggal meglúgosítjuk. (Az így előkészített reagens a *Nessler-reagens*.) A reagensoldathoz kevés vizsgálandó oldatot adva vörösesbarna csapadékleválást (ill. igen híg oldat vizsgálata esetén barnás zavarodást vagy barnás színt) észlelünk:



6. A szilárd ammóniumvegyületek *termikusan bonthatók*, s több esetben (pl. ammónium-kloridnál) szublimációhoz hasonló jelenséget észlelhetünk hevítés hatására.

3.7.2. A nitrogéncsoport elemeiből képződő fontosabb anionok reakciói

E fejezetben belül két nitrogéntartalmú (a nitrit: NO_2^- és a nitrát: NO_3^-), valamint egy foszfortartalmú [az (orto)foszfát: PO_4^{3-}] anion reakcióival foglalkozunk, bár meg kell jegyezni, hogy a foszfátion tulajdonságai inkább a periódusos rendszer oszlopában a (P alatti elemből képződő) arzenátion tulajdonságaihoz hasonlítanak.

A salétromossav középérső, a salétromsav erős sav, ennek megfelelően a nitrition gyenge, a nitrátion igen gyenge bázis. Minthogy az (orto)foszforsav (H_3PO_4) háromértékű, az egymást követő disszociációs lépésekben egyre gyengébb sav, az alkálifémek vizes oldatában a "primer" foszfátionok (H_2PO_4^-) semleges, a "szekunder"-ek (HPO_4^{2-}) gyengén bázikus, míg a "tercier" foszfátionok (PO_4^{3-}) erősen bázikus kémhatást mutatnak.

A nitrátion sem csapadékos, sem komplexképződéses reakciókban nem vesz részt. Viszonylag alárendelt a nitritionok szerepe is hasonló típusú reakciókban, ezzel szemben a foszfátion általános csapadékképző reagensként is használható. Számos foszfátionkomplex mellett +5-ös oxidációs számú foszfort tartalmazó polisav, polianion is ismeretes.

Az előbbiekkal ellentétben viszont a foszfátionok vizes közegben semmiféle redoxireakcióban nem vesznek részt. A nitrit- és nitrátionok – különösen savas közegben – határozottan oxidáló tulajdonságúak. A nitritek könnyebben redukálhatók, de erős oxidálószerekkel szemben (a hidrogén-peroxidhoz hasonlóan) redukálószerként viselkednek.

A legfontosabb reakciók összefoglalása:

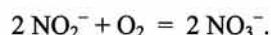
| Reakciók | NO_2^- | NO_3^- | PO_4^{3-} |
|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Hidrolízis | (+) | – | + |
| H^+ | + | – | (–) |
| Ba^{2+} | – | – | + |
| Ag^+ | (–) | – | + |
| + HNO_3 | + | | + |
| + NH_3 | + | | + |
| I^- | + | (–) | – |
| MnO_4^- | + | – | – |
| Redukálhatóság | + | + | – |
| Oxidálhatóság | + | – | – |
| Egyéb reakció | + | + | + |

3.7.2.1 A nitritionok reakciói

A nitritionok a nitrogén körforgásának egyik tagjaként fordulnak elő, méghozzá éppen lebomlási szakaszra jellemzően. (Ezért szokás pl. az ivóvizek nitrittartalmának ellenőrzésével szennyezettséget kizárni.) Nitritek, nitrogén-oxidok azonban más folyamatokban is képződhetnek. Erős biológiai hatásuk van, nagyobb koncentrációban igen mérgezőek.

1. A frissen készített alkáli-nitrit-oldat színtelen, és közel semleges kémhatású.

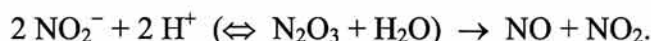
Az oldat állás közben a levegő oxigénjével reagál



A nitritoldat ezek szerint mindig tartalmaz több-kevesebb nitrátot is.

2. *Tömény HCl.* A nitritek tömény, erősen lehűtött oldata néhány csepp tömény sósav hatására mulékonyan megkékül, majd zöld színen keresztül barnás színű lesz. Hosszabb állás után az oldat elszíntelenedik.

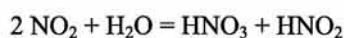
3. *Híg HCl.* Sav hatására az instabilis salétromossav képződik, mely azonnal tovább bomlik:



A nitrogén-monoxid a levegő oxigénjével nitrogén-dioxiddá egyesül:

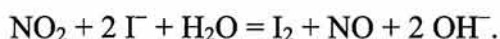


A nitrogén-dioxid a továbbiakban vízzel:



salétromsavat és salétromossavat képez, az utóbbi azonnal bomlik, és az előzőek szerint átalakul. Érthető ezek alapján, hogy levegő jelenlétében az oldatban végül is teljesen a színtelen nitrátig, illetve salétromsavig jutunk.

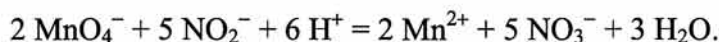
A – különösen melegítés hatására – a gáztérbe kerülő nitrogén-dioxid (a klórhoz hasonlóan, *l. hipoklorit*) kálium-jodid oldatba mártott szűrőpapírral kimutatható.



A reakciót óvatosan végezzük, mert a nitrogén-oxidok erős értágítók, így mérgezők!

4. *KI.* Savas közegben a nitritionok a jodidot jóddá oxidálják, s a reakcióban képződő nitrogén-monoxid (ahogy az előzőekben láttuk) katalizálja a jodid – oxigén reakciót.

5. *KMnO₄.* Savas közegben a permanganát a nitritet nitráttá oxidálja:



6. *Karbamid.* Gyengén savanyított oldatban a karbamid melegítés hatására a nitritet elemi nitrogénné redukálja:



Ezt a reakciót lehet felhasználni a nitrit eltávolítására, ha a 3.7.2.2.4.-es reakcióval nitrátot akarunk kimutatni.

7. *FeSO₄.* Ecetsavas közegben a salétromossav bomlásából származó nitrogén-monoxid a vas(II)ionokkal barna színű nitrozo-vas(II): $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ komplexet képez.

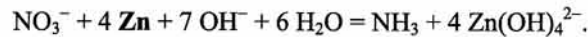
3.7.2.2 A nitrátionok reakciói

Nátrium-nitrát ásványként, chilei salétromként is található, de a természetes előfordulást messze meghaladó mennyiségben állítanak elő iparilag nitrátokat, melyek fő fogyasztója a mezőgazdaság. A nitrogén biológiai körforgásának a nitrát az egyik szélső állomása. A növények nitrogénszükségletüket főleg nitrátokból fedezik.

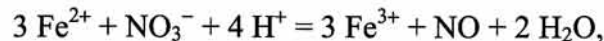
1. Az alkáli-nitrátok vizes oldata szintelen és semleges kémhatású.

2. *KI.* A nitrát a jodidionokat az analitikai kémiában szokásos koncentrációtartományok esetén nem oxidálja. (Más kérdés a tömény salétromsav hatása, vagy a reakció tömény sósavas közegben.)

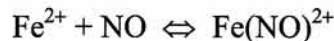
3. *Zn.* Lúgos közegben (vagy hosszabb behatásra savas közegben is) a *fémcink* (a nitrithoz hasonlóan) a nitrátokat ammóniává redukálja:



4. *FeSO₄.* Erősen kénsavas közegben a vas(II)ionok a nitrátot redukálják:



a keletkezett nitrogén-monoxid pedig a feleslegben levő vas(II)ionokkal:



barna színű nitrozo-vas(II) komplexionok képződése közben reagál.

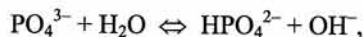
A vizsgálandó oldathoz – hűtés közben – háromszoros térfogatának megfelelő mennyiségű tömény kénsavat öntünk. Az összekevert és csap alatt a lehető legjobban lehűtött oldatra óvatosan telített vas(II)-szulfát-oldatot rétegezzük. A két oldat érintkezésénél barna gyűrű jelenik meg.

3.7.2.3 A foszfátionok reakciói

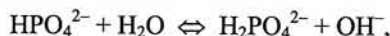
Oldhatatlan foszfátok a természetben nagy telepekben fordulnak elő; ezek közül a legfontosabb a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, a foszforit; valamint a különböző apatitok, melyek általános képlete: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$. Ezeket az ásványokat a műtrágyagyártásban használják nagy mennyiségben: a foszfor az élethez szükséges öt legfontosabb elem egyike. Furcsa ellentmondás, hogy a vízoldható foszfátok igen káros környezetszennyezők: jelentős mértékben csökkentik a természetes vizek kalcium- és magnéziumion-koncentrációját lebegő csapadékot hozva létre, ezzel felborítják azok egyensúlyát, illetve oldott állapotban maradva az algák túlzott elszaporodásához vezetnek (eutrofizáció). A természetes vizek

foszfátkoncentrációja az egyre fokozódó mosópor- és műtrágyafelhasználás miatt folyamatosan növekszik.

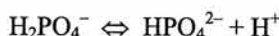
1. Gyakorlatilag "foszfát" kifejezésen mindig ortofoszfátot (PO_4^{3-} , szemben a különböző di- és oligofoszfátokkal) értünk. Az alkáli- és az ammónium-foszfátok mellett vízben csak a primer alkáliföldfém-foszfátok oldódnak. A tercier alkáli-foszfátok vizes oldata lúgos:



a szekundereké gyengén lúgos:



míg a primereké gyengén savas



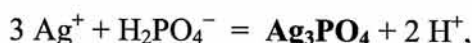
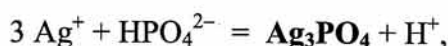
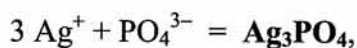
kémhatású. (A foszforsav három savi hidrogénjének disszociációs állandója: $\text{pK}_1 = 2,1$, $\text{pK}_2 = 7,2$, $\text{pK}_3 = 12,3$; ennek megfelelően a tercier foszfátion bázikus disszociációs állandója: $\text{pK}_B = 1,7$, a szekunderé: $\text{pK}_B = 6,8$, a primeré pedig: $\text{pK}_B = 11,9$.)

2. *HCl*. A foszfátionok protonálódása (tercier \rightarrow szekunder \rightarrow primer foszfát átalakulás) egyszerű módon nem észlelhető. Disszociálatlan foszforsav csak erősen savas közegben képződik.

3. *BaCl*₂. A közeg kémhatásától függően szabályos bárium-foszfát vagy bárium-hidrogén-foszfát válik le. A frissen leválasztott, fehér csapadékok híg sósavban könnyen oldódnak, pl.:

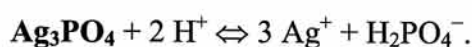


4. *AgNO*₃. Ha az eredeti kémhatású oldatokhoz adjuk az ezüst-nitrát-oldatot, minden esetben sárga színű, tercier ezüst-foszfát válik le:

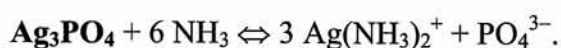


és az egyenletek tanúsága szerint is a reakció alkalmas a tercier, szekunder és primer foszfátok megkülönböztetésére. A tercier foszfátok lúgos oldata ugyanis kis ezüstfelesleg hatására semleges, a szekunder foszfátok (gyengén) lúgos oldata (gyengén) savas, míg a primer foszfátok közel semleges oldata határozottan savas kémhatásúvá válik. (Csupán a primer, szekunder és tercier nátrium- és kálium-foszfátok különböztethetők meg ezen a módon, s ezek is csak akkor, ha az oldat a foszfáton kívül egyéb hidrolizáló iont nem tartalmaz.)

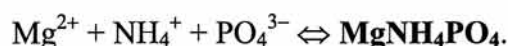
A legutolsó egyensúlyi reakció már jelezte, hogy a hidrogénion-koncentráció növelésével az ezüst-foszfát oldódik:



Ammónia a csapadékot ugyancsak oldja:



5. *Magnézia-mixtúra* (gyengén ammóniás, ammónium-klorid tartalmú magnézium-szulfát oldat) hatására fehér csapadék válik le:



A magnézium-ammónium-foszfát igen hajlamos túltelített oldatok képzésére: célszerű a kémcső belső falát üvegbottal kapargatni.

Az alaposan kimosott csapadék ezüst-nitráttal megcseppentve megsárgul: az ezüst-foszfát a magnézium-ammónium-foszfátnál oldhatatlanabb. (A magnézium-ammónium-arsenát hasonló reakciósorban megbarnul, l.: 3.5.3.4.)

6. *Heteropolisav-képződés*. A vizsgálandó foszfátoldatot a következő, előre elkészített és négyszeres feleslegben vett reagenshez adjuk: 5 %-os ammónium-molibdáthoz addig csepegtetünk 30 %-os salétromsavat, míg a (tartósan!) levált csapadék éppen fel nem oldódik.

Foszfátok esetében a sárga ammónium-dodekamolibdáto-foszfát csapadék:



(az arsenáttól eltérően) hidegen is leválik. (A csapadék hidroxidionok hatására bomlik, azaz már ammóniában is oldódik. Foszfátfelesleg ugyancsak oldja, más szóval a csapadék csak a reagens feleslegével választható le.)

3.8. Az oxigéncsoport elemeiből képződő néhány anion reakciója

Az oxidok tulajdonságaival a szervetlen kémia részletesen foglalkozik. A többértékű fémek oxidjai többnyire vízben oldhatatlanok, és ásványként ill. kőzetalkotóként számos fém fontos természeti előfordulási formáját képezik. A fém-oxidok és a víz kölcsönhatásában képződő fém-hidroxidok, ill. a hidroxidionok tulajdonságai is szóba kerültek a korábbiakban, míg a nemfémes (savas) oxidokból képződött oxosavak és oxoanionok néhány reprezentatív képviselőjét külön fejezetekben tárgyaljuk.

Különleges formája az oxigénnek a +I-es oxidációs állapot a peroxidokban ill. a hidrogén-peroxidban (H_2O_2), reakcióival érdemes külön foglalkozni.

A kén legfontosabb stabilis formái a –II (szulfidok), a +IV (SO_2 és szulfitok) és a +VI (SO_3 és szulfátok) oxidációs állapot, ezért ezeknek az ionoknak a reakcióit tárgyaljuk.

A tárgyalt reakciók áttekintése

| Reakciók | H_2O_2 | S^{2-} | SO_3^{2-} | SO_4^{2-} |
|------------------|------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| Hidrolízis | (++) | ++ | (+) | – |
| H^+ | – | + | + | – |
| Ba^{2+} | – | – | + | ++ |
| + H^+ | | | + | – |
| Ag^+ | (+) | ++ | + | (–) |
| + H^+ | + | – | + | |
| + NH_3 | + | – | + | |
| Γ^- | + | – | – | – |
| I_2 | – | + | + | – |
| MnO_4^- | + | + | + | – |
| egyéb reakció | + | + | + | + |

A szulfid- és a szulfátionok (pl. ezüst- és báriumionokkal mutatott) csapadékos reakciói igen érdekesen szembeállíthatók. Bár az említett ionok képeznek komplexeket, ezek nem tartoznak a legjellegzetesebbek közé.

Fontosak a redoxireakciók: a hidrogén-peroxid erős oxidálószer, de képes redukcióra is. A szulfid- és szulfition határozottan redukáló tulajdonságú; vizes közegben a szulfátion redoxireakciókban nem vesz részt.

A peroxid- (O_2^{2-}), de még a hidrogén-peroxid- (HO_2^-) ion is erősebb bázis, mint a víz, így vizes közegben csak a hidrogén-peroxid létezik. Hasonlóan a szulfidion is erős bázis, S^{2-}

formában csak erősen lúgos közegben fordul elő. A szulfition gyenge, a szulfátion igen gyenge bázis: az alkálifém-sók vizes oldata gyakorlatilag semleges.

3.8.1. A hidrogén-peroxid reakciói

Hidrogén-peroxid a természetben csak átmenetileg képződik, mert igen reakcióképes, s rövid időn belül vízzé redukálódik [vagy elemi oxigénre (és vízre) bomlik]. Igen jó fertőtlenítő- és fehéritőszer. A gyakorlatban peroxovegyületekben is előfordul.

1. A hidrogén-peroxid vizes oldata gyengén savas kémhatású, melyben szerepet játszanak az oldat stabilizálására használt anyagok is.

2. $AgNO_3$. Az ezüstionok a hidrogén-peroxid bomlását erősen katalizálják. Töményebb oldatból robbanékony ezüst-peroxid válhat ki.

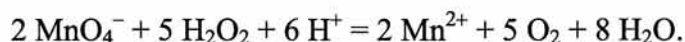
3. KI . Kénsavas közegben lassú jódkiválást észlelünk:



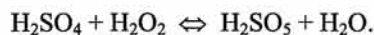
A reakciót molibdátionok katalizálják.

4. *További oxidációs reakciók.* A már ismert, lúgos közegben végbemenő oxidációkat: a mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-hidroxid vagy a tetrahidroxo-kromát(III) oxidációját említjük.

5. $KMnO_4$. Savas közegben a hidrogén-peroxid a permanganátot redukálja:



6. Tömény kénsavval a tömény hidrogén-peroxid (erős felmelegedés közben) a rendkívül erősen oxidáló tulajdonságú peroxo-monokénsav képződése közben reagál:



A *Caro-féle sav* kiválóan alkalmas üvegeszközök zsírtalanítására. (Forró oldatban oxigén és ózon fejlődése közben bomlik, és ez utóbbi intenzív szaga észlelhető is. Használata különös óvatosságot igényel!)

3.8.2. A szulfid (és a poliszulfid) ionok reakciói

A kén az élet szempontjából a legfontosabb elemek közé tartozik. Körforgásának egyik terméke, a kénhidrogén döntően biológiai folyamatok révén kerül – kis mennyiségben – a légterbe, ezen kívül vulkáni gázokban és egyes vulkáni eredetű ásványvizekben található.

A –2-es oxidációs számú kénnek számos ásványa található a természetben: az ún. *kalkofil* elemek (pl.: Cu, Ag, Hg, Pb, As, Sb, Bi, Cd, Zn) főleg szulfidjaik formájában fordulnak elő. A kén szempontjából ezek közül (a kicsit rendhagyó összetételű) pirit (FeS_2) a legfontosabb.

Az oldható szulfidok mérgezőek, főleg a gázhalmazállapotú kénhidrogén.

1. Az alkáli-szulfidok vizes oldata színtelen és erősen lúgos kémhatású:

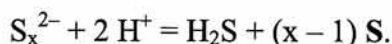


Az oldat a levegő oxigénjének hatására poliszulfidosodik:



és állás közben lassan megsárgul.

2. *HCl*. Sósav hatására kénhidrogén (és poliszulfid esetén mellette elemi kén is) keletkezik:

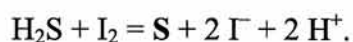


A képződött (mérgező!) kénhidrogén jellegzetes “záptojás” szaga – különösen melegítés hatására – egyszerűen észlelhető. A kénhidrogént a kémcső gázterében ólom-acetát-oldattal átitatott szűrőpapírral is kimutathatjuk: ólom-szulfid képződése miatt megfeketedik.

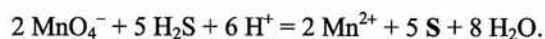
3. *BaCl*₂. Csapadékkiválás nincs.

4. *AgNO*₃. A reakcióban fekete, híg salétromsavban oldhatatlan ezüst-szulfid képződik.

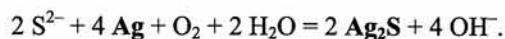
5. *Kálium-jodidos jódoldat (KI*₃*)*. Gyengén savas közegben kénkiválást észlelünk:



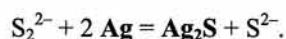
6. *KMnO*₄. Savas közegben a kénhidrogén a permanganátionokat redukálja:



7. *Fémezüst*. Szulfidok vizes oldata levegő jelenlétében a fényes ezüstlemezt megfeketíti:



A poliszulfidok levegő távollétében is képesek e reakcióra, pl.:



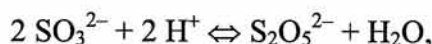
3.8.3. A szulfít (és a pirozsulfít) ionok reakciói

A szulfitok könnyen oxidálódnak, így a természetben nem fordulnak elő. A környezetszennyeződés szempontjából viszont annál lényegesebb a kénessav savanhidridjének, a kén-dioxidnak egyre fokozódó felhalmozódása Földünk légterében. A kén-dioxid kéntartalmú tüzelőszerek (barnaszén, egyes kőolajok) elégetéskor képződik és kerül a levegőbe. A kén-dioxid mérgező, megbetegít embert és állatot egyaránt, sőt a növényvilág – ezen belül is leginkább a túlevelűek – még érzékenyebbek. A vas- és alumíniumszerkezetek korróziójában is nagy szerepe van; megtámad kő-, téglá- és betonfelületeket is. A kén-dioxid gazdasági kártevése pontosan nem számított, de valószínűleg igen nagy. Különösen veszélyes téli, ködös, szélcsendes napokon, amikor a nagyvárosokra az ún. füstköd borul.

Szulfitokat használnak a textil- és papíriparban fehéritésre (valamint a fotográfiában redukálószerként), ezért ilyen eredetű szennyvizekben előfordulhatnak.

1. A szabályos alkáli-szulfitok vizes oldata igen gyengén lúgos kémhatású, míg a (piroszulfitoknak is nevezett) diszulfitionokat ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) tartalmazó oldat gyengén savas kémhatású.

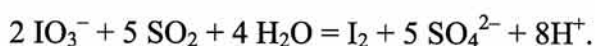
2. *HCl*. Kis mennyiségű sav hatására a szulfitionok dimerizálódnak:



majd savfelesleg hatására bomlékony kénessav, ill. belőle kén-dioxid képződik:

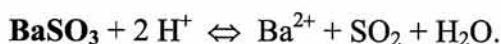


A vízben elég jól oldódó kén-dioxid (főleg melegítés hatására) a kémcső gázterébe is kerül, s ott akár szúrós szaga alapján, akár (esetleg keményítőt is tartalmazó) töményebb kálium-jodát-oldattal átitatott szűrőpapír segítségével kimutatható:

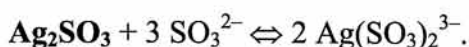


A nagy mennyiségben képződő kén-dioxid a jódot később redukálhatja, s a szín eltűnik.

3. *BaCl*₂. Semleges oldatból fehér bárium-szulfít válik le, mely (ha az eredeti oldat szulfátszennyezést nem tartalmazott) melegítve kén-dioxid fejlődése közben oldódik híg sósavban:



4. *AgNO*₃. Ha a közel semleges szulfitoldathoz óvatosan adjuk az ezüst-nitrát-oldatot, az átmenetileg leváló, fehér ezüst-szulfít a szulfitionok feleslegének hatására azonnal oldatba megy:

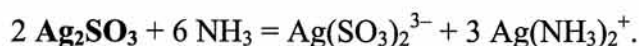


A csapadékot tehát csak ezüstionok feleslegével tudjuk leválasztani.

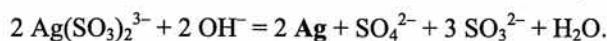
A csapadékot oldatot osszuk kétfelé:

a) Híg salétromsavban a csapadék kén-dioxid-fejlődés közben könnyen oldódik.

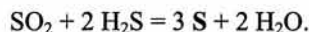
b) Ugyancsak könnyen oldódik ammóniában is:



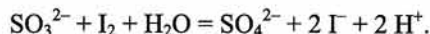
A gyengén ammóniás oldatot forralva fekete fémezüst kiválását észleljük:



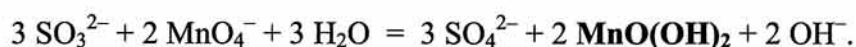
5. H_2S . Savas közegben a kénessav kénhidrogénnel – politionsavak képződésén keresztül – elemi kénre redukálható:



6. *Kálium-jodidos jódoldat*. A szulfition (vagy savas közegben a kén-dioxid) az elemi jódot redukálja:



7. KMnO_4 . A szulfit a permanganátot – mint sok más oxidálószer is – savas vagy semleges közegben egyaránt redukálja, pl. semleges oldatban:



3.8.4. A szulfátionok reakciói

Az alkáliföldfém-szulfátok fordulnak elő a természetben nagyobb mennyiségben, ezen belül is a gipsz: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jelentős még a glaubersó ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) is. Számos vegyszerünk, gyógyszerünk szulfátként fordul elő, a kén biológiai körforgásának is egyik közbülső állomása. A kénsavgyártás a kémiai nagyipar egyik alapja.

A nem természetes eredetű, környezetszennyező kén-trioxid és a kénsav Földünk légterében a kén-dioxiddal együtt a kén (kéntartalmú tüzelőszerek) elégeése során néhány százalékban képződik, emellett – az ólomkamrás kénsavgyártáshoz hasonlóan – a levegő kis mennyiségű nitrogén-oxid-tartalmának katalitikus hatása révén. Egészséget károsító, korrozív hatása messze felülmúlja a kén-dioxidét (és kénessavét), az eső azonban könnyen távolítja el. A “savas esők” fő komponense. Veszélyessége rendkívül nagy.

1. Az alkáli-szulfátok vizes oldata szintelen és semleges kémhatású.

2. BaCl_2 . A fehér színű bárium-szulfát a legoldhatatlanabb bárium-csapadék: az egyetlen, mely még 20 %-os sósavban sem oldódik.

A kb. 20 %-os sósavas közeget úgy állítjuk elő, hogy a csapadékos oldathoz azonos térfogatú tömény sósavat öntünk. (A reagens bárium-klorid nagy feleslegét kerülni kell, mert a bárium-klorid 20 %-os sósavban rosszul oldódik, és kristályos, fehér csapadékként kiválhat. Kevés vízzel hígítva e csapadék könnyen oldódik.)

3. AgNO_3 . A fehér színű ezüst-szulfát kb. olyan oldhatatlan, mint a kálium-perklorát, így legfeljebb tömény oldatokból válhat ki csapadékként.

3.9. Néhány halogéntartalmú (valamint pszeudohalogenid) ion reakciója

A halogénelemek (klór, bróm, jód) lehetséges $-I$, $+I$, $+III$, $+V$ és $+VII$ oxidációs állapotai közül gyakorlati szempontból a halogenidionok (X^-), a $+I$ oxidációs állapotot képviselő hipoklorit (OCl^-), valamint a $+V$ -ös állapotú bromát és jodát (BrO_3^- , IO_3^-) a legfontosabbak.

Számos reakcióban tapasztalható hasonlóság miatt itt tárgyaljuk (az éppen ezért pszeudohalogenideknek is nevezett) cianid- (és rodanid-) ionokat is.

A tárgyalásra kerülő anionok közül kifejezetten bázikus (lúgosan hidrolizáló) tulajdonsággal a hipoklorit- (ClO^-) és a cianidion (CN^-) rendelkezik. Ennek megfelelően a hipoklórossav ($HClO$) rendkívül gyenge sav (és vizes közegben is gyorsan bomlik), és ugyancsak gyenge sav az illékony és mérgező hidrogén-cianid. (Az említett többi anion annyira gyenge bázis, hogy alkálisóik vizes oldata semleges kémhatású.)

Sav hatására a cianidból illékony, jellemző szagú, rendkívül mérgező hidrogén-cianid képződik. A hipokloritoldat savanyítása esetében redoxi reakció is bekövetkezik és elemi klór képződik, mely ugyancsak erősen mérgező tulajdonságú. A többi említett ion esetében savas reakciót nem tapasztalunk.

A hipoklorit- és a jodátionok kivételével a többi anion gyakran vesz részt komplexképződéses reakciókban [bár határozott különbségek állapíthatók meg a (F^-) – Cl^- – Br^- – I^- (– CN^-) sor által kitüntetett fémionok és a képződött komplexek stabilitása között].

A csapadékos reakciók száma nem túl nagy (ha eltekintünk azoktól, amelyekben a cianidion bázikus reagensként hidroxidcsapadékot választ le). Ezüstionok feleslegével a klorid-, a bromid-, a jodid- és a cianidionok salétromsavban is oldhatatlan csapadékot képeznek. Jodidionokkal több más fémion is képez csapadékot. (pl. Pb^{2+} , Hg^{2+}). Az ezüst-fluorid vízben, míg az ezüst-jodát salétromsavban oldható.

Valamennyi tárgyalásra kerülő anion oxidálható, a klorid (és a jodát) azonban csak különleges körülmények között. A halogenidionok oxidálhatósága a $Cl^- < Br^- < I^-$ sorban nő. A jodidion kimutatási célokra is előnyös redukálószer: a képződő elemi jód vizes közegben barna, kloroformban ibolyaszínnel jelentkezik. A jód esetében a legkönnyebb a magasabb oxidációs számig (elsősorban jodáig) történő oxidáció.

A halogénatokra értelemszerűen inkább a redukálhatóság jellemző. Minden -1 -nél nagyobb oxidációs számú halogént tartalmazó vegyület (így a hipoklorit- és a jodátion is) erős oxidálószer.

A továbbiakban a klorid- és a jodidionok, kisebb mértékben a cianid-, a hipoklorit- és a jodátionok reakcióival foglalkozunk. (A bromidionok tulajdonságai minden szempontból átmenetet képviselnek a klorid- és a jodidionok között.)

Az adott anionok legfontosabb reakciói

| Reakciók | Cl ⁻ | Br ⁻ | I ⁻ | CN ⁻ | ClO ⁻ | IO ₃ ⁻ |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------------------|
| Hidrolízis | - | - | - | ++ | + | - |
| H ⁺ | - | - | - | +!! | +! | - |
| Ba ²⁺ | - | - | - | - | - | (+) |
| Ag ⁺ | + | + | + | + | (-!) | (+) |
| + HNO ₃ | - | - | - | - | | (+) |
| + NH ₃ | + | (+) | - | + | | + |
| I ⁻ | - | - | - | - | + | + |
| MnO ₄ ⁻ | (-) | + | + | + | - | - |
| Redukálhatóság | - | - | - | - | ++ | ++ |
| Oxidálhatóság | (+) | + | ++ | + | (+) | (+) |
| Egyéb reakció | - | - | + | + | - | - |

3.9.1 A kloridionok reakciói

A tengervíz nagy mennyiségű kloridot tartalmaz. Legfontosabb ásványi előfordulása: NaCl (konyhasó, kősó, halit); KCl (szilvin); KCl·MgCl₂·6H₂O (karnallit).

A kémiai nagyipar egyik alapanyaga a nátrium-klorid. Igen nagy mennyiségű klórt és sósavat állítanak elő és használnak fel. Számos vegyszerünket és gyógyszerünket kloridként használjuk. A kloridion az élő szervezetek számára is jelentős mennyiségben szükséges: fontos szerepe van a szervezet. ionegyensúlyának fenntartásában.

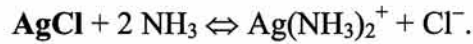
1. Az alkáli-kloridok vizes oldata színtelen és semleges kémhatású.

2. AgNO₃. A fehér színű ezüst-klorid csapadék az ezüst-halogenid sor legoldhatóbb tagja.

A dekantálással mosott csapadékot osszuk három részre.

a) salétromsavban nem,

b) de ammóniában könnyen oldódik:



c) A csapadék könnyen oldódik nátrium-tioszulfát-oldatban is:



3. KMnO_4 . A híg kloridoldatot a permanganát még kb. 20 %-os kénsavas közegben, melegítés hatására sem oxidálja.

A tömény oldatok reakciójában ezzel szemben elemi klór keletkezik. (A klór legegyszerűbb laboratóriumi előállítására ugyanis az, ha szilárd kálium-permanganátra tömény sósavat csöpögtetünk.)

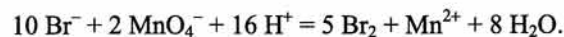
3.9.2 A bromidionok reakciói

A tengervíz jelentős mennyiségű bromidot is tartalmaz, de nagyobb mennyiségben kősótelepek fedőrétegében található (KBr , $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2$: brómkarnallit). A természetben és az élőlényekben is állandó a klorid/bromid arány; változása befolyásolja a szervezet működését.

1. Az alkáli-bromidok vizes oldata színtelen és semleges.

2. AgNO_3 . A sárgásfehér AgBr csapadék az ezüst halogenidek oldékonysági sorában közbülső helyet foglal el, mint azt komplexképzőkkel (NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-) szemben mutatott viselkedése is bizonyítja: ammóniában nehezen, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ és CN^- feleslegében könnyebben oldódik.

3. KMnO_4 . Eléggé kénsavas (kb. 1 M) közegben a permanganát a bromidot lassan elemi brómmá oxidálja:



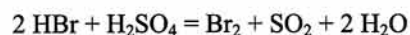
A reakció csak melegítés hatására válik teljessé.

Ugyancsak teljes a reakció 1 M kénsavas közegben 1-2 cm^3 aceton jelenlétében is, mely a +1 oxidációs számúvá oxidált brómot kovalens monobrom-aceton képződése közben megköti:



Ha a (cseppenként adagolt) permanganát feleslegét 1 csepp híg hidrogén-peroxiddal elbontjuk, majd ezüst-nitrátot adunk az oldathoz, csapadék (amennyiben bromidunk nem volt kloriddal szennyezett) nem válik le.

4. *Tömény kénsav*. Ha a szilárd kálium-bromidra tömény kénsavat cseppentünk, a kiváló brómtól:



barna színű lesz. Enyhe melegítéssel elemi bróm és hidrogén-bromid távozik.

3.9.3 A jodidionok reakciói

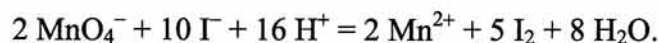
Az elemi jód szürkésfekete, kristályos, könnyen porítható anyag. Jodidionok viszonylag nagy mennyiségben a tengervízben fordulnak elő, és néhány ásványvíz jodid-koncentrációja is feltűnően nagy. Biológiaiilag az alapvető fontosságú nyomelemek közé tartozik. Megfelelő mennyiségének biztosítása érdekében szokás a konyhasóba kevés jodidot is keverni.

1. Az alkáli-jodidok frissen készült vizes oldata színtelen és semleges kémhatású. Hosszabb állás során a levegő oxigénje, valamint fény hatására az oldat elemi jód, ill. trijodid-ionok képződése miatt megsárgul:



2. AgNO_3 . A sárga színű ezüst-jodid-csapadék a legoldhatatlanabb ezüst-halogenid. Ezt bizonyítja komplexképzőkkel szemben mutatott viselkedése is: ammóniában nem, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ feleslegében alig, CN^- hatására könnyen oldódik.

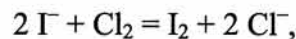
3. KMnO_4 . A permanganát a jodidionokat gyengén savas, hideg oldatban is pillanatszerűen elemi jóddá oxidálja:



1 M kénsavas, acetont tartalmazó közegben (l. a bromidionok 3. reakcióját) kovalens monojód-aceton képződik, s az oldatból ezüst-nitráttal a jodid nem mutatható ki. Láthatjuk, hogy a reakciót elvégezve az oldatban a három halogenid közül csak a klorid marad vissza; a módszer tehát alkalmas a kloridionok bromid- és jodidionok melletti kimutatására (*Berg-reakció*).

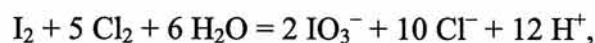
4. *Tömény kénsav* a jodidokat egyértelműen elemi jóddá oxidálja.

5. *Klórosvíz*. Az első lépésben a klór a jodidionokat elemi jóddá oxidálja:



mely kloroformban vagy szén-tetrakloridban intenzív ibolyaszínnel oldódik. (A kísérletet híg jodidoldattal érdemes végezni, hogy a szín jól észlelhető legyen.)

A klór feleslege a jódot színtelen (és teljesen a vizes fázisban oldódó) jodáttá oxidálja:



azaz a szerves fázis elszíntelenedik.

Ha oldatunk bromidot is tartalmaz, a bróm barna színnel csak ezután fog kiválni, s színe igen nagy klórfeleslegnél sem tűnik teljesen el. A reakció tehát jodid- és bromidionok egymás melletti kimutatására használható.

3.9.4. A cianidionok reakciói

Cianidok a természetben nem fordulnak elő. Rendkívül erős mérgek, nemcsak az emésztőrendszeren, hanem kis sebeken keresztül is felszívódhatnak. Különösen a gáz halmazállapotú hidrogén-cianid veszélyes, belélegezése halálos is lehet. A kálium-cianid előnyös (főleg komplexképző) reagens, alkalmazása azonban fokozott elővigyázatosságot igényel. Savval való érintkezését föltétlenül kerülni kell, és a már nem szükséges cianidtartalmú oldatokat megfelelő (lúgos KMnO_4 -et tartalmazó) gyűjtőben azonnal meg kell semmisíteni.

1. Az alkáli-cianidok vizes oldata színtelen és lúgos.

2. HCl . A sósav hatására illó hidrogén-cianid képződik, így a cianidok savanyításánál mindig rendkívül óvatosan kell eljárni. A hidrogén-cianid kis koncentrációban keserűmandula-szagú, azonban a szaglással vigyázni kell, mert kb. minden negyedik ember semmi szagot nem érez.

3. AgNO_3 . Ezüst-nitrátot cseppentve a cianidoldatba, csupán mulékony zavarosodást észlelünk, mert a még feleslegben levő cianiddal azonnal diciano-argentát-komplex képződik. A fehér színű ezüstcsapadék csak ezüstfelesleggel választható le:



A levált csapadékot dekantálva mossuk és két részre osztjuk:

a) Híg salétromsavban a csapadék oldhatatlan.

b) Ammónia a csapadékot könnyen oldja:

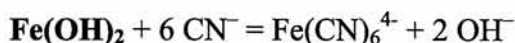


4. KMnO_4 . A permanganát a cianidionokat (semleges vagy) lúgos közegben egyaránt oxidálja cianátionok képződése közben



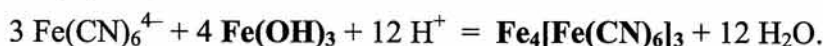
Lúgos permanganátoldat alkalmazása egyébként a cianid megsemmisítésének legjobb módszere. A cianátion lassan ammóniára és karbonátra hidrolizál.

5. *Berlini-kék reakció*. Ha a cianidoldatot előzetesen meglúgosított vas(II)-szulfáttal főzzük, a vas(II)-hidroxid – cianid reakcióban



hexaciano-ferrát(II)-ionok képződnek. [Párhuzamosan a vas(II)-hidroxid jelentős része a levegő oxigénjétől vas(III)-hidroxiddá oxidálódik.]

A néhány percen át főzött, majd lehűtött oldatból savanyításra kék színű berlini kék, vas(III)-hexaciano-ferrát(II)-csapadék válik le:



(Kis mennyiségű cianid esetén csak haragoszöld zavarosodás észlelhető.) Igen gyakran használt, megbízható reakció. Ismeretlen összetételű anyagok vizsgálatánál a legelső reakciók között, feltétlenül az első savanyítás előtt kell elvégezni!

3.9.5. A hipokloritok reakciói

A hipoklorit erős oxidálószer, a természetben nem fordul elő. Minthogy tömény nátrium-hipoklorit-oldatot háztartási célokra is használnak (Hypo), előfordulnak súlyos mérgezéses esetei. Egyébként erős és jó fertőtlenítő- és színtelenítőszer.

1. A hipokloritok vizes oldata színtelen és lúgos kémhatású. A kémhatás ellenőrzésére a legtöbb indikátorfestékkel színezett papír nem használható, mert a festékek nagy részét a hipoklorit oxidálva roncsolja, és sav-bázis-indikátor tulajdonságait megszünteti.

A közönségesen alkalmazott előállításból kifolyóan, pl. laboratóriumban:



kloridot nagy mennyiségben tartalmaz, ill. a diszproporcionálódás révén

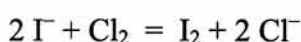


mindig tartalmaz több-kevesebb klorátot is.

2. *HCl*. Sósav hatására elemi klór képződik:



A klórt (különösen melegítésre) fojtó szagáról vagy a gáztérbe mártott kálium-jodid-oldattal átitatott szűrőpapír elszíneződéséről ismerhetjük fel:

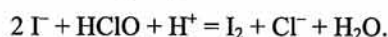


3. *BaCl₂*. Csapadék nem válik le, hacsak a hipokloritoldat hosszadalmas tárolás során el nem karbonátosodott.

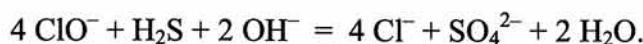
4. *AgNO₃*. Mindig leválik csapadék, a már említett kloridion-tartalom miatt is. Még a speciális reakcióban, frissen előállított hipoklórossav is lassan reagál ezüst-nitráttal, mert az ezüst-klorid-csapadék kiválása a diszproporcionálódást meggyorsítja:



5. *KI*. Gyengén savas közegben jódkiválást észlelünk:



6. *H₂S*. A hipoklorit a kénhidrogént szulfáttá képes oxidálni:



Savas közegben kénkiválást is tapasztalunk:



7. *Roncsoló hatás*. Ha hígított metilvörös- vagy metilnarancs-oldatot cseppentünk gyengén savanyított hipokloritoldatba, a kezdeti vörös szín lassan halványodik, végül teljesen eltűnik.

3.9.6. A jodátionok reakciói

A chilei salétromtelepek jelentős mennyiségű nátrium-jodátot is tartalmaznak. Ezt főleg elemi jód előállítására használják. Maga a jodát (és a hasonló tulajdonságú bromát) elsősorban a mennyiségi analitika szempontjából fontos.

1. Az alkáli jodátok vizes oldata szintelen és semleges kémhatású.

2. $BaCl_2$. Nem túl híg jodátoldatból leválhat a fehér színű bárium-jodát csapadék. Sósavval melegítve oldódik.

3. $AgNO_3$. Fehér színű ezüst-jodát válik le. A csapadékot kétfelé osztjuk:

a) A csapadék nem túl híg salétromsavban is csak nehezen, melegítve oldódik.

b) Ammóniában a csapadék könnyen oldódik.

4. A KI már gyengén savas közegben is elemi jóddá redukálja a jodátot:



5. H_2S -gáz hatására savas közegből barnásfekete csapadék válik ki:



ugyanis a kiváló kénen az elemi jód adszorbeálódik. A kénhidrogén feleslege a jodot redukálja: a csapadék kifehéredik.

A tárgyalt kationok legfontosabb reakcióinak áttekintése

| | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cr ³⁺ | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Cd ²⁺ | Hg ²⁺ | Pb ²⁺ | Al ³⁺ | (AsO ₃ ³⁻) | (AsO ₄ ³⁻) |
|---|-----------------|----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Hidrolízis | - | - | + | (+) | - | ++ | + | + | ++ | + | + | + | + | + | + | ++ | (+)! | + |
| OH ⁻ + OH ⁻ + NH ₃ + O ₂ | - | - | +! | + | (-) | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - |
| CO ₃ ²⁻ | - | - | - | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - |
| H ₂ S (H ⁺) + OH ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | +! | - | + | (+) | + | + | + | - | + | +! |
| HS ⁻ + H ⁺ | - | - | - | - | - | + | + | + | +! | + | + | + | + | + | + | + | +! | +! |
| I ⁻ (H ⁺) | - | - | - | - | - | - | - | - | + | - | + | - | - | + | + | - | - | + |
| Zn | - | - | - | - | - | - | - | - | - | (+) | + | - | (+) | + | (+) | - | +! | +! |
| MnO ₄ ⁻ | - | - | - | - | - | - | (+) | + | - | - | - | - | - | - | - | - | + | - |
| lángfestés | + | + | - | - | + | - | - | - | - | - | +! | - | - | - | - | - | - | - |

A tárgyalt anionok legfontosabb reakcióinak áttekintése

| | CO_3^{2-} | CH_3CO_2^- | NO_2^- | NO_3^- | PO_4^{3-} | AsO_3^{3-} | AsO_4^{3-} | H_2O_2 | S^{2-} | SO_3^{2-} | SO_4^{2-} | CrO_4^{2-} | Cl^- | Br^- | I^- | CN^- | ClO^- | IO_3^- |
|--|--------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|----------------|-----------------|
| Hidrolízis | + | + | (+) | - | + | + | + | | + | (+) | - | - | - | - | - | + | + | - |
| H^+ | + | + | + | - | - | - | - | | + | + | - | +! | - | - | - | +!! | +! | - |
| Ba^{2+} + HNO_3 | + | - | - | - | + | (+) | + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | - | (+) |
| Ag^+ + HNO_3 + NH_3 | + | (-) | (-) | - | + | + | + | - | + | + | - | + | + | + | + | + | (-) | (+) |
| I^- (H^+) | - | - | + | (-) | - | - | + | + | - | - | - | + | - | - | - | - | + | + |
| I_2 (NaHCO_3) | - | - | - | - | - | + | - | - | + | + | - | - | - | - | - | + | (-) | - |
| MnO_4^- | - | - | + | - | - | + | - | + | + | + | - | - | - | + | + | + | - | - |
| Zn | - | - | + | + | - | + | + | (+) | - | + | - | + | - | - | - | - | + | + |

4. MENNYISÉGI ANALÍZIS

A kvantitatív analitikai kémia elsődleges feladata a megfelelően előkészített anyag (oldat) komponenseinek pontos mennyiségi meghatározása “klasszikus”: tömeg szerinti (gravimetriás) és térfogatos (titrimetriás) és/vagy “műszeres” módszerekkel.

A tömegmérésre visszavezetett (precipitációs) *gravimetria* mind a mai napig a legpontosabb, de egyben leginkább munka- és időigényes módszer. Lényege az, hogy a meghatározandó komponens egy szelektív reagenssel csapadék formájában leválasztjuk, majd (megfelelő előkészítő lépések után) a csapadék tömegét analitikai pontossággal meghatározzuk. Eredeti állspotban és megfelelő szárítás után történő tömegméréssel állapítjuk meg pl. a természetes eredetű minták nedvesség- ill. szárazanyagtartalmát.

A *térfogatos analízisben* a vizsgálandó komponens tartalmazó oldathoz egy azzal sztöchiometrikusan reagáló, ismert koncentrációjú mérőoldatot adagolunk, és megfelelő módon meghatározzuk a reakció ekvivalenciapontját (titrálás). Az ekvivalenciapontig fogyott mérőoldat térfogatából a meghatározandó komponens mennyisége kiszámítható.

A titrimetriás módszerek végpontjelzésére a vizuális indikátorokon kívül potenciometriás és konduktometriás végpontjelzést is alkalmazhatunk, ezek mellett a későbbiekben néhány *műszeres módszert* is bemutatunk.

4.1. Az analízis kiegészítő lépései

4.1.1. A megfelelő módszer kiválasztása

A *módszer kiválasztását* döntően az szabja meg, hogy melyek a kívánt információk, mik az analizálandó anyag tulajdosságai, és – nem utolsó sorban – milyen eszközök állnak rendelkezésünkre.

Annak eldöntése pl., hogy egy bizonyos komponens van-e egyáltalán a vizsgálandó anyagban, egyszerű kvalitatív analitikai feladatnak tűnik, ha azonban hozzávesszük a határértéket (milyen mennyiség felett érvényes a megállapítás), már félkvantitatív módszert

kell választani. A megkívánt érzékenység növekedésével (a kimutatandó mennyiség csökkenésével) a kiválasztott módszer munka- és műszerigénye egyre nagyobb.

Befolyásolja a módszer kiválasztását az a tény, hogy milyen gyorsan van szükség az analízis eredményére. Pl. egy szennyvíz ellenőrzése során azonnali és folyamatos adatközlés kell: ebben az esetben automatizálható módszerre van szükség, és nyilván engedményeket kell tenni a szelektivitás és a pontosság terén.

Ahogy a kvalitatív reakciók során láttuk, hogy környezetkémiai szempontból is fontos, hogy a kimutatott elem milyen állapotban, milyen vegyületben fordul elő. Az elemösszetétel megállapítása főleg szerves komponensekből álló minták analízise során keveset mond, fontosabb a kémiai forma megállapítása.

Az analitikai módszer kiválasztását befolyásolja a meghatározandó komponens koncentrációja és a rendelkezésre álló anyagmennyiség. Minél kisebb ez a két érték, annál érzékenyebb módszerre van szükség.

A módszer teljesítőképességének egyik legfontosabb jellemzője az érzékenység, mely alatt a mérendő komponens egységnyi koncentrációváltozása hatására az észlelt értékben bekövetkező változást értjük (pl. a műszeres módszereknél a kalibrációs görbe meredeksége).

A kimutatási határ egy adott módszeren belül a legalább 50%-ban reprodukálható legkisebb koncentráció, illetve a biztonságosan meghatározható legkisebb anyagmennyiség. A "nincs" azt jelenti, hogy a meghatározandó komponens a kimutatási határ alatt van.

A mérési eredmények megbízhatóságára jellemző két fogalom az "accuracy" (helyesség, pontosság: a mért érték mennyire egyezik a valódival) és a "precision"-t (precizitás, ~ szórás, mely azonban erősen függhet a kivitelezőtől is: l. a következőkben).

4.1.2. Mintavétel és mintaelőkészítés

Az analízis előkészítő és kiegészítő lépései ugyanolyan fontosak, mint maga a mérés: meghatározzák, hogy reális, elfogadható-e az eredmény.

Az analitikai kémiai feladat megoldásához először is megfelelő mintára van szükség. A vizsgálandó anyagot jól reprezentáló minta vételének folyamatát szigorú hatósági szabályok írják elő. Alapvető követelmény, hogy a minta egyértelműen a vizsgálandó anyag egészét képviselje, azaz megfelelő minőségű *átlagminta* legyen. Ehhez a mintavétel minden lépésénél a vett mintát homogenizálni kell. (Kivételes és külön feladatot jelent, ha az inhomogenitás vizsgálata a cél.) Az eszközök, edényzet megválasztásánál figyelembe kell venni, hogy a

mintavétel és a homogenizálás során az anyag ne szennyeződhessen olyan komponensekkel, amelyekre vizsgálni akarunk.

A megfelelően vett mintát az analízis időpontjáig úgy kell tárolni, hogy az eredeti összetételét megőrizze.

A következő lépés a minta előkészítése az analízishez, ami az esetek többségében oldatkészítést jelent. Vízen oldhatatlan, szerves eredetű minták teljes feloldásához tömény savakat (szilikátoknál H_2F_2 -t is), vagy olvadákfázisban végzett *feltárásokat* (lúgos vagy savas, esetleg lúgos-oxidatív, stb.) alkalmazunk.

Ha egy szerves anyag szén-, hidrogén- és oxigéntartalma mellett más összetevőjét kívánjuk meghatározni, a mintát *mineralizálni* kell, mely történhet száraz úton (égetéssel) vagy nedves úton, roncsolással. (Napjainkban egyre nagyobb teret kapnak a mikrohullámmal való feltárások és roncsolások, melyek rendszerint lényegesen gyorsabban érik el a kitűzött célt.)

A mintaelőkészítés során az igen kismennyiségű komponens *dúsítására* is szükség lehet. A megfelelő reagensekkel, szerves oldószerrel történő kioldás (extrakció) mellett a szelektív ioncserés elválasztás, illetve az ún. kollektoros elválasztás (pl.: nyomnyi mennyiségű Pb^{2+} vagy PO_4^{3-} elkülönítése nagyfelületű $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -dal való együttleválasztással) is ennek tekinthető,

4.1.3. A mérési eredmények megadása

Az analízis eredményeként a koncentráció egy szám + egy mértékegység formájában jelenik meg. A *mértékegység* eseteink nagy többségében a mol dm^{-3} , a % vagy a g/l , de használjuk a *ppm* [$\mu\text{g/cm}^3$ (mg/l vagy cm^3/m^3) térfogatra és $\mu\text{g/g}$ (mg/kg) tömegre vonatkoztatva], a *ppb* ($\mu\text{g/dm}^3$ és $\mu\text{g/kg}$) stb. kifejezéseket is.

Az analízis eredményének pontossága a módszer elvi pontosságán kívül elsősorban saját munkánk precizitásától függ. A megadott *értékes jegyek száma* tükrözze a mérés érzékenységét ill. pontosságát (reprodukálhatóságát) annak az általános szabálynak megfelelően, hogy az utolsó számérték ± 1 -re bizonytalan lehet.

Ennek megfelelően a következő számsor (a szokásos kerekítési szabályok figyelembe vételével) egyformán $\sim \pm 1$ %-os bizonytalanságot jelez:

136 0,00136; 89 0,00089 vagy 0,160 0,000160.

Ezzel szemben, ha pl. 0,000160 helyett csak 0,00016-ot jeleznénk, ez 0,00015-0,00017 intervallumot, azaz kb. ± 6 % bizonytalanságot jelentene.

A számított végeredmény megbízhatóságát a közben felhasznált legkisebb pontosságú adat szabja meg. Pl. ha egy meghatározás során a bemérés 1,2586 g volt (a tömegmérés

pontossága miatt reális a $\pm 0,01 \%$), de a leolvasott fogyás (térfogat) $9,5 \text{ cm}^3$ (és nem $9,50$, így csak kb. $\pm 1 \%$ pontosságú), a számított eredményt értelmetlen $68,686 \%$ -nak (azaz $\pm 0,001$ relatív % hibával!) megadni, a helyes forma (a kerekítés szabályainak betartásával): 69% .

Több számjeggyel jellemzett eredményeink további számjegyei értelmetlenek. Kevesebb számjeggyel megadott eredményekben viszont elveszik az a pontosság, mely elvárható (és a munkavégzés során minden bizonnyal teljesült is).

4.1.4. A mérési hibák forrásai – statisztikus kiértékelés

Az analitikai eljárás eredményét nem egyetlen mérés, hanem több mérés középértéke adja:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n},$$

ahol \bar{x} a középérték, x_i az egyes mérések értéke, n pedig a mérések száma.

A *hibát (deviációt)*: a középértéktől való eléréssel jellemezhetjük:

$$D_i = x_i - \bar{x}.$$

A *rendszeres vagy módszeres hiba* esetén a \pm deviációk akár kicsinyek is lehetnek, a mért középérték azonban jelentősen eltérhet a valóditól (a mérés “precise but inaccurate”). Oka rossz módszerválasztás, rossz kalibráció stb. lehet, melyek hatására valamennyi mért érték azonosan (“additív hiba”), vagy arányosan (“multiplikatív hiba”) tolódik el. Jellemző erre a hibafajtára, hogy ugyanazon módszerrel (műszerrel, eszközökkel) ismételt méréssel nem ismerhető fel és küszöbölhető ki, csak más módszerrel, megbízható etalonnal (esetleg nemzetközi standarddal) történő összehasonlítással stb.

A véletlen hiba az azonos módon megismételt mérések eredményeinek eltéréseiben mutatkozik meg. Sok esetben megmagyarázható, egyszerű módon azonban nem szüntethető meg. Hatását egy határig a mérések számának növelésével lehet csökkenteni, a megadott középérték megbízhatóságát azonban jelezni kell, melyre megfelelő statisztikai módszerek állnak rendelkezésre.

A *tapasztalati szórás*:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

felvilágosítást ad a pontosságról, reprodukálhatóságról, nagyobb elméleti jelentőségű azonban a *korrigált tapasztalati szórás (standard deviáció)*:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ahol az $(n-1)$ érték az ún. *szabadsági fok*).

A középérték valószínű hibáját (*standard error*) a következő összefüggés jellemzi:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Nagyszámú mérés esetén megállapítható, hogy a módszer pontossága és a módszer megbízhatósága között a következő kapcsolat áll fenn (ahol x^* a legvalószínűbb, határesetben a valódi érték):

$$x^* = \bar{x} \pm k \cdot S_{\bar{x}}$$

A kifejezésben a k együttható jellemzi a *megbízhatósági határt*, a $\pm k \cdot S_{\bar{x}}$ összefüggés pedig a *megbízhatósági (konfidencia) intervallum*. Ha k értéke (rendkívül nagyszámú mérés esetén) 1 , a $\pm k \cdot S_{\bar{x}}$ tartományon belül a valódi érték 68,3 %-os, $k = 2$ -nél 95,4 %-os, $k = 3$ -nál 99,7 %-os valószínűséggel található meg (emiat szokás ez utóbbit biztos hibakorlátnak nevezni).

A gyakorlatban előforduló, kisebb számú mérés esetén k értékét a mérések száma határozza meg, a statisztikus biztonsággal való összefüggés egy (Student nevéhez kötött) táblázatból olvasható ki. (Pl. 3 paralel mérés esetén 80 % megbízhatósághoz 1,638; 90 %-hoz 2,353; 95 %-hoz pedig 3,182 szorzófaktor tartozik.). A mérési adatokból kiszámított $S_{\bar{x}}$ érték alapján megbecsülhetjük a megbízhatóságot és dönthetünk újabb paralel mérésről.

4.2. Térfogatós analízis

A térfogatós analízisben a vizsgálandó anyag analitikai (eseteinkben $\pm 0,1$ mg) pontossággal mért részletét alkalmas körülmények között ismert koncentrációjú mérőoldat ekvivalens mennyiségével reagáltatjuk. A sztöchiometriás vegyületet eredményező, kvantitatív reakcióhoz szükséges pontos mérőoldat-térfogat ismeretében a vizsgált összetevő mennyisége kiszámítható.

4.2.1. Térfogatmérő eszközök, tisztításuk, használatuk

A mennyiségi analízisben a pontos térfogatmérésre használatos mérőeszközök: a mérőlombik, a pipetta és a buretta.

A *mérőlombik* csiszolt dugós, szűk nyakú, a nyakán körkörös jellel ellátott lombik, amelybe – ha megfelelően a körkörös jelig töltjük – a lombikon jelzett térfogatú folyadék fér.

A hasas *pipetta* közepén kiszélesedő, alsó végén kihúzott, az alsó és felső vékonyabb részén körkörös jellel ellátott üvegcső. A csőből kifolyó, a két jel által megszabott folyadékmennyiség térfogata a pipettán jelölve van. (Léteznek osztott és ún. egyjelű pipetták is. Ezek pontossága kisebb, analitikai felhasználásuk főleg reagensoldatok adagolására korlátozódik.)

A *burette* alsó végén csappal zárható, $0,1$ (ill. $0,05$) cm^3 -es beosztásokkal ellátott üvegcső, amely a mérőoldat adagolására szolgál. Az ún. gyógyszerkönyvi buretta 12 cm^3 -es, felül tölcészerűen kiszélesedő, oldaltcsapos buretta. (Ha külön nem jelezzük, a továbbiakban mindig ez a buretta szerepel. Léteznek nagyobb osztótérfogatú buretták is, de ezek alkalmazása szükségtelenül nagyobb minta- és reagensfelhasználást igényel.)

A térfogatmérő eszközöket csakis tisztán, zsírtalan állapotban használhatjuk. Zsírtalanításra általában tömény kénsav és tömény hidrogén-peroxid 5:1 arányú elegyét használjuk, amelyet frissen készítünk. (A tisztítóelegy készítésénél és alkalmazásánál is rendkívüli óvatosság szükséges, mert erősen melegszik és pezseghet. Gumikesztyű és védőszemüveg használata ajánlott.) A tisztítandó mérőlombikot a tömény kénsavas folyadékkal teletöltve néhány órán keresztül állni hagyjuk. A pipettákat a tisztító elegyet tartalmazó hosszú, talpas edénybe állítjuk úgy, hogy a folyadék a pipettákat ellepje. Buretták tisztításakor a bezsírozott csapot és a csapházat zsírtalanítjuk, majd a csapot visszahelyezve az

állványba rögzített bürettát feltöltjük a kénsav – hidrogén-peroxid eleggyel. A feltöltött büretta csapja alá kis pohárkát állítva az egészet néhány órán át állni hagyjuk.

Léteznek erős, laboratóriumi célokat szolgáló mosószeresek. Ezekkel is zsírtalaníthatjuk a térfogatmérő eszközöket (de az általános háztartási mosó- és mosogatószeresek nem ajánlhatók). A tisztító folyadékkal való zsírtalanítás után az edényeket bőséges csapvízzel, végül többször kis részletekben adagolt desztillált vízzel mossuk át.

4.2.1.1. A mérőlombik használata

A mérőlombikot adott térfogatra való hígításra, ún. törzsoldatkészítésre használjuk. Csakis tiszta, zsírmentes mérőedény használható. (Ha mérőlombikunk becsiszolt üvegdugóval rendelkezik, dugóját kellő hosszúságú műanyag szállal célszerű a lombik nyakához erősíteni.)

Törzsoldatkészítés alkalmával a hígítandó oldatot, ill. a pontosan lemért szilárd anyagot kvantitatívan a lombikba juttatjuk, desztillált vízzel jelig töltjük úgy, hogy a körkörös jelet szemünkkel egy magasságba helyezve a homorú folyadékfelszín alsó része (“alsó meniszkusz”) érintkezzék az egyetlen egyenes vonalnak látszó körkörös jellel. A desztillált víz utolsó, kb. 0,5 cm³-es részletét vékony, kihúzott végű üvegcsőből (Pasteur-pipetta, cseppentő cső) vagy osztott pipettából adagoljuk, a cső hegyét a jelhez minél közelebb a lombik nyakához érintve. A lombikot dugóval lezárjuk, majd tartalmát (rázogatóssal) összekeverve homogenizáljuk.

4.2.1.2. A pipetta használata

A pipettát a vizsgálandó oldatból adott térfogatú oldatrészlet pontos kimérésére használjuk. A tiszta és zsírtalan hasas pipettát a térfogatmérés előtt a bemérendő oldat néhány cm³-ével többször átöblítjük úgy, hogy vízszintesen tartva az egész üvegfelületet átnedvesítjük vele. Ezt követően a pipettát a lemérendő folyadékba merítjük (alsó vége az edény aljára érjen), majd az oldatot óvatosan a pipetta felső jele fölé szívadjuk. Ezután a pipettát kiemeljük az oldatból, alsó részéről a külső cseppeket tiszta ruhával letöröljük, majd függőlegesen tartva az edény falához érintjük, és a folyadékszintet a felső jelre állítjuk be.

Ezt követően a pipettát függőleges tartásban, a megfelelő lombik, illetve pohár kissé megdöntött oldalához érintve belőle a folyadékot leengedjük. A reprodukálhatóság érdekében ajánlatos begyakorolni a lassú, egyenletes leengedést: 5 cm³-es vagy kisebb pipetták esetében kb. 30 mp, míg 5 cm³-nél nagyobbaknál kb. 2 perc utánfolyást célszerű betartani. A megfelelő utánfolyási idő után a folyadék szintjét az alsó jelre állítjuk.

A folyadékszint jelre állításánál (ill. a leolvasásnál) az ún. *parallaxishibát* akkor kerüljük el, ha a körkörös jel, a folyadéknívó és szemünk egy magasságban van. Az így lemért oldattérfogat csak akkor reprodukálható a szükséges pontossággal, ha a pipetta falán nem maradnak oldatcseppek. (Ezért kell használatba vétel előtt a pipettát zsírtalanítani. Zsíros falú pipettából vagy bürettából nem lehet azonos oldatmennyiségeket lemérni!)

4.2.1.3. A büretta használata

A bürettát a mérőoldat adagolására, és térfogatának pontos mérésére használjuk. Ha üvegcsapos bürettát használunk, a tisztára mosott büretta csapját és csapházát szárazra töröljük, majd a csapot vékonyan csapzsírral bekenjük, és a csapházba helyezve néhányszor megforgatjuk. (A csap zsírozását csak akkor ismételjük meg, ha a büretta csepeg vagy eldugul. Ilyenkor a kiemelt csapot és a csapházát szárazra töröljük, majd újraszírozzuk.) Teflonszelepes büretták alkalmazásánál ezekre a műveletekre nincs szükség.

A bürettát bürettaállványba fogjuk: a legelső jel alatt, a derékszögű hajlat fölött néhány cm-re rögzítjük. Ügyeljünk arra, hogy a büretta függőlegesen álljon, és használat közben ne mozogjon.

A bürettát használat előtt átöblítjük a szükséges mérőoldat néhány cm^3 -es részleteivel. Ezután buborékmentesen feltöltjük az adott mérőoldattal a zérus jel fölé. A csap elfordításával a meniszkuszt a 0 jelre állítjuk.

A bürettából a mérőoldatot a titrálás folyamán gyors cseppekben, a végpont közelében a csap óvatos elfordításával lassan, cseppenként adagoljuk a titrálendő elegy folyamatos (rázogatóssal való) keverése közben. A végpont közelében a bürettacsap hegyét a titráló lombik falához érintve tört cseppeket is adagolhatunk.

Egy ismeretlen oldat első részletének titrálása során az utánfolyási idő általában nem jelent problémát, mivel az első titrálás az ekvivalenciapont körülbelüli meghatározására szolgál, és a cseppenkénti adagolás is biztosítja a megfelelő időt. Vigyázzunk arra, hogy a következő méréseknél a büretta kalibrálása során alkalmazott utánfolyási időket (ha a kiengedett folyadékmennyiség kisebb 5 cm^3 -nél: 30 mp, ha több: várakozzunk 2 percet) tartsuk be.

4.2.2. A térfogatmérő eszközök hitelesítése (kalibrálás)

A térfogatmérő eszközök térfogatát analitikai pontossággal ($\pm 0,1\%$) ismerni kell, ezért a pipettát, bürettát és mérőlombikot használat előtt hitelesítjük (kalibráljuk). (A kereskedelemben kapható, *A jelű* eszközök gyakorlatilag megközelítik az említett határt, kalibrálásukra csak ellenőrzésképpen lehet szükség. *A B jelűeket* azonban kalibrálni kell.)

A kalibrálás során a térfogatmérő eszköz valódi térfogatának megállapítását a pontosabb tömegmérésre vezetjük vissza. A pontos térfogatot az adott térfogatú kalibráló folyadék tömegének és sűrűségének hányadosa adja meg a kalibrálás hőmérsékletén. A mért tömeg légüres térre való redukációjával együtt az átszámítás – a levezetések mellőzésével – a hőmérséklettől függő K értékkel (lásd: 4.2.1. táblázat) való szorzással alakítható.

4.2.1. táblázat. K értékek a térfogatmérő eszközök kalibrálásához, víz használata esetén

| °C | K |
|----|---------|
| 17 | 1,00235 |
| 18 | 1,00250 |
| 19 | 1,00266 |
| 20 | 1,00283 |
| 21 | 1,00301 |
| 22 | 1,00321 |
| 23 | 1,00341 |
| 24 | 1,00363 |
| 25 | 1,00385 |
| 26 | 1,00409 |
| 27 | 1,00433 |
| 28 | 1,00458 |

Betöltésre kalibrált eszközeinket (mérőlombik) a hitelesítés előtt ki kell szárítani. (A száradás meggyorsítására a tiszta lombikot 3-szor kb. 3 cm^3 acetonnal átöblíthetjük és vízlégszivattyú segítségével levegőáramot szívathatunk át rajta, de melegítést nem szabad alkalmazni, mert térfogatmérő eszközeink eredeti térfogatukat csak hosszabb idő után nyerik vissza.) A száraz edényt dugójával együtt helyezük mérlegre, és tömegét megfelelő pontossággal (ha 10 cm^3 vagy kisebb, $\pm 0,001\text{ g}$, ha nagyobb, $\pm 0,01\text{ g}$) megállapítjuk. Ezután a lombikot ismert hőmérsékletű desztillált vízzel jelig töltjük, a lombik jel fölötti részét és a

csiszolatot szűrőpapírcsíkkal szárazra töröljük, dugójával lezárjuk, és ismét mérjük a tömegét. A két tömeg különbségét az adott hőmérséklethez tartozó K értékkel (4.2.1. táblázat) szorozva kapjuk a pontos térfogatot.

A kifolyásra kalibrált eszközök kalibrálásánál (pipetta, buretta) célszerűen 100 cm^3 -es üveg dugós Erlenmeyer-lombikban mérjük le a kalibrálandó eszközből kiengedett folyadék tömegét. A lombik dugóját és csiszolatát a kalibrálás megkezdése előtt szárazra töröljük, és tömegét analitikai pontossággal megállapítjuk. Ezután szabályos pipettázással (l. 4.2.1.2.) a lemért lombikba engedjük a megfelelő térfogatú és ismert hőmérsékletű desztillált vizet, ügyelve arra, hogy a csiszolat teljesen száraz maradjon. A dugóval lezárt Erlenmeyer-lombik tömegét ismét lemérve a két mérés különbségéből a mérőlombik kalibrálásánál leírt elv szerint számolunk.

Burette kalibrálásánál a pipettánál leírtakkal azonos módon járunk el azzal a különbséggel, hogy pl. a 12 cm^3 -es (gyógyszerkönyvi) bürettát általában 2 cm^3 -enként kalibráljuk. Minden egyes oldatrészlet leengedése előtt a bürettát a 0 jelre töltjük fel. A desztillált vizet lassú cseppekben úgy engedjük ki a bürettából, hogy a buretta csapjának alsó, kihúzott vége a lombik csiszolat alatti részével érintkezzék. A pontos jelre állítás előtt meg kell várni az utánfolyási időt.

Az egyes oldatrészletek lemérése után az Erlenmeyer-lombikban lévő vizet nem szükséges kiönteni. A határt az adott mérlegen mérhető maximális tömeg, ill. a lombik térfogata szabja meg. Ha a víz kiöntésére került sor, a csiszolatokat szárazra töröljük, és az "üres" lombikot újra lemérve folytatjuk a kalibrálást.

Mint minden analitikai eljárásnál, a kalibrálás során is a helyes eredményt párhuzamos mérések (általában 3 mérés) átlagolásával nyerjük. A három párhuzamos mérés egyes eredményei középértéküktől csak $\pm 0,1$ (relatív) %-kal térhetnek el.

A bürettakorrekció értékeit: a mért térfogat és a leolvasott (névleges) térfogat közötti különbséget grafikusán célszerű ábrázolni. A koordinátarendszer vízszintes tengelyére a buretta teljes jelzett (névleges) térfogatát vesszük fel, a függőleges tengelyre pedig a korrekciókat (mely + és – értékű lehet). A buretta használata során az aktuális korrekciós értékeket a mérési pontokat összekötő görbéről olvassuk le.

4.2.3. A térfogat meghatározások általános szabályai

A titráláshoz használt edényt úgy válasszuk meg, hogy a meghatározás során felhasznált összes folyadéktérfogat azt legfeljebb félig töltsse meg. Az esetek többségében 100-200 cm³-es titrálólombikot (bő nyakú állólombik, esetleg bő nyakú Erlenmeyer-lombik), ill. szükség szerint zárható (üveg dugós) Erlenmeyer-lombikot használunk.

Oldatminták esetén az oldatból (illetve az oldatból ismert hígítással készített törzsoldatból) annyit mérünk le 0,01 cm³ pontossággal zsírmentes, kalibrált pipettával (leggyakoribb a 10,00 és 20,00 cm³-es hasas pipetta használata), hogy a 12 cm³-es bürettából a fogyás 7-11 cm³ közé essék. (A törzsoldat hígítását célszerű próbatitrálás eredménye alapján beállítani.)

Szilárd alapanyagokból, porkeverékekből a meghatározandó anyag egyenértéktömegének (Et) figyelembevételével annyit mérünk le analitikai pontossággal, hogy a fogyás ugyancsak 7 és 11 cm³ közé essék. Mérőedényként leggyakrabban 25 cm³-es üvegpoharat alkalmazunk. A tiszta és kívül-belül száraz mérőedény tömegét analitikai pontossággal megmérjük, a vizsgálandó anyag számított, körülbelüli mennyiségét beleszórjuk, majd az együttes tömeget ismét mérjük. A két (0,1 mg pontosságú) mérés különbsége a bemérés. A lemért anyagot ezután megfelelő módon (desztillált víz, lúg, sav stb. segítségével) feloldjuk, és az oldatot a titráló- (vagy mérő-) lombikba mossuk. A kvantitatív átvitel érdekében a pohárkát a kiöntő részénél kívülről vékonyan vazelinnal (csepeszírral) bekenjük, az edényt 5-ször 2-5 cm³ vízzel (hidrolizáló sók esetében híg savval) átöblítjük. Eljárhatunk úgy is, hogy a mérőedénnyel együtt 0,1 mg pontossággal lemért szilárd anyagot közvetlenül a titrálólombikba szórjuk, és az edényke tömegét (az esetlegesen a falára tapadt anyagmaradványokkal együtt) újra pontosan megállapítjuk. A bemért anyag tömegét a két érték különbsége adja.

A mérést, oldást követően az előírt segédanyagok általában osztott pipettával, mérőhengerrel, ill. gyorsmérleggel mért mennyiségét a titrálólombikba juttatjuk. (Segédanyagként mindig megfelelő tisztaságú vegyszereket használunk.)

A bürettát a mérőoldat kis részleteivel átöblítjük, buborékmentesen feltöltjük. A titrálás kezdetén a mérőoldatot gyors csepegtetéssel (esetleg 1-2 cm³-es részletekben), a titrálás vége felé cseppenként (ha szükséges, a végpont közelében csak tört cseppekben) juttatjuk a titrálendő folyadékba. Titrálás közben a titrálólombik tartalmát rázogatással intenzíven keverjük. A bürettán a végpontig fogyott mérőoldat térfogatát a kalibrálásnál (4.2.1.3.) is

alkalmazott utánfolyási idő letelte után leolvassuk, és figyelembe vesszük a kalibrálással meghatározott korrekciót.

Megbízható eredmények érdekében általában három párhuzamos mérést végzünk. Mérési adatainkat jegyzőkönyvben rögzítjük. A mérés adatait (bemérés, fogyás) az alkalmazott mérőeszköz pontosságának megfelelően (analitikai mérleg esetén $0,0001$ g, pipetta és büretta esetén $0,01$ cm³) pontossággal írjuk fel.

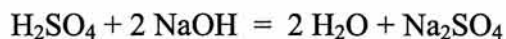
A mérési eredményt oldatok esetében $g/100$ cm³, tömeg szerint lemért anyagok esetében pedig $g/100$ g anyag koncentrációban adjuk meg a jegyzőkönyvben (de megadhatjuk a koncentrációt *M-ban*, vagy az egész mintára vonatkoztatva *g-ban* is). A párhuzamos mérések középértékéből számított végeredményt annyi tizedesig számoljuk, hogy az utolsó előtti számjegy még biztos értéket jelöljön. Ez az említett mérőeszközök használata esetén az elvárható relatív pontosságot ($\pm 0,1\%$) szem előtt tartva a kerekítési szabályok figyelembe vételével négy vagy három értékes jegyet jelent.

4.2.4. A mérőoldatok koncentrációja, készítése és faktorozása

A mérőoldatok koncentrációját megadhatjuk a szokásos mol dm⁻³ egységben is, az analitikai számításokat azonban sokban megkönnyíti az egyenértéktömegnyi mennyiség, és az ezen alapuló koncentrációkifejezés, a normalitás (c_N , N) használata.

Egyenértéktömegben az anyagoknak azt a mennyiségét értjük, amely az adott reakciótypusban a reakciópartner hasonlóan definiált egységnyi mennyiségével maradéktalanul reagál (azaz kémiaiilag *egyenértékű*).

Sav-bázis reakciókban (miután ezek mind a $H^+ + OH^- = H_2O$ reakcióra vezethetők vissza) az alap a H^+ ill. az OH^- ion: egyenértéktömegnyi mennyiség (egyenérték, ekvivalens, rövidítve ekv.) az 1 mól H^+ -nak ill. 1 mól OH^- -nak megfelelő mennyiség. Eszerint egyértékű savak és bázisok esetén 1 mól = 1 egyenérték, az egyenértéktömeg megegyezik a moláris tömeggel ($Et = Mt$). Ezzel szemben ha pl. a kénsavat nézzük:



1 mól OH^- csak $\frac{1}{2}$ mól kénsavat képes semlegesíteni, tehát 1 egyenérték H_2SO_4 csak $\frac{1}{2}$ mól ($98/2 = 49$ g), a kénsav egyenértéktömege a moláris tömeg fele ($Et = \frac{Mt}{2}$). Általánosítva:

többértékű savak (bázisok) egyenértéktömegét úgy kapjuk meg, hogy a moláris tömeget osztjuk a savi hidrogének (OH^- vagy más, H^+ felvételére képes csoportok) számával.

Redoxireakciókban a közös vonatkoztatási alap mindig az elektron: egyenértéktömegnyi mennyiség az 1 mól elektron felvételére vagy leadására képes mennyiség. A vegyületek egyenértéktömegét tehát úgy kapjuk meg, ha a moláris tömeget osztjuk a reakcióban leadott vagy fölvevett elektronok számával (az oxidációszám-változással).

Az egyenértékkel kifejezett koncentráció, a normalitás a moláris koncentrációhoz hasonlóan 1 dm^3 -re vonatkozik, azt jelenti, hogy 1 dm^3 (1000 cm^3) oldat az oldott anyag egyenértéktömegnyi mennyiségének hányszorosát tartalmazza. Normál oldat (1 N) az, amelynek 1 dm^3 -e 1 egyenértéknyi oldott anyagot tartalmaz, a 0,1 N oldat 1 dm^3 -e 0,1 egyenértéknyit.

Pl. 1 dm^3 0,1 N kénsavoldat készítéséhez $0,1 \cdot \frac{98}{2} \text{ g H}_2\text{SO}_4$ szükséges. Másrészt viszont 1 dm^3 0,1 N savoldat mindig 0,1 mól H^+ -t tartalmaz, akár sósvorról, kénsavorról vagy salétromsavorról van szó, kidomborítva ezáltal, hogy az analitikai reakció szempontjából a sav minősége közömbös.

Mivel az egyenértékben kifejezve egyenlő anyagmennyiségek (a definícióból adódóan) egymással maradéktalanul reagálnak (vagy azonos típusú reakcióban egymást helyettesíthetik), ugyanez kiterjeszhető a megfelelő anyagmennyiségeket tartalmazó oldatokra is. Ha tehát két oldat normalitásban kifejezett koncentrációja azonos, akkor egyenlő térfogatú részleteik képesek maradéktalanul reagálni.

Általánosabban: két oldat kémiaiag egyenértékű, ha

$$c_{N1} \cdot V_1 = c_{N2} \cdot V_2$$

akármilyen anyagokról van szó (adott reakciótípuson belül), így rendkívül egyszerűvé válik a reakciókban részt vevő különböző oldatok összehasonlítása. (Természetesen ez az összefüggés csak normalitásban kifejezett koncentrációkra vonatkozik!)

Méréseinkhez leggyakrabban 0,1; 0,05, ill. 0,01 N mérőoldatokat használunk. A mérőoldatok koncentrációját jellemezhetjük a *tényleges* (valódi, pontos) és a *névleges* értékkel, köztük a kapcsolatot a mérőoldat *faktora* (*f*) teremti meg. A térfogatos eljárásokhoz használt mérőoldatok koncentrációját pontosan ismernünk kell: a *tényleges* koncentrációt (normalitást) és a faktort mindig analitikai ($\pm 0,1 \%$) pontossággal adjuk meg, míg a *névlegest* csak egy értékes jeggyel (a *tényleges* koncentrációt kerekítve, pl. 1; 0,1; 0,05; 0,02 stb. N).

Amennyiben a mérőoldat hatóanyaga *elsődleges analitikai alapanyag* jellegű, a mérőoldat közvetlen beméréssel készíthető. Ez esetben a gondosan előkészített anyag számított mennyiségét analitikai pontossággal lemérjük, kvantitatívan a megfelelő, pontosan ismert térfogatú mérőlombikba juttatjuk, majd desztillált vízzel adott térfogatra (a mérőlombik körkörös jeléig töltve) kiegészítjük. Ilyen módon készíthetünk pl. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KIO_3 ,

AgNO₃ mérőoldatokat. Ezeknek a pontos beméréssel készült és megfelelően eltartott mérőoldatoknak faktora ismert, és ideális esetben 1,000.

Homogenizálás után a mérőoldatot dugóval vagy hébercsővel lezárva és felirattal ellátva tartjuk el. Ha hosszabb tárolás után az oldatból folyadékcseppek desztillálódnak az üveg falára, használat előtt az oldatot ismét homogenizálni kell. (Ez egyszerű összerázással történhet.)

Az analitikai célokra alkalmazható *elsődleges alapanyagok* (a) pontosan sztöchiometrikus (a kémiai képletnek mindenben megfelelő) összetételűek; (b) megfelelő módon (desztillációval, szublimációval vagy átkristályosítással) jól tisztíthatók; (c) nem tartalmaznak kristályvizet (vagy legalább is nem mállnak) és nem higroszkóposak; (d) összetételüket megőrzik (vizes) oldataikban is, és (e) (lehetőleg) nagy egyenértékűséggel rendelkeznek.

Amennyiben a mérőoldat hatóanyaga a fent említett követelmények bármelyikének nem tesz eleget, közelítő pontosságú mérőoldatot készítünk, és a pontos koncentrációt (és ennek ismeretében a faktort) utólag határozzuk meg (pl. HCl, NaOH, Ba(OH)₂, KMnO₄, Na₂S₂O₃, EDTA, KSCN mérőoldatok).

A közelítő pontosságú mérőoldatok hatóértékét, ill. tényleges összetételét (*titerét*) és faktorát mérésrel állapítjuk meg. Ha a hatóanyag az oldatban állás közben bomlik, az ellenőrzést meghatározott időnként ismételni kell.

A faktor definíciója alapján:

$$f = \frac{N_{\text{tényleges}}}{N_{\text{névleges}}} = \frac{V_{\text{elméleti}}}{V_{\text{mért}}}$$

nem csak a tényleges és a névleges koncentrációk, hanem egy megfelelő reakció alapján feltételezett elméleti és a mért fogyás közötti kapcsolatot is megtalálhatjuk.

Faktorozás céljára elsősorban a faktorozandó mérőoldattal egyértelműen, gyorsan reagáló *elsődleges analitikai alapanyagok* szolgálnak. A faktorozás során az elsődleges alapanyag mintegy 10 cm³ mérőoldattal ekvivalens mennyiségét analitikai pontossággal lemérjük, és a faktorozandó mérőoldattal az előírt körülmények között megtitráljuk. Az elméleti fogyást az alapanyag egyenértékűségnyi és lemért mennyiségének ismeretében egyszerűen számolhatjuk.

Faktorozhatunk ismert koncentrációjú (faktorú) mérőoldatra is: annak analitikai pontossággal lemért térfogatú részletét a faktorozandó mérőoldattal megtitráljuk. Ebben (és valamennyi hasonló) esetben az egyenértékűség fogalma:

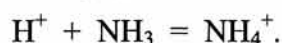
$$N_1 \cdot f_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot f_2 \cdot V_2.$$

4.2.5. Térfogatós mérések (titrálások) eredményszámítása

4.2.5.1. Egy ammóniaoldatot metilvörös indikátor jelenlétében 0,01 N sósavval ($f=1,000$) titrálva a (büretta kalibrációjával korrigált) fogyás $9,88 \text{ cm}^3$. Hány mg NH_3 -át ($M_t=17,03$) tartalmaz az ismeretlen?

Megoldás:

A meghatározás alapegyenlete:



Mivel

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ cm}^3 & 0,01 \text{ N HCl} & 0,01 \cdot 17,03 \text{ g ammóniát mér} \\ 9,88 \text{ cm}^3 & - " - & x \text{ g-ot,} \end{array}$$

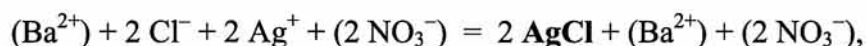
$$x = \frac{9,88 \cdot 0,01 \cdot 17,03}{1000} = 1,683 \cdot 10^{-3} \text{ g,}$$

azaz ismeretlenünk $1,683 \text{ mg}$ NH_3 -át tartalmaz.

4.2.5.2. Ismeretlen összetételű, kristályos bárium-kloridot ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_t=244,3$) tartalmazó porkeverék térfogatós elemzése során $0,2011 \text{ g}$ porkeveréket megfelelő előkészítés után $0,1 \text{ N}$ AgNO_3 mérőoldattal ($f=1,000$) titrálunk: a fogyás $10,21 \text{ cm}^3$. Mennyi a porkeverék $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartalma g/100 g-ban (tömeg%-ban) kifejezve?

Megoldás:

Mivel



ebből következően a $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ esetében az $\text{Et} = \frac{M_t}{2} = \frac{244,3}{2} = 122,15$.

Mínthogy

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ cm}^3 & 0,1 \text{ N mérőoldat} & 0,1 \cdot 122,15 \text{ g bárium-kloridra fogyna,} \\ 10,21 \text{ cm}^3 & - " - & x \text{ g-ra,} \end{array}$$

a lemért $0,2011 \text{ g}$ porkeverék $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -tartalma g-okban kifejezve:

$$x = \frac{10,21 \cdot 0,1 \cdot 122,15}{1000} = 0,1247 \text{ g.}$$

Így a minta %-os $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -tartalma (%: g/100 g):

$$\frac{0,1247}{0,2011} \cdot 100 = 62,01\%.$$

4.2.5.3. Egy kénsavoldat $10,05 \text{ cm}^3$ -es részleteit metilvörös jelenlétében $0,1 \text{ N}$ nátronlúggal ($f=1,032$) titrálva $9,98$, $10,05$ és $10,06 \text{ cm}^3$ fogyásokat mérünk. (A buretta kalibrációs értéke 10 cm^3 -nél $+ 0,03 \text{ cm}^3$.) Hány g H_2SO_4 -at tartalmaz az oldat?

Megoldás:

A meghatározás alapegyenlete:



Mivel a kénsav kétértékű sav, egyenértéktömege a moláris tömegnek ($M_t=98,08$) a fele ($E_t=49,04$).

Az azonos bemérésből kapott három mérés középértéke:

$$10,03 \text{ cm}^3; \quad \text{a buretta kalibrációval korrigált érték: } 10,06 \text{ cm}^3.$$

A tényleges fogyást úgy kapjuk, hogy ezt az értéket szorozzuk a mérőoldat faktorával:

$$10,06 \cdot 1,032 = 10,38 \text{ cm}^3.$$

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ } 0,1 \text{ N nátrium-hidroxid} \quad 0,1 \cdot 49,04 \text{ g kénsavra fogyna,}$$

$$10,38 \text{ cm}^3 \quad - " - \quad x \quad \text{g-ra.}$$

$$x = \frac{10,38 \cdot 49,04}{10000} = 0,0509 \text{ g.}$$

Ez a mennyiség az ismeretlen $10,05 \text{ cm}^3$ -es részleteiben található. Így 100 cm^3 -ben:

$$10,05 \text{ cm}^3 \quad 0,0509 \text{ g-ot tartalmaz,}$$

$$100 \text{ cm}^3 \quad y \text{ g-ot.}$$

$$y = \frac{100 \cdot 0,0509}{10,05} = 0,5065,$$

tehát az oldat $0,5065\%$ ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) H_2SO_4 -at tartalmaz.

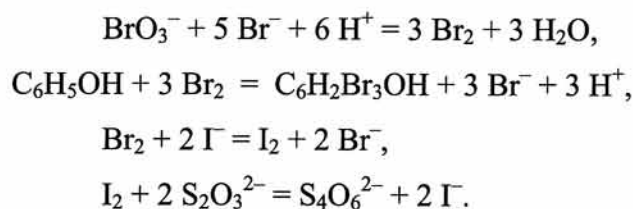
4.2.5.4. A *Koppeschaar*-féle fenolmeghatározás a klasszikus analitikai kémia alapműszerei közé tartozik (részletes ismertetése: 4.6.6.2.). A meghatározás alapja, hogy a fenol brómfelesleggel sztöchiometrikus reakcióban tribrómszármazékká alakul. A lassú reakció miatt közvetlen titrálás nem alkalmazható. Ha a reakció lassú (és/vagy a sztöchiometrikus termék kialakulásához reagensfelesleg alkalmazása szükséges), *visszamérési titrálást* végzünk: az alapreakciót biztosító mérőoldatot ismert feleslegben alkalmazzuk, majd megfelelő várakozási idő eltelte után az el nem reagált mérőoldat feleslegét *segédmérőoldattal* határozzuk meg.

Feladat:

Egy jól zárható (üveg dugós Erlenmeyer) lombikba mért, fenolt tartalmazó oldatrészlethez $20,0 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ N}$ kálium-bromát mérőoldatot ($f=1,000$) pipettázunk, KBr -ot adunk hozzá, sósavval savanyítjuk, és lezártan 15 percig állni hagyjuk. Ezután a a lombik

tartalmához KI-ot adunk, és a kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldattal ($f=0,982$) titráljuk. A fogyás $10,58 \text{ cm}^3$ (a bürettakorrektció elhanyagolható). Hány mg fenolt tartalmaz a vizsgált oldatrészlet ?

A mérés alapjául szolgáló reakcióegyenletek:



Megoldás:

A fenol brómszubsztitúciós reakciójában végső soron tribrom-fenol képződik. (Az orto és para helyzetben lévő szénatomok oxidációs száma kettővel nő, tehát egy molekulára vonatkoztatva az oxidációs szám változása: 3-szor 2.) A reakcióban egy mól fenol három mól brómmal reagál, így a fenol egyenértéknyi mennyisége a mólnyi mennyiségnek ($M_t = 94,13$) hatoda: $E_t = 15,69$.

A fenollal a bromátból ekvivalens mennyiségben képződött bróm reagált. A bróm feleslegét jodometriásan mérjük tioszulfát mérőoldattal. A fenollal *elreagált* bromát – ill bróm – mennyisége, a faktorokat is figyelembe véve a következőképpen számítható:

$$20,0 \cdot 1,000 - 10,58 \cdot 0,982 = 9,61 \text{ cm}^3 \text{ 0,01 N mérőoldat.}$$

A további számolás már egyszerű:

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ cm}^3 \text{ 0,01 N oldat} & & 0,01 \cdot 15,69 \text{ g fenolt mérne,} \\ 9,61 \text{ cm}^3 & - " - & x \text{ g-ot.} \end{array}$$

$$x = \frac{9,61 \cdot 0,01 \cdot 15,69}{1000} = 1,508 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

Az eredeti oldat tehát $1,508 \text{ mg}$ fenolt tartalmazott.

4.3. Sav-bázis titrálások (acidi-alkalimetria)

Az acidi- ill. alkalimetriás titrálások során a



reakcióegyenlettel jellemzett semlegesítési folyamatot hasznosítjuk hidrogén (oxónium) ill. hidroxidionok mérésére. A módszer segítségével vizes oldatokban mindazon savak és bázisok meghatározhatók, melyek diszociációs állandója a $\sim 10^{-7}$ határértéket meghaladja, sőt számos olyan vegyület is, amelyből megfelelő előkészítő reakció során ekvivalens mennyiségű H^+ ill. OH^- szabadul fel. (10^{-7} - 10^{-13} értékű diszociációs állandóval rendelkező szerves savak és bázisok acidi-alkalimetriásan *nemvizes közegben* mérhetők.)

Mérőoldatként mindenképpen erős savat vagy erős bázist, általában 0,1 (0,01, esetleg 0,001) N sósavoldatot, illetve hasonló töménységű nátronlúgot alkalmazunk.

4.3.1. Végpontjelzés, indikátorok, kiválasztásuk

Ahogy az 1.2.6. feladat megoldása során láttuk, a sav-bázis titrálás végpontjában a pH ugrásszerűen változik és inflexiós ponton halad át. (Ideális esetben a titrálást eddig a pontig kell folytatni, és itt kell abbahagyni.) Az ekvivalenciapontban bekövetkező pH-ugrás kimutatására különböző (vizuális vagy műszeres) módszert alkalmazhatunk. (A műszeres módszerek közül a pH-potenciometriás és a konduktometriás titrálást kissé részletesebben a 4.5. fejezetben ismertetjük.)

Vizuális végpontjelzésre olyan szerves festékeket (sav-bázis indikátorokat) használunk, melyek protonált és protonátlan formáinak színe jól észlelhetően eltér. A gyakorlatban használt sav-bázis indikátorok többsége két vegyületcsaládba tartozik, melyek közül az *azofestékek* bázis, a *ftaleinek* (szulfoftaleinek) sav jellegűek.

A laboratóriumi gyakorlatban leginkább használt két indikátor a metilvörös és a fenolftalein. A *metilvörös* protonátlan (bázikus) formája sárga színű, mely savas közegben vörössé válik (és döntően az azo-csoporton protonálódik). A *fenolftalein* disszociátlan (savas) formája színtelen, lúg hatására két proton leválásával alakul ki az élénkvörös (részben kinoidális, részben karbokationos) forma.

A savas tulajdonságú indikátor (pl. a fenolftalein) az oldat kémhatásától függően disszociál:

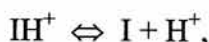


és ez savi disszociációs állandóval jellemezhető:

$$K_I = \frac{[\Gamma][\text{H}^+]}{[\text{IH}]},$$

melynek negatív logaritmus (pK_I) a fenolftaleinnél 9,1.

A bázikus tulajdonságú sav-bázis indikátor (pl. a metilvörös) protonálódik, és a protonálódott bázis (a konjugált sav) disszociációjára:



az előbbivel (a töltésektől eltekintve) megegyező egyensúlyi állandó írható fel. Az indikátorra jellemző egyensúlyi állandó negatív logaritmus (pK_I) az *indikátorkitevő*.

Ha feltételezzük, hogy a szín változását szemünk határesetben akkor észleli, ha a protonált és a protonátlan formák koncentrációjának aránya 1:10 vagy 10:1, azaz

$$\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}]} = \frac{1}{10} \quad \text{vagy} \quad \frac{[\text{I}]}{[\text{IH}]} = \frac{10}{1},$$

és ezeket az előbbi kifejezésünkbe helyettesítjük, a disszociációs állandó és az észlelhető színátmenetet kiváltó hidrogénion-koncentráció közötti két határeset a következőképpen adható meg:

$$K_I = \frac{[\text{H}^+]}{10} \quad \leftrightarrow \quad K_I = 10 \cdot [\text{H}^+],$$

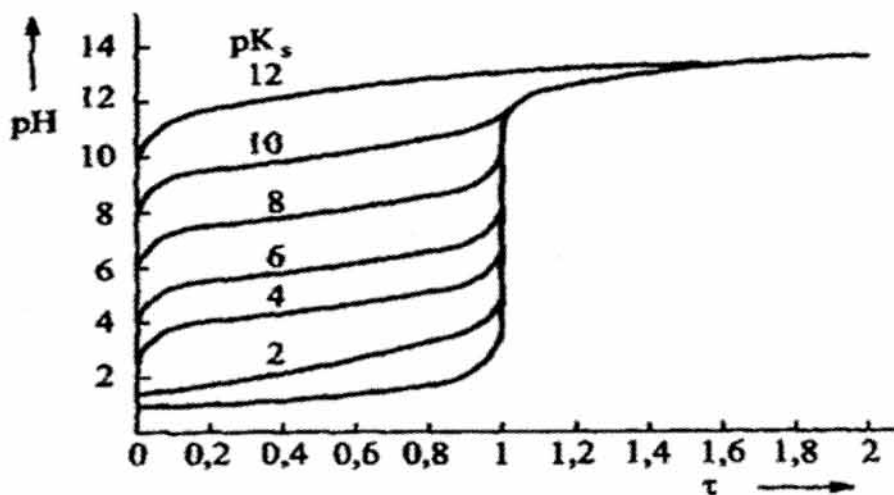
melynek logaritmusát véve az adott indikátor átcsapási pH-tartományát elvileg számíthatjuk:

$$\Delta \text{pH} \approx \text{p}K_I \pm 1.$$

A határokat az emberi szemnek a különböző színekkel szemben mutatott eltérő érzékenysége kissé módosíthatja. Metilvörös esetén a pK_I értéke: 5,3, és az átcsapási pH-tartomány 4,4–6,2; a fenolftaleinnél a pK_I = 9,1 és az átcsapási pH-tartomány 8,2–10,0.

Erős sav és erős bázis reakciójában az ekvivalenciapontban (elvileg) pH=7. Pontosan ennek megfelelő jó indikátorunk nincs. Az *1.2.6.1. feladat* megoldásából azonban látható, hogy az ekvivalenciapont közvetlen közelében olyan nagy a pH-változás, hogy (nem túl híg oldatok titrálása esetén) mindkét említett indikátor színváltási tartománya beleesik, így (elvileg) mindkettő használható a végpont jelzésére. A különböző erősségű savak titrálási görbéit bemutató *4.3.1. ábráról* ugyanez olvasható le, valamint az, hogy gyenge sav erős bázissal való titrálása során feltétlenül a lúgos tartományban színt váltó fenolftaleint kell alkalmazni. Ezekben az esetekben az ekvivalenciapontban hidrolízis miatt lúgos kémhatásra kell számítanunk: *1. 1.2.6.2. feladat*, sőt – ahogy a *4.3.1. ábra* bemutatja – a savi erősség

csökkenésével (a pK_A értékek növekedésével) az ekvivalenciapontban bekövetkező pH-ugrás egyre kisebb lesz. (Ennek következménye az a gyakorlati tapasztalatokon nyugvó tény, hogy vizes közegben csak azok a savak titrálhatók megfelelő pontossággal, melyeknél $pK_A < 7$.)



4.3.1. ábra. Különböző erősségű savak titrálási görbéi

Hasonló megfontolások alapján gyenge bázisok erős savval való titrálásának a végpontjelzésére csakis a savas tartományban szint váltó indikátor (metilvörös) alkalmas.

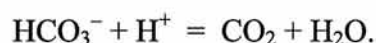
Általános szabályként megjegyezhető, hogy egy adott sav-bázis titrálás végpontjának jelzésére az a sav-bázis indikátor a legalkalmasabb, melynek indikátorkitevője legjobban megközelíti az ekvivalenciapont pH-értékét.

Meg kell még jegyezni, hogy gyakorlatilag problémát jelenthet a levegőből az oldatokban elnyelődő szén-dioxid, ami a pH-t egy kicsit a savas irányba tolja el. Ezért ha elvileg választhatunk, gyakorlatilag előnyösebb a metilvörös, másrészt a végpont pontos észlelése érdekében a titrálás befejezése előtt a (még gyengén savas) oldatokat kiforraljuk (hacsak a mérendő anyag illékonysága ezt nem zárja ki).

4.3.2. 0,1 N sósav mérőoldat készítése és faktorozása

A mérőoldatot kereskedelemben kapható analitikai tisztaságú tömény sósav (kb. 37 m/m %-os, sűrűsége $1,185 \text{ g/cm}^3$) vagy desztillált sósav (kb. 20 m/m %-os, $\rho = 1,10$) számított mennyiségének közelítő pontosságú bemérésével és desztillált vízzel való hígításával készíthetjük.

A faktorozás valamilyen elsődleges analitikai alapanyagra, esetünkben KHCO_3 -ra történik. A kálium-hidrogén-karbonát számítás alapján lemért mennyiségét titráljuk meg a kb. 0,1 N HCl mérőoldattal:



Az egyenértéktömeg megegyezik a moláris tömeggel (100,12). A titrálásnál szabadra váló szén-dioxidot a végpontban kiforraljuk.

Kémszerek:

kálium-hidrogén-karbonát,
metilvörös indikátoroldat,
horzsakő.

A mérés leírása:

A KHCO_3 10 cm³ 0,1 N HCl-val ekvivalens mennyiségét (kb. 0,1 g-ot) analitikai pontossággal 100 cm³-es titrálólombikba mérjük, majd 30-40 cm³ desztillált vízben feloldjuk. 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében a faktorozandó 0,1 N sósavval kezdődő piros színig titráljuk. Ekkor az oldatot néhány szem horzsakő jelenlétében 4-5 percig, ill. az indikátor színének visszasárgulásáig forraljuk, majd szobahőmérsékletűre hűtjük. (Legegyszerűbben a lombikot folyó csapvízben hűtjük, ügyelve arra, nehogy hűtővíz kerüljön a lombikba!) A titrálást – a mérőoldatot cseppenkénti adagolásával – az átmeneti (“hagymavörös”) szín eléréséig tovább folytatjuk. (Amennyiben a végpont környékén az indikátor színváltása elhúzódik – az átcsapás nem éles – az oldatot ismét kiforraljuk, és lehűtés után fejezzük be a titrálást.)

Az egyedi bemérésekből és fogyásokból külön-külön számítsuk ki a 0,1 N HCl faktorát. Az egyedi értékek az összes mérés átlageredményétől legfeljebb ± 0,2%-ra térhetnek el!

4.3.3. Karbonátmentes 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldat készítése és faktorozása

Az alkalimetriában használt mérőoldatok még a leg gondosabb tárolás esetén is változtatják faktorukat, mert a levegőből szén-dioxidot nyelnek el és karbonátosodnak. Az oldatkészítés kritikus pontja is a karbonátmentesítés, mert a szilárd NaOH és KOH felülete folyamatosan karbonátosodik. Karbonátmentes nátronlúg előállítására azt a tényt használhatjuk fel, hogy az 50%-os NaOH oldatban a Na_2CO_3 gyakorlatilag nem oldódik.

Karbonátmentes 50%-os nátrium-hidroxid alapoldat készítése: jó minőségű üvegpohárba mért egységnyi tömegű szilárd NaOH-ot azonos tömegű víz kis részletében óvatosan, kevergetés közben oldjuk (az oldódás lényegesen gyorsabb így, de vigyázat: erős

melegedés!), majd a tömény oldathoz hozzáadjuk a víz maradékát. Lehűlés után az oldatot légmentesen zárható, lúgnak ellenálló műanyag edényben tároljuk, és a leülepedő csapadék feletti oldat tisztáját használjuk fel a mérőoldatok készítéséhez.

A (közelítő pontossággal ismert koncentrációjú) karbonátmentes tömény lúgoldatból frissen kiforralt és lehűtött desztillált vízzel hígítva készített kb. 0,1 N nátrium-hidroxid-oldat hatóanyag-tartalmát ismert faktorú 0,1 N sósav mérőoldattal hasonlítjuk össze.

Kémszerek:

0,1 N sósav mérőoldat (pontosan ismert faktorú),
metilvörös indikátoroldat,
horzsakő.

Az eljárás leírása:

10,00 cm³ sósav mérőoldatot 100 cm³-es titrálólombikba pipetázunk, és 30 cm³ desztillált vízzel hígítjuk. 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében az oldatot a kb. 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldattal titráljuk.

Az első titrálás tájékoztató jellegű, kiforrálás nélkül fejezzük be. A következő párhuzamos méréseknél 0,1-0,2 cm³-rel a tájékoztató mérésnél tapasztalt végpont előtt az oldatot horzsakő jelenlétében kiforraljuk és lehűtjük, majd befejezzük a titrálást. Színváltozás: pirosból sárgába.

4.3.4. Kénsav meghatározása

A kénsav vizes oldatban kétértékű erős savként titrálható metilvörös indikátor jelenlétében.

Kémszerek:

0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldat,
metilvörös indikátoroldat,
horzsakő.

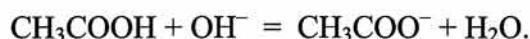
A mérés leírása:

A kénsav analitikai pontossággal mért, kb. 0,5 mmól H₂SO₄-at tartalmazó részleteit 100 cm³-es titrálólombikban desztillált vízzel 30-40 cm³-re egészítjük ki, majd 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldattal átmeneti színig titráljuk. Mint a NaOH faktorozásánál, az első titrálás tájékoztató jellegű, kiforrálás nélkül fejezzük be. A következő párhuzamos méréseknél 0,1-0,2 cm³-rel a tájékoztató mérésnél tapasztalt végpont előtt az oldatot horzsakő jelenlétében kiforraljuk, és a titrálást a lehűtött oldatban fejezzük be. (A végpontban az oldat színe 1 csepp mérőoldat hatására vörösből sárgába vált.)

Számítsuk ki (a mérőlombik valódi térfogatát is figyelembe véve), hogy a törzsoldat hány g kénsavat ($M_t=98,08$) tartalmaz!

4.3.5. Ecetsav meghatározása

Vizes oldatokban csak a 10^{-7} értéknél nagyobb disszociációs állandójú savakat határozhatjuk meg. Az ecetsav disszociációs állandója: $1,85 \cdot 10^{-5}$, így erős bázis mérőoldattal mérhető:



Mivel a titrálás egyenértékpontjának pH-ját a konjugált bázis határozza meg (vagyis az oldat az egyenértékpontban gyengén lúgos), a végpontot csakis $\text{pH}=7$ fölött átcsapó indikátorral (pl. fenolftaleinnel) jelezhetjük. Az ecetsav illékonyága miatt az oldatot közvetlenül az ekvivalenciapont előtt (az indikátor színváltása előtt 1-2 cseppel) forraljuk ki. (Moláris tömeg: 60,05.)

Kémszerek:

0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldat,
fenolftalein indikátoroldat,
horzsakő.

Az eljárás leírása:

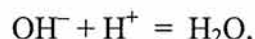
A vizsgálandó anyag (ill. az abból készített törzsoldat) analitikai pontossággal mért részletét 100 cm^3 -es titrálólombikba pipettázzuk, a titrálandó elegy térfogatát $30\text{-}40 \text{ cm}^3$ -re kiegészítjük, majd 3-6 csepp indikátor jelenlétében 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldattal titráljuk. Az első, tájékozódó mérés szerinti végpont előtt néhány cseppel (az oldat még színtelen) az oldatot felforraljuk, majd lehűtés után befejezzük a titrálást.

Az ekvivalenciapontot az indikátor rózsaszín színének megjelenése jelzi. (A szín az oldat összekeverésének hatására nem, de a levegőből oldódó szén-dioxid hatására lassan eltűnik.)

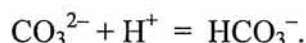
4.3.6. Hidroxid és karbonátionok meghatározása egymás mellett

Az erős bázis hidroxidionok és a kétértékű bázis karbonátionok egymás melletti mérése a lúgoldatok, illetve a szilárd alkáli-hidroxidok karbonátosodása miatt gyakori analitikai feladatot jelent, melynek megoldására több eljárást ismerünk. A továbbiakban az ún. kétindikátoros (*Warder-féle*) módszert ismertetjük.

A módszer első lépésében fenolftalein indikátor jelenlétében sósavval titráljuk a lúgot és karbonátot együttesen tartalmazó oldatot. Először a hidroxidion semlegesítődik a sávval:



majd a karbonátion (ugyancsak egyértékű bázisként egy protont felvéve) hidrogén-karbonáttá alakul:



A fenolftalein halvány rózsaszín színénél (v.ö. *1.2.8. fejezet*: savanyú sók oldatainak pH-ja) leolvasott fogyás az oldat hidroxid- és (egyértékű bázisként mért) karbonáttartalmának összegével egyenértékű. (A végpontjelzés pontossága érdekében NaCl adagolásával – az ionerősség megnövelésével – a fenolftalein átcsapási pH-tartományát kissé az alacsonyabb, kedvezőbb irányba toljuk el. Célszerű folyó csapvízzel lehűtött oldatban titrálni.)

Az ezt követő második titrálás során, metilvörös indikátor jelenlétében, a sósav mérőoldat a hidrogén-karbonát tartalmat méri (a végpontban az oldatot kiforralva):



Miután a második titrálásban a (karbonátból keletkezett) hidrogén-karbonátra ugyanannyi sav fogy, mint az első titrálásban a karbonát HCO_3^- -tá alakítására, ha az első titrálás során fogyott mérőoldat térfogatából levonjuk a második titrálásnál kapott fogyást, a hidroxidionnal egyenértékű sav térfogatát kapjuk. A második titrálásnál fogyott sav a karbonátot (hidrogén-karbonáton keresztül) egyértékű bázisként méri, ez a fogyás közvetlenül ekvivalens a karbonáttartalommal.

A módszer alkalmas a karbonát- és a hidrogén-karbonát-ion egymás melletti meghatározására is. Ez esetben – értelemszerűen – az első lépésben csak a karbonátionok reagálnak, míg a másodikban az eredeti és a karbonátból képződött hidrogén-karbonát-ionok is, így a második titrálásban kapunk nagyobb fogyást.

Kémszerek:

szilárd nátrium-klorid,

frissen kiforralt és lehűtött desztillált víz,

fenolftalein indikátoroldat,
metilvörös indikátoroldat,
0, 1 N sósav mérőoldat,
horzsakő.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó mintából a törzsoldat készítéséhez is frissen kiforralt és lehűtött desztillált vizet használunk! A törzsoldat analitikai pontosságú részletét 100 cm³-es titrálólombikba mérjük, térfogatát (ugyancsak kiforralt és lehűtött) desztillált vízzel kb. 40 cm³-re egészítjük ki, és 2,5 g nátrium-kloridot oldunk fel benne. Először 0,1 N sósavval 3-4 csepp fenolftalein jelenlétében enyhén kevergetve, kiforrálás nélkül nagyon halvány rózsaszínig titráljuk az oldatot. (Erős rázás CO₂-veszteséget okozna, ami a mérési eredményt meghamisítaná!)

Ezt követően 2 csepp metilvöröst adunk az oldathoz, és 0,1 N sósavval titráljuk. A második mérést (a sósav faktorozásához hasonlóan) az oldat kiforralása és lehűtése után fejezzük be.

A fogyások alapján eldöntjük, hogy az oldat hidroxidot és karbonátot, vagy karbonátot és hidrogén-karbonátot tartalmazott-e. Az eredményeket az előzetes tájékoztató ismeretek alapján a megfelelő vegyületekre számítjuk.

Moláris tömegek: NaOH – 40,00; Na₂CO₃ – 106,0; Na₂CO₃·10H₂O – 286,1; NaHCO₃ – 84,00; KOH – 56,11; K₂CO₃ – 138,21; KHCO₃ – 100,12.

4.3.7. Természetes vizek lúgosságának (karbonátkeménységének) acidimetriás meghatározása

Vizek összes lúgosságát (l. 1.2.9.) lényegében a 4.3.6. fejezetben leírtakkal azonos alapon határozhatjuk meg. Ha a vizsgálandó mintát metilvörös indikátor jelenlétében egy lépésben (a végpont előtt alaposan kiforralva) titráljuk meg sósav mérőoldattal, az ott jelzett valamennyi folyamat lejátszódik, az összes jelenlevő bázikus komponens elreagál. Természetesen az így kapott egyetlen eredményt nem tudjuk konkrét vegyületekhez rendelni, csak azt tudjuk, hogy a minta a fogyott sav mennyiségével egyenértékű lúgos komponenst tartalmazott, így azok összes mennyiségét (vagy koncentrációját) egyenértékekben tudjuk megadni. [Mivel a felszíni és csapvizek lúgossága általában kicsi, alapegységnek inkább az egyenérték ezredrészét (milliekv/dm³) használják.]

[Egyes szabványok a lúgosság mérésére metilvörös helyett metilnarancs (átcsapási tartomány $3,1 < \text{pH} < 4,4$) alkalmazásával kiforrálás nélküli titrálást javasolnak. Meg kell azonban jegyezni, hogy bár a kiforrálás elhagyása kétségtelenül gyorsítja a munkát, egyrészt a metilnarancs színváltása kevésbé határozott, másrészt az alacsonyabb pH-n azonos nagyságú pH-változás eléréséhez nagyobb mérőoldatfogyás-különbség szükséges, így a végpont megállapítása bizonytalanabb.]

Mivel a különböző eredetű természetes vizek (beleértve az ásványvizeket és a gyógyvizeket is) lúgossága nagyon eltérő lehet, a bemérendő mennyiséget ajánlatos előzetes tájékoztató vizsgálat (vagy más tájékoztató adat) alapján megbecsülni.

Pl. csapvízből a bemérés célszerűen 100 cm^3 (mérőhengerrel), Hunyadi János keserűvízből 50 cm^3 , a kifejezetten alkáli-hidrogén-karbonátos Salvus gyógyvízből pedig csak 5 cm^3 – ezt desztillált vízzel egészítjük ki $40\text{-}50 \text{ cm}^3$ -re.

Kémszerek:

metilvörös indikátoroldat,
0, 1 N sósav mérőoldat,
horzsakő.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó vízminőt 200 cm^3 -es titrálólombikban 2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 N sósavval kezdődő vörös színig titráljuk. Az oldat kiforrálása (horzsakő!) és lehütése után a titrálást befejezzük.

4.3.8. Ammónia desztillációja és meghatározása

Az ammóniumsókból lúgosítással ammóniát szabadíthatunk fel, ezt a reakcióközegből desztillációval különítjük el. A desztillátumban az ammóniát a koncentrációjától függően 0,1 vagy 0,01 N méretben közvetlenül titrálhatjuk metilvörös indikátor jelenlétében (melynek átcsapási pH-köze ideális ebben az esetben). Az ammónia egyértékű bázis, $M_t=17,03$.

A desztilláláshoz kisméretű analitikai desztilláló berendezést használunk.

Kémszerek:

0,1 N nátrium-hidroxid,
metilvörös indikátoroldat,
horzsakő,
0,1 N sósav mérőoldat.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó anyag enyhén savas oldatrészletét 100 cm^3 -es csiszolatos desztilláló lombikba pipettázzuk, és az oldat térfogatát $50\text{-}60 \text{ cm}^3$ -re kiegészítjük. Ezután 1-2 csepp metilvörös indikátort, 1-2 csepp 0,1 N sósavat,

néhány szem horzsakövet adunk hozzá, majd a lombikot a kisméretű analitikai desztilláló készülék csiszolatára erősítjük, és az oldatot forralni kezdjük. Kb. 5 perces forralás (a szén-dioxid eltávolítása) után a hűtést megindítjuk, a szedőlombikot a hűtő szára alá helyezzük, és alját enyhén a hűtő szárához szorítjuk. (A szedőedény 100 cm³-es titrálólombik, amely 30-40 cm³ desztillált vizet tartalmaz.)

A desztilláló lombik aljáig érő üvegcsapos, csiszolatos tölcseren keresztül – folyamatos forralás közben (!) – apró részletekben annyi 0,1 N nátrium-hidroxidot juttatunk a lombikba, hogy a metilvörös színe sárgába váltsón (és sárga színe a desztilláció befejezéséig megmaradjon). 20 perces desztilláció után (az elpárolgó vizet a csapos tölcseren keresztül időnként pótolva) a szedőlombikot a forralás megszüntetése nélkül lesüllyesztjük (a hűtőszár már ne érjen a folyadékba). Néhány percig tartó desztillálással a hűtő csöve kiürül, és belső fala lemosódik. A hűtő szárán maradt oldatcseppeket kívülről kevés desztillált vízzel a lombikba öblítjük, majd a lombik tartalmát 1 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 N sósavval megtitráljuk.

Elnyelető folyadékként feleslegben vett sav mérőoldat analitikai pontossággal mért részletét is szokták alkalmazni. Az el nem reagált savmennyiséget nátrium-hidroxid mérőoldattal metilvörös indikátor jelenlétében meghatározzuk (visszamérjük). (A vízben való elnyeletés azonban ugyanolyan kvantitatív, és ha vizet használunk a desztillátum felfogására, az ammónia közvetlen titrálásán túl lehetőség nyílik – a szedőfolyadék visszaszívódása esetén – a desztilláció folytatására. Ekkor a szedőlombikba szükség szerint 30-40 cm³ desztillált vizet öntünk, és a desztillációt folytatjuk.)

4.3.9. Szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározása

A szerves vegyületekben kötött nitrogén tömény kénsavas roncsolással (esetleg tömény H₂O₂-t is használva, a kiindulási formától függően rövidebb vagy hosszabb idő alatt) végül mind ammónium-szulfáttá alakítható, és az előző pontban leírtak szerint mérhető. A *Kjeldahl-módszer* néven ismert meghatározás három művelete: a roncsolás, a desztilláció és a titrálás. A roncsolási idő és a roncsoláshoz szükséges kénsavmennyiség csökkentése céljából célszerű 0,01 N méretben dolgozni.

Ajánlatos valamennyi kémszer felhasználásával (de a vizsgálandó minta nélkül) párhuzamos (ún. üres vagy “vak”) mérést végezni, és a két mérés különbségéből számolni.

Kémszerek:

tömény kénsav,
(tömény hidrogén-peroxid),
üveggyöngy,
20%-os nátrium-hidroxidoldat,
20%-os sósavoldat,
metilvörös indikátoroldat,
0,01 N sósav mérőoldat.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es, hosszú nyakú desztilláló lombikba bemérjük a nitrogéntartalmú anyag (pl. aminosav) analitikai pontossággal mért részletét, majd a lombikba 2-3 cm³ tömény kénsavat öntünk, ferdén állványba fogjuk,

és jól működő vegyi fülkében közvetlenül az elszívónyílás elé helyezzük. A lombik tartalmát néhány üvegyöngy hozzáadása után kis lánggal hevíteni kezdjük, és a forralást (roncsolást) – esetleg 1-1 cm³ H₂O₂ néhányszori hozzáadásával – az oldat elszíntelenedéséig folytatjuk.

Lehűlés után a maradék tömény kénsavas oldatot erős hűtés és rázogatóssal való keverés közben desztillált víz kis részleteivel 50 cm³-re hígítjuk. Ezután 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében, folyamatos hűtés közben (az ammóniaveszteség elkerülése érdekében az oldat jelentősen nem melegedhet fel!), rendkívül óvatosan annyi 20%-os NaOH-oldatot csepegtetünk hozzá, hogy az indikátor éppen sárga színű legyen. Ekkor néhány csepp 20%-os sósavval késelem nélkül visszasavanyítjuk az oldatot, és összeszereljük a desztilláló készüléket.

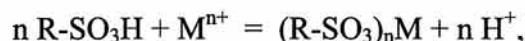
A továbbiakban az ammónia desztillációjánál leírtak szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben az ammónia felszabadítását 20%-os nátrium-hidroxid adagolásával végezzük, és 0,01 N sósav mérőoldattal titrálunk.

A vizsgált anyag %-os nitrogéntartalmát adhatjuk meg, $E_t = A_t = 14,007$.

4.3.10. Oldatok összes kation (ill. anion) tartalmának meghatározása az ioncsere során képződő hidrogén (ill. hidroxid) ionokon keresztül

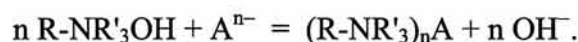
Ha hidrogénformává alakított, erősen savas kationcserélő oszlopra bármely vízben oldható fémsó vizes oldatát öntjük, az ioncserélő gyanta a fémionokat kvantitatívan megköti, miközben a megkötött ionokkal egyenértékű sav (hidrogénion) szabadul fel. Ha az oszlopról ezt lemoszuk, mennyiségét az átfolyt oldatban lúg mérőoldattal titrálhatjuk.

Az ioncsere vázlatos folyamata:



ahol R a gyanta(váz); az -SO₃H az erősen savas kationcserélőre jellemző szubsztituens. (A gyengébben savas kationcserélők -COOH ill. fenolos -OH csoportot tartalmaznak, de ezek csak az erősebben kötődő fémionokat kötik meg, inkább a különböző ionok elválasztására adnak lehetőséget.)

Értelemszerűen hasonlóan lehet meghatározni az összes aniontartalmat erősen bázisos anioncserélő gyanta alkalmazásával. A leginkább bázikus anioncserélő gyanták kvaterner ammónium-hidroxid funkciós csoporttal, míg a kevésbé bázikusak általában szekunder aminocsoporttal rendelkeznek. Az anioncsere vázlatos folyamata:



Kémszerek:

erősen savas, mikropórus kationcserélő gyanta (savas formára alakítva és semlegesre mosva), metilvörös indikátoroldat, 0,1 N nátrium-hidroxid mérőoldat.

Az eljárás leírása:

A kationcserélőt savas formára a következőképpen készítjük elő: az előzetesen vízzel duzzasztott gyantát nagyobb pohárban 1 N sósavban áztatjuk, majd desztillált vízzel dekantálva semlegesre mossuk. (A leöntött vízrészletek kémhatását indikátorpapírral ellenőrizzük.)

Ezzel a gyantával úgy töltjük meg az oszlopot, hogy a gyanta legfeljebb a cső kétharmad részéig érjen. A jól elkészített gyantaoszlop buborékmentes, egyenletes, összefüggő réteget alkot, és az oszlop tetejét 2-3 cm magasságban desztillált víz fedi. [Ajánlatos meggyőződni arról, hogy az oszlopról lecesepegő víz nem savasabb-e a felhasznált desztillált víznél (ami rendszerint pH = 4-6 kémhatást jelent). Ha savasabb, az oszlopot addig mossuk desztillált vízzel, míg az utolsó 30 cm³-es részletre metilvörös indikátor jelenlétében legfeljebb 1 csepp 0,1 N lúg fogy.]

Az oszlop alá 100 cm³-es titrálólombikot helyezünk, és a meghatározandó oldat analitikai pontossággal mért részletét a gyantaoszlopra juttatjuk. A folyadék átfolyási sebessége 3-4 cm³/perc legyen. Ügyeljünk arra, hogy az oldat lecsöpögése közben (és után) a gyantaoszlop tetején legalább 1-2 cm folyadékréteg maradjon. Ezt követően a gyantát 5-ször 10 cm³ vízzel átmoszuk (minden esetben ügyelve arra, hogy a gyanta mindvégig folyadékkal fedve maradjon).

A lecesepegő oldat teljes mennyiségét 1-2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 N NaOH mérőoldattal titráljuk.

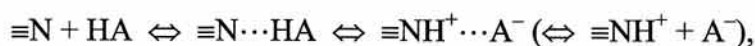
Megjegyzés: a fenti módon előkészített és felhasznált kationcserélő oszlopon egymást követően három párhuzamos mérést végezhetünk. Ezután azonban a gyanta teljes mennyiségét ismét savas formájúvá kell alakítani: az előzőleg semlegesre mosott gyantaoszlopra 1 N sósavat öntünk mindaddig, míg a lecesepegő oldat (indikátorpapírral ellenőrizve) pH = 1 kémhatást mutat. Ezután a gyantát desztillált vízzel ismét semlegesre (pH=4-6) mossuk.

4.3.11. Sav-bázis mérések nemvizes oldatokban

A teljesség kedvéért meg kell említeni, hogy bizonyos – sav-bázis reakción alapuló – analitikai feladat megoldásához a vízén kívül más oldószer(ek) alkalmazására is szükség lehet, ugyanis 10⁻⁷ (10⁻⁸) értéknél kisebb disszociációs állandójú gyenge bázisokat és savakat vizes közegben már nem lehet pontosan mérni. Nehézséget jelent az is, hogy (az esetleg gyógyszerként is szereplő) szerves savak és bázisok többsége vízben gyakorlatilag oldhatatlan.

A megfelelően választott nemvizes oldószerek azonban képesek növelni a bennük oldott bázisok, ill. savak erősségét, és így lehetővé teszik igen gyenge savak és bázisok (K = 10⁻⁷-10⁻¹³) meghatározását. (Ezek az *erősítő hatású* oldószerek egyben *kiegyenlítő hatásúak*, mert valamennyi bennük oldott sav vagy bázis erősségét növelik.)

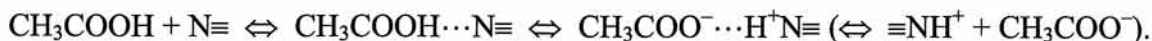
Ha a (nitrogéntartalmú) bázist ≡N-nel, a protogén oldószer molekuláját pedig HA-val jelöljük, egy bázis oldása során lezajló folyamatokat a következőképpen jellemezhetjük:



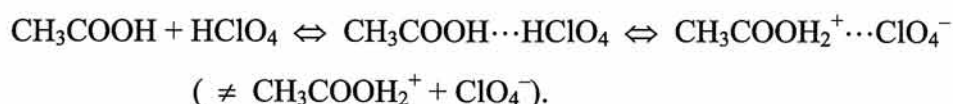
ahol az ≡N⋯HA hidrogénkötéses komplexet, míg az ≡NH⁺⋯A⁻ hidrogénhidás ionpárt szimbolizál. Mivel a nemvizes oldószerek többségének relatív permittivitása (dielektromos

állandója) rendkívül kicsi, az utolsónak jelzett egyensúly (a disszociáció) már nem következik be: a sav-bázis reakciót a hidrogénkötéses ionpár kialakulása jelenti.

Bázisok meghatározása során protogén (protondonor) oldószerként legtöbbször jégecet (vízmentes ecetsavat) használunk, a bázis oldódását a következő egyensúlysorozat jellemzi:



A jégecetben oldott bázisok mérésére sav mérőoldatként jégecetes perklórsavat használunk. A mérőoldat készítése során az oldószer ecetsav tölti be a bázis szerepét (mivel még mindig hajlamosabb protonakceptálásra, mint a gyenge bázis perklorátion):



A titrálás folyamatát a következőképpen írhatjuk fel:



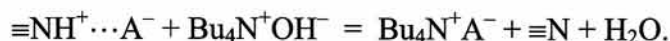
A titrálás során tehát a jégecet visszaalakul, dimer ecetsav és a protonált bázisnak perkloráttal képzett hidrogénhidas ionpárja keletkezik.

*

Gyenge savat protofil oldószerben (pl. piridin, butil-amin, etilén-diamin) oldva a fent jelzett egyensúly alapján ugyancsak egy hidrogénhidas ionpár: $\equiv\text{NH}^+\cdots\text{A}^-$ a sav-bázis reakció végterméke.

A savak meghatározására bázis mérőoldatként általában tetrabutil-ammónium-hidroxidot $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-]$ alkalmazunk (mely szerkezetéből következően ionpár formájában oldódik az ugyancsak alacsony relatív permittivitású oldószerekben).

Gyenge savak protofil oldószerben való titrálását a következő egyenlettel jellemezhetjük ($\equiv\text{N}$ ebben az esetben az oldószert jelenti):



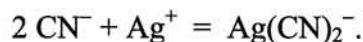
4.4. Komplexképződésen alapuló meghatározások

4.4.1. A komplexometria nem-kelatometriás módszerei

Egyfogú ligandumokkal csupán néhány 1:2-es sztöchiometriájú ezüst- és higany(II)-komplex létezik, melyek stabilitása elegendően nagy ahhoz, hogy térfogatoss meghatározásokban alkalmazzuk. Ezeket a régről származó módszereket szokás a *komplexometria nem-kelatometriás* eljárásainak is nevezni. A meghatározásokhoz a csapadékos titrálásoknál, az argentometriában alkalmazott ezüst-nitrát és kálium-tiocianát (kálium-rodanid: KSCN) mérőoldatok használhatók. Az egyfogú ligandumokkal való mérések száma a kelatometriás módszerekéhez képest elhanyagolható.

4.4.1.1. Cianidion meghatározása (Liebig-Denigés módszer)

A cianidion ezüstionnal semleges, ill. gyengén lúgos oldatban nagy stabilitású és vízben jól oldódó diciano-argentát komplexet képez:



Az eljárást a halogenidionok nem zavarják. A végtermék két cianidot tartalmaz, így a cianidion egyenértéktömegnyi mennyisége a moláris tömeg kétszerese: $E_t = 2 M_t$. (KCN, $M_t = 65,12$)

A diciano-argentát(I)ion az ezüstionok feleslegével ezüst-cianid csapadékot adva



jelzi a titrálás végpontját.

Ha ammóniás közegben titrálunk (így korlátozzuk a mérgező HCN képződését), a végpont jelzésére jodidionokat kell alkalmaznunk. (A jodidion nem képes megbontani az igen stabilis diciano-argentát komplexet, ezért az ekvivalenciapontig nem válhat ki ezüst jodid csapadék. Az ekvivalenciapont után az ezüstion-fölösleg hatására ezüst-jodid keletkezik, amely – az ezüst-cianiddal ellentétben – ammóniában nem oldódik, így csapadékként kiválik.)

Kémszerek:

2 N ammóniaoldat,

kálium-jodid (szilárd),

0,05 N ezüst-nitrát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

A cianidion-tartalmú törzsoldat 20,00 cm³-es részletét csapos (vagy dugattyús) pipettával 100 cm³-es titrálólombikba mérjük. Az oldathoz 1-2 cm³ 2 N ammóniát adunk, és térfogatát 30-40 cm³-re egészítjük ki. Néhány kristályka kálium jodid jelenlétében 0,05 N ezüst-nitrát mérőoldattal gyenge opálosodásig titrálunk. (A maradék törzsoldatot és a megtitrált oldatokat lúgos permanganátot tartalmazó gyűjtőedénybe öblítjük!)

4.4.1.2. A higany(II)-ionok meghatározása (Volhard módszer)

Bár a higany(II)-ionok tiocianationokkal lépcsőzetesen képeznek komplexeket, az 1:1, 1:3 és 1:4 sztöchiometriájú komplexek sokkal kisebb stabilitásúak, mint a Hg(SCN)₂. Ennek kvantitatív képződését nagy stabilitása mellett az biztosítja, hogy az ekvivalenciapont után megnövekedő egyensúlyi tiocianát-koncentráció ([SCN⁻]) már vas(III)-ionokkal jelezhetővé válik. Alacsonyabb hőmérséklet a párhuzamos egyensúlyok közül az FeSCN²⁺ képződésének kedvez, a biztonságos végpontjelzés érdekében ajánlatos oldatunkat lehűteni. [A vas(III)-ionok nagy fölöslege miatt (is) nem a Fe(SCN)₃-nál megszokott vörös színt észleljük, hanem drappos rózsaszín színű FeSCN²⁺ képződését.]

A titrálás alapját képező sztöchiometrikus reakció tehát:



Ebből következik, hogy a higany egyenértéktömege: $E_t = M_t/2$.

A savanyításhoz salétromsavat használunk. (Nem használhatunk sósavat, mivel a higany(II)-ion kloriddal is stabilis komplexet képez.) Higany(I)-ionok jelenléte a meghatározást zavarja, mert higany(I)-tiocianát csapadék leválása mellett diszproporcionálódás miatt fémhigany is keletkezhet. (Az esetleges Hg₂²⁺-tartalmat a titrálás megkezdése előtt kálium-permanganáttal oxidáljuk, ezután az oxidálószer feleslegét hidrogén-peroxiddal eltávolítjuk.)

A biztonságos végpontjelzés érdekében feltétlenül hideg oldatban titráljunk!

Kémszerek:

20%-os salétromsav,

vas(III)-nitrát indikátor (10%-os salétromsavval készített 10%-os oldat),

0,1 N kálium-permanganát oldat,

1%-os hidrogén-peroxid oldat,

0,1 (0,05) N kálium-tiocianát mérőoldat.

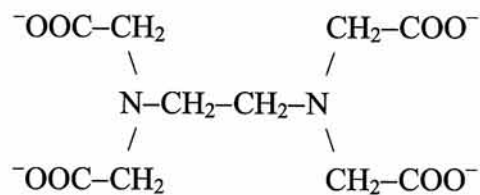
Az eljárás leírása:

A vizsgálandó anyagból salétromsavas törzsoldatot készítünk. A törzsoldat analitikai pontossággal mért részleteit 100 cm³-es titrálólombikban 30-40 cm³ re (ha 0,05 N méretben dolgozunk, 20-25 cm³-re) hígítjuk. (A titrálandó oldat salétromsav-tartalma 1-10% legyen. Amennyiben az oldat higany(I)-ionokat is tartalmaz, annyi (1-2 csepp) 0,1 N KMnO₄-oldatot adunk, hogy a permanganát ibolyaszíne megmaradjon. A KMnO₄ feleslegét 1-2

csepp 1%-os hidrogén-peroxid oldattal eltávolítjuk.) A reakcióelegyhez 1 cm³ vas(III)-nitrát indikátoroldatot öntünk, és az így előkészített oldatot KSCN mérőoldattal titráljuk, míg színe halvány drappos rózsaszínűre változik.

4.4.2. Kelatometriás titrálások

A komplexképződésen alapuló térfogatos módszerekben elsősorban a kelátkomplexeket használjuk fel, nagy stabilitásuk és sztöchiometrikus (általában 1:1 arányú) képződésük miatt. Az alkalmazható legfontosabb kelátkomplekképző ligandumok a poliamino-polikarbonsavak, legismertebb képviselőjük az etilén-diamin-tetraacetát (EDTA, Y⁴⁻):



mely hatfogú ligandumként nagy stabilitású, 1:1 arányú komplexet képez a fémionok többségével. A komplexképzésen alapuló komplexometrián belül a poliamino-polikarbonsavakkal végzett térfogatos méréseket összefoglalóan kelatometriának nevezzük.

Mivel a ligandum donoratombjai H⁺-ionokat is képesek megkötni, és ez a komplexképzést gátolja, az EDTA-val való komplexképzés erősen pH-függő. A titrálhatóság feltétele az, hogy a *látszólagos stabilitási állandó* (l. 1.3.4. fejezet) 10⁸ vagy annál nagyobb legyen. A hidrogénion-koncentrációtól függő *látszólagos* (K'), és a táblázatokban található *termodinamikai* stabilitási állandók kapcsolata:

$$K' = \frac{K}{\alpha_H},$$

ahol α_H az EDTA protonálódási állandói és a [H⁺] ismeretében számítható és konstans pH-n konstans érték (l. 1.3.4.1. feladat).

Ezt és az 1.3.2. táblázat néhány EDTA-komplexre vonatkozó adatait is figyelembe véve a két- és többértékű fémionokat három csoportba sorolhatjuk:

a) a legstabilisabb komplexeket a három- (és négy-) értékű fémionok képezik (az Al³⁺ kivételével), ezek pH = 1-2,5 mellett is mérhetőek;

b) a kétértékű átmeneti- (és főcsoportbeli: “másodfajú”) fémionok EDTA-komplexeinek stabilitása ugyan kisebb, de pH = 5-6 (vagy pH = 9) kémhatású oldatokban közvetlenül titrálhatók;

c) a legkevésbé stabilisak az alkáliföldfémek (és a magnézium) MY²⁻ típusú komplexei (l. 1.3.3.4. feladat), ezek csak pH = 9-12-nél határozhatók meg kelatometriásan..

4.4.2.1. A fémionkoncentráció változása kelatometriás titrálás során

Ha egy fémiont EDTA mérőoldattal titrálunk, a mérőoldat adagolásának (térfogatának) függvényében változik az oldatban a szabad fémion egyensúlyi koncentrációja. Ennek negatív logaritmusát a mérőoldatfogyás, vagy a titráltság %-ának függvényében ábrázolva titrálási görbét kapunk.

Feladatunk megoldása során válasszuk azt az általános esetet, hogy a titrálendő fémion EDTA-komplexének *látszólagos stabilitási állandója*, K' [mely konstans pH esetén (l. 1.3.4.1.), ill. az idegen ligandum (*segédkompleképző*) konstans koncentrációja esetén (l. 1.3.5.1.) a titrálás során nem változik] 10^{10} -nel egyenlő, és a vizsgálandó fémion $10,00 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ M}$ töménységű oldatát 100 cm^3 -re hígítva $0,01 \text{ M}$ EDTA-mérőoldattal titráljuk.

Megoldás:

A mérendő és a titráló oldat koncentrációját, valamint a kölcsönhatás sztöchiometriáját (1:1) figyelembe véve a mérőoldatfogyás (100% titráltság): $10,00 \text{ cm}^3$.

A titrálás megkezdése előtt (0 %-os titráltság) a fémionok koncentrációját a hígulást figyelembe véve számítjuk ki:

$$[M] = \frac{10 \cdot 0,01}{100} = 10^{-3} \text{ M} \qquad p[M] = 3,00$$

A 0 - 100 %-os titráltsági szakaszban a mérendő anyag és a mérőoldat kvantitatív reakcióját tételezzük fel. Az EDTA-val el nem reagált fémionok koncentrációja a hígulás figyelembevételével számítható, pl.:

50 %-nál az $5,00 \text{ cm}^3$ mérőoldatfogyással egyenértékű fémion kvantitatívan EDTA-komplekszé alakult, és a térfogat 5 cm^3 -rel nőtt, így a szabadon maradó fémionok koncentrációja:

$$[M] = \frac{10 \cdot 0,01 - 5 \cdot 0,01}{100 + 5} = 4,76 \cdot 10^{-4}, \qquad p[M] = 3,32.$$

90 %-nál, hasonló megfontolással:

$$[M] = \frac{1 \cdot 0,01}{109} = 9,17 \cdot 10^{-5}, \qquad p[M] = 4,04.$$

A titrálás egyenértékpontjában (100 %-os titráltság, $10,00 \text{ cm}^3$ mérőoldatfogyás) az oldatba fém- vagy EDTA-ionok csupán a képződött komplex disszociációjával kerülhetnek, így:

$$K' = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M]^2}.$$

$$\text{Feltételezve, hogy } [MY] \approx c_M = \frac{10 \cdot 0,01}{100 + 10} = 9,09 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[M]' = \sqrt{\frac{9,09 \cdot 10^{-4}}{10^{10}}} = 3,01 \cdot 10^{-7}, \quad p[M]' = 6,52.$$

Az egyenértékpont utáni szakaszon (100 % titráltság fölött) az EDTA koncentrációját a fölöslegbe került mérőoldat adja. Ezt az értéket a stabilitási állandó kifejezésébe helyettesítve a fémion koncentrációja kiszámítható, pl.:

110 % titráltság 10 % túltrálást, azaz 1,00 cm³ 0,01 M EDTA mérőoldat-fölsőleget jelent. Az EDTA koncentrációja:

$$[Y]' = \frac{1,00 \cdot 0,01}{100 + 10 + 1} = 9,01 \cdot 10^{-5} \text{ M},$$

így

$$K' = \frac{[MY]}{[M][Y]'} = \frac{9,01 \cdot 10^{-4}}{[M] \cdot 9,01 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow [M] = \frac{9,01 \cdot 10^{-4}}{10^{10} \cdot 9,01 \cdot 10^{-5}} = 10^{-9}, \quad p[M] = 9,00.$$

A számértékek azt jelzik, hogy – mint minden alkalmazható térfogatoss meghatározás során – a kelatometriában is ugrásszerű változások következnek be az egyenértékpontban (ami lehetővé teszi a biztonságos végpontjelzést).

4.4.2.2. A kelatometriás mérések gyakorlata

A kelatometriás mérések során általában 0,01-0,05 M koncentrációjú EDTA mérőoldatokat használunk, 20-100 cm³ össztérfogatban. Ha a rendelkezésre álló dinátrium-etilén-diamin-tetraacetát dihidrát tiszta, a mérőoldatot pontos beméréssel készíthetjük, különben faktorozni kell. A mérőoldat faktorát rendszerint fémcink savas oldásával készült, ismert koncentrációjú cinkionos oldatra állítjuk be. Segédmérőoldatként megfelelő töménységű cink-szulfát oldatot használunk, melyet ZnSO₄·7H₂O (nem alapanyag minőségű!) vizes oldásával készítünk.

Háromértékű fémionok titrálásánál a kémhatást (pH~2) salétromsavval állíthatjuk be. A kétértékű átmenetifém-ionok oldataiban a pH ~ 5 - 6,5 értékeket szilárd hexametilén-tetramin (urotropin) segítségével biztosítjuk, míg a 9-10 közötti pH értéket NH₃/NH₄⁺ pufferrel vagy ammóniaoldattal állítjuk be. A pH=12 kémhatás eléréséhez nátronlúgot kell használunk.

A csapadékleválást lúgos közegben *segédkomplekxképzőkkel* akadályozzuk meg. Erre amminkomplekxképző fémionok esetében a pH beállítására alkalmazott ammónia önmagában is alkalmas, az O-donoratomot előnyben részesítő (hidroxokomplex-képző) fémionoknál pl. kálium-nátrium-tartarátot használhatunk. A titrálások szelektivitását az EDTA-nál stabilisabb komplexet képező *maszkírozószerrel* biztosíthatjuk.

A végpont jelzésére használt *fémindikátorok* ugyancsak komplexképző ligandumok: színük annak függvénye, hogy szabadon vagy fémkomplexben kötve szerepelnek.

A leggyakrabban alkalmazott fémindikátorok:

| Közeg | indikátor | komplex színe | saját szín |
|------------------|----------------------------|---|---------------------|
| lúgos | murexid erikrómfekete-T | sárga v. rózsaszín ibolya – borvörös | ciklámenlila kék |
| semleges – savas | metiltimolkék | kék | sárga |

Többségük oldatban bomlik, ezért 1:100 arányú porhígítást készítünk belőlük (általában kálium-nitráttal). A kelatometriás indikátorok működési mechanizmusából következik, hogy a végpontot nem egy átmeneti, hanem a végleges (saját) szín kialakulása jelzi. [Az oldat színe a titrálás folyamán (nagyobb indikátormennyiség esetén hosszán elnyúlóan) változik. A végpont elérését az a mérőoldat-mennyiség jelenti, amely után a következő (tört) csepp már nem okoz további színváltozást.] A közelítő végpontnak megfelelő fogyás feljegyzése után egy biztosan túltitrált oldatot színösszehasonlítás céljára célszerű félretenni (bár az összehasonlítással vigyázni kell, mert a látható szín erősen függ az indikátor mennyiségétől).

4.4.2.3. Réz(II)-ionok kelatometriás meghatározása

A réz(II)-ionok EDTA mérőoldattal mind gyengén savas (pH=5-6), mind gyengén bázikus (pH=9-10) oldatban megtitrálhatók. A 9-10-es pH ammóniával állítható be, és az ammónia egyúttal segédkompleképzőként is szerepel. (Az ammóniát kis fölöslegben alkalmazzuk, mert túlzott ammóniakoncentráció akadályozza az réz(II)-indikátor komplex kialakulását, és így kompetíciós hatás révén zavarja a végpontindikációt.)

Kémszerek:

tömény ammóniaoldat,
murexid indikátor (KNO₃-os szilárd hígítás 1:100 arányban),
0,05 (0,01) M EDTA mérőoldat.

Az eljárás leírása:

A réz(II)-ionokat tartalmazó törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba pipettázzuk, majd annyi tömény ammóniaoldatot csepegtetünk hozzá, hogy a kezdetben kivált hidroxidcsapadék éppen feloldódjék. Az oldat térfogatát 50-100 cm³-re egészítjük ki. Ha a hígítás közben az oldat megzavarosodna, késedelem nélkül még kevés ammóniát csepegtetünk hozzá. Ezután 0,02-0,05 g szilárd hígítású indikátort oldunk az elegyben (az oldat színe a Cu(NH₃)₄²⁺-komplex kékje és sárga keveréke), majd EDTA mérőoldattal titráljuk, míg színe sárgán át állandó ibolyára változik.

Az oldat réz(II)ion-tartalmát pl. CuSO₄·5H₂O-ként (Mt = 249,7) adhatjuk meg.

4.4.2.4. Ólomionok kelatometriás meghatározása

Az ólomionokat $\text{pH} \approx 10$, ill. $\text{pH} \approx 5$ kémhatású oldatban egyaránt titrálhatjuk. A $\text{pH} \approx 10$ értéket ammónia/ammónium-klorid tompítóoldattal állítjuk be. Az $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (vagy PbCl_2) csapadék leválását $\text{pH}=10$ -es oldatban tartarát segédkomplekxképzővel akadályozzuk meg, és indikátorként eriokrómfeketeT-t használunk. A $\text{pH} \approx 5$ kémhatást hexametilén-tetraminnal biztosítjuk segédkomplekxképzőre nincs szükség), és metiltimolkék indikátort alkalmazunk.

Kémszerek:

0,05 (0,01) M EDTA mérőoldat,

(a) szilárd kálium-nátrium-tartarát,

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tompító oldat,

eriokrómfeketeT indikátor (1:100-as porhígítás),

(b) metiltimolkék indikátor (ugyancsak 1:100-as szilárd hígításban),

2 N salétromsav,

szilárd hexametilén-tetramin.

Az eljárás(ok) leírása:

a) A vizsgálandó oldat analitikai pontossággal mért részletét 200 cm^3 -es

Erlenmeyer-lombikba pipetázzuk, majd 0,5 g (kis kanálnyi) kálium-nátrium-tartarátot és késedelem nélkül 5 cm^3 ammóniás ammónium-klorid puffert adunk hozzá. (Összerázás után az oldat nem válhat csapadékossá. Szükség esetén még egy kevés kálium-nátrium-tartarát hozzáadásával elérhetjük a kitisztulást, de túl nagy fölöslegét kerülni kell.) Az oldat térfogatát ezután $50\text{-}100 \text{ cm}^3$ -re kiegészítjük és nagyon kevés (!) eriokrómfeketeT indikátor jelenlétében a vörösesibolya oldatot EDTA mérőoldattal élénk kék színig titráljuk.

b) Az ólomionokat tartalmazó törzsoldatrészletet 200 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba mérjük analitikai pontossággal, $0,5 \text{ cm}^3$ 2 N salétromsavval megsavanyítjuk, és térfogatát $50\text{-}100 \text{ cm}^3$ -re egészítjük ki. 1 g hexametilén-tetramin és kis kanálhegynyi indikátor hozzáadása után a kék színű oldatot állandó sárga színig titráljuk.

Az oldat ólomtartalmát pl. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ban ($M_t = 331,20$) adhatjuk meg.

4.4.2.5. Kalcium- és magnéziumionok mérése egymás mellett– vizek keménységének meghatározása

Magnéziumionok jelenlétében pH = 12-es kémhatású oldatban a kalciumionok murexid indikátor alkalmazásával szelektíven meghatározhatók, mert ebben a pH-tartományban a hidroxidionok maszkírozzák a magnéziumot (a Mg-EDTA komplexnél stabilisabb magnézium-hidroxid komplexek, főleg MgOH^+ képződése miatt).

Ha a kalciumion mérése után gondoskodunk a murexid indikátor elbontásáról (sósavas savanyítással), majd a magnéziumionok titrálásához ammóniával az optimális pH-értéket állítjuk be (pH = 9-10), a magnéziumionokat ugyanabban az oldatban eriokrómfeketeT indikátor jelenlétében megtitrálhatjuk.

A kalcium- és magnéziumionokat egymás jelenlétében úgy is meghatározhatjuk, hogy eriokrómfeketeT indikátor mellett pH = 9-10 értéknél ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ puffer) a két iont együttesen mérjük. (Ezt a módszert lehet felhasználni a *vizek összeg keménységének* a meghatározására.) A törzsoldat másik, ugyanolyan mennyiségű részletében a kalciumionokat murexid jelenlétében 12-es pH-értéknél közvetlenül titráljuk. A két titrálás különbsége adja a magnéziumion-tartalmat.

Kémszerek:

0,01 (vagy 0,05) M EDTA mérőoldat,
10 %-os nátrium-hidroxidoldat,
20 %-os sósavoldat,
25 %-os ammóniaoldat,
szilárd hígítású murexid indikátor,
szilárd hígítású eriokrómfeketeT indikátor.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó oldat analitikai pontossággal mért részletét 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba pipettázzuk, desztillált vízzel 50-100 cm³-re hígítjuk, 2 cm³ 10%-os NaOH-dal meglúgosítjuk. Az oldathoz murexid indikátort adunk, majd a rózsaszínű oldatot EDTA-val ibolyaszínig titráljuk.

A megtitrált oldatot 4 cm³ 20%-os HCl-val savanyítjuk, elszíntelenedéséig melegítjük, majd lehűtés után 6 cm³ 25%-os ammóniát adunk hozzá. EriokrómfeketeT indikátor jelenlétében az ibolyaszínű oldatot állandó kék szín eléréséig titráljuk.

A két alkálifém-iont együtt úgy határozhatjuk meg, hogy a törzsoldat megfelelő részletét Erlenmeyer-lombikban hígítás és $5 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3/\text{NH}_4^+$ puffer hozzáadása után EriokrómfeketeT indikátor jelenlétében titráljuk.

Mivel a természetes vizek összes keménységét a kalcium- és magnéziumtartalom együttesen adja, meghatározásához elegendő a kalcium- és magnéziumtartalom összegének ismerete. [A víz keménységét általában német keménységi fokokkal szokás jellemezni. 1 NK° azt jelenti, hogy 1000 cm^3 (1 liter) vízben 10 mg CaO-dal egyenértékű a kalcium- és magnéziumionok együttes mennyisége. A lágy víz keménységi foka 8-nál kisebb, a jó minőségű ivóvízé 8-15 között van, míg ha az érték 15 fölötti, kemény vízről beszélünk.]

Megjegyzések:

A CO_2 vagy hidrogén-karbonát tartalmú ásványvizeknél a karbonátmentesítés érdekében 10 cm^3 0,1N HCl hozzáadása után kb. 10 percig forraljuk az oldatot, majd lehűtés után végezzük el a mérést.

Ásványvizek és a csapvíz mérésénél célszerű két külön oldatrészletből dolgozni, és 0,01 M mérőoldatot használni, míg a keserűvíz nagy magnéziumion-tartalma miatt egy bemérésből végezzük el a meghatározást, 0,05 M mérőoldattal.

Megadhatjuk a vizsgált víz Ca^{2+} ($A_t = 40,08$) és Mg^{2+} ($A_t = 24,31$) tartalmát mg/dm^3 -ben kifejezve, (vagy összes alkáliföldfém-tartalmát Ca^{2+} -ban). Ismerve, hogy 1 német keménységi fok 1 dm^3 vízben oldott 10 mg CaO-nak felel meg ($M_t = 56,08$), adjuk meg a víz összes keménységét!

4.5. Csapadékképződésen alapuló térfogatos módszerek (argentometria)

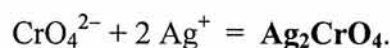
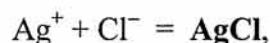
A titrimetria általános követelményeinek csak néhány csapadékképződéssel járó reakció tesz eleget. Csapadékos titrálás megfelelő pontossággal csak a halogenid-, pszeudohalogenid- és az ezüstionok reakciója esetén lehetséges, ezért szokás (egy kicsit leszűkítve) argentometriáról beszélni.

A mérőoldat hatóanyaga az ezüst-nitrát, mely elsődleges analitikai alapanyag minőségű, így pontos faktorú oldat közvetlen beméréssel készíthető. (Ha fénytől és portól védve tároljuk, faktorát nem változtatja.) A visszamérésen alapuló eljárásoknál kálium-tiocianát (KSCN, kálium-rodanid) (vagy NH_4SCN) segédmérőoldatot alkalmazunk, melynek faktorát rendszeresen ellenőrizni kell (l. 4.6.2.: Volhard-módszer).

A halogenidek és pszeudohalogenidek argentometriás titrálását az alkalmazott végpontjelzési módok alapján csoportosítjuk. A műszeres végpontjelzési lehetőségek közül a potenciometria (1. 5.1.1. fejezet) segítségével egymás melletti meghatározások is megoldhatók. A vizuális végpontjelzésre felhasznált szerves vagy szervetlen (adszorpciós) indikátorok nem biztosítanak szelektív meghatározást, halogenidek (pszeudohalogenidek) egymás melletti mérésére nem alkalmasak. Ha savas közegben titrálunk (Volhard-féle módszerek), a halogenidionok kivételével a többi, savban oldódó ezüstcsapadékot képező ion nem zavarja a meghatározást.

4.5.1. Kloridionok meghatározása Mohr szerint

A kloridionokat semleges közegben kálium-kromát indikátor jelenlétében közvetlenül titrálhatjuk ezüst-nitrát mérőoldattal:



Az ezüst-klorid ($K_S = 1,6 \cdot 10^{-11}$) és az ezüst-kromát ($K_S = 9,0 \cdot 10^{-12}$) oldhatósági szorzataiból következik, hogy megfelelő kromátion-koncentráció esetén ezüst-nitrát hatására az ezüst-kromát csapadék leválása a kloridion-titrálás ekvivalenciapontja után kezdődhet. (A pH megfelelő beállítása azért szükséges, mert savas közegből az Ag_2CrO_4 nem válik ki.)

A módszert elsősorban kloridionok meghatározására alkalmazzuk. (Használható még bromidion mérésénél is, de jodid- és rodanidionok titrálásánál az AgI és AgSCN kromátion-adszorpciója miatt nem alkalmas.)

Kémszerek:

5%-os kálium-kromát indikátoroldat,

0,1 (0,05) N ezüst-nitrát mérőoldat,

5%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldat (ha szükséges, a pH beállításához).

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó semleges törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 100 cm^3 -es titrálólombikban desztillált vízzel 50 cm^3 -re hígítjuk, 1 cm^3 5%-os kálium-kromát indikátort adunk az elegyhez, és az ezüst-nitrát mérőoldattal addig titráljuk, míg a kálium-kromáttól sárga alapszínű csapadékos oldatban a fehér csapadék enyhén drappos színűvé válik.

4.5.2. Halogenid- és pszeudohalogenidionok meghatározása Volhard szerint

A megoldás visszamérés jellegű: a halogenidionokat ismert mennyiségű, feleslegben alkalmazott ezüst-nitráttal csapadék alakjában leválasztjuk és az ezüstionok feleslegét kálium-tiocianát mérőoldattal megtitráljuk. Az indikátor vas(III)-nitrát, amely a főlegbe kerülő tiocianáttal halvány vöröses FeSCN^+ komplexet képez. A vas(III)ionok hidrolízisének a megakadályozására savas közegre van szükség, ezt salétromsavval biztosítjuk.

A Volhard-módszerrel valamennyi halogenidion (kivéve a fluoridot) és pszeudohalogenidion meghatározható. Ha kloridionokat határozunk meg, fennáll a klorid- és a tiocianáttal cseréje, hiszen az AgCl oldhatósági szorzata nagyobb az AgSCN -énál. Ennek kiküszöbölésére kálium-nitrát jelenlétében felforraltjuk az oldatot. Forralás hatására a kolloidális csapadék tömörül, és így csökken a csapadékfelület, emellett az adszorbeálódó ionok lezárják a felületet csökkentve ezzel is a cseréje lehetőségét, valamint az ezüstion-adszorpciót.

Más esetekben a reagensek hozzáadási sorrendjére kell ügyelni. Cianidion mérésénél feltétlenül kerülni kell az előzetes savanyítást. (Illékony és rendkívül mérgező HCN képződne! Ezüstion-felesleg esetén viszont AgCN -csapadék válik le, amelynek oldhatósága olyan kicsi, hogy hidrogénionokkal ezután már nem reagál.) A jodidionokat savas közegben a vas(III)-ionok oxidálják, az előzetesen leválasztott AgI azonban már nem reagál. Klorid-, bromid- és tiocianáttal meghatározásánál hasonló probléma nincs, sőt – ahogy láttuk – a tiocianát mérőoldat faktorozása során is a Volhard-módszert használjuk. Több halogenid együttes jelenlétében a Volhard módszerrel az oldat összes halogenid- (és pszeudohalogenid) tartalmát mérhetjük.

Kémszerek:

10%-os salétromsav,
kálium-nitrát (szilárd),
0,1 (0,05) N ezüst-nitrát mérőoldat,
10%-os $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ indikátoroldat,
0,1 (0,05) N kálium-tiocianát mérőoldat.

Az eljárás leírása (kloridionok meghatározása):

A kloridion-tartalmú törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 100 cm^3 -es titrálólombikban 5 cm^3 10%-os salétromsavval megsavanyítjuk, majd a reakcióelegyhez $20,00 \text{ cm}^3$ ezüst-nitrát mérőoldatot pipetázunk. A csapadékos oldathoz 2 g kálium-nitrátot adunk, és 2-3 percen át élénken forraljuk. Lehűtés és 1 cm^3 vas(III)-nitrát hozzáadása után az ezüst-nitrát

feleslegét a megfelelő töménységű tiocianátoldattal titráljuk maradandó halvány sárgás rózsaszínig. (A végpont közelében minden csepp hozzáadása után alaposan rázzuk össze az oldatot.)

4.5.3. Adszorpciós indikátorok alkalmazása

Az adszorpciós indikátorok már a titrálás elején adszorbeálódnak az ezüstcsapadék felületére, de az ugyancsak adszorbeálódott halogenidionokkal nem lépnek kölcsönhatásba. Mivel az egyenértékpont után a csapadék felületén a halogenidionok helyett az ezüstionok adszorbeálódnak, a megnövekedett ezüstkoncentráció az adszorbeálódott indikátorfesték (rosszul oldódó) ezüstkomplexeinek kialakulását, és ezen keresztül színváltozást okoz.

A *Fajans-féle* közvetlen argentometriás bromidion-meghatározásnál *eozin* vagy *fluoreszcein* indikátort egyaránt használhatunk. A kétféle festék savi disszociációs állandójának figyelembevételével az eozint gyengén savas, a fluoreszceint pedig semleges közegben használjuk. Eozin alkalmazásánál a csapadékos elegy narancsos rózsaszínből ibolyásvörösbe (éles színátcsapással), a fluoreszceinnel pedig zöldessárgából drappos rózsaszínűvé változik.

Mindkét indikátor Br^- , I^- és SCN^- , a fluoreszcein ezeken kívül Cl^- meghatározásához is használható.

Kémszerek:

10%-os ecetsav (ha eozin mellett titrálunk),
eozin vagy fluoreszcein indikátoroldat,
0,1 (0,05) N ezüst-nitrát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó oldatot analitikai pontossággal 100 cm^3 -es titrálólombikba mérjük, és térfogatát desztillált vízzel 50 cm^3 -re egészítjük ki. Eozin indikátor használata esetén $1\text{--}2\text{ cm}^3$ 10%-os ecetsavval savanyítunk, és – mindkét esetben – 5-6 csepp indikátor jelenlétében titrálunk. (Mivel a színváltozás csak a csapadék felületén adszorbeálódott indikátortól származik, előnyös, ha a csapadék minél inkább kolloid állapotban marad, ezért a titrálás során az oldatokat csak kíméletesen rázogassuk.) A csapadék a végpontban flokkulál.

4.5.4. Jodidionok meghatározása p-etoxi-krizoidin indikátor jelenlétében

Az adszorpciós indikátorok speciális esetét képviseli a p-etoxi-krizoidin, amelyet a jodidionok *Schulek szerinti* közvetlen argentometriás mérése során alkalmazunk.

Az ezüst-jodid csapadék felületére adszorbeálódó azofesték típusú indikátormolekula sav-bázis disszociációs állandója a felület töltésétől függően változik. A jodidionok titrálása során a jodidion-adszorpció miatt negatív töltésű felületen a protonált, piros színű forma kötődik. Az ekvivalenciapont után a felület áttöltődik, az adszorbeálódó ezüstionok hatására az indikátormolekula disszociációs állandója megváltozik. Emiatt protont ad le annak ellenére, hogy az oldat pH ja változatlan maradt, és ezt színváltozás jelzi: az oldat (pontosabban a csapadék) színe sárgába vált.

A titrálást kb. pH=4,5 kémhatású oldatban végezzük, a p-etoxi-krizoidin sav-bázis indikátor 3,5-5,5 átcsapási pH-tartományának megfelelően. (Az átcsapás 0,01 N koncentráció-tartományban is éles.)

Kémszerek:

p-etoxi-krizoidin indikátoroldat,

0,01 N ezüst-nitrát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

200 cm³-es titrálólombikban a jodidion-tartalmú oldat analitikai pontossággal mért részletét desztillált vízzel 100 cm³-re hígítjuk. 5-6 csepp p-etoxi-krizoidin hozzáadása után (ha szükséges) az oldat kémhatását 0,01 N salétromsavval az indikátor átmeneti színére (pH ~ 4,5) állítjuk be, és az oldatot 0,01 N ezüst-nitrát mérőoldattal titráljuk. A mérés során a (kolloidális) csapadékfelületre adszorbeálódott indikátor színe vörösödik, majd a végpontban újra a lúgos színére (az oldat kezdeti pH-jától függően sárgára, esetleg narancssárgára) vált.

4.6. Redoxi titrálások

Az *oxidimetriás* titrálások során oxidáló mérőoldattal közvetlenül titrálunk redukálószerket (oxidálható ionokat vagy molekulákat). A *reduktometriás* titrálások (döntően jodometria) során egy oxidálószer redukáló mérőoldattal határozzuk meg. A szerves vegyületek analitikájában kiemelten nagy szerepe van az oxidáción (ill. redukción) alapuló analitikai eljárásoknak.

Az egyes módszereket a mérőoldatként alkalmazott reagensek alapján nevezzük el, így megkülönböztetünk permanganometriát; kromatometriát, cerimetriát, bromatometriát stb.

A redoxi titrálások körülményeit megfelelő reagensek alkalmazásával esetenként oly módon befolyásoljuk, hogy a tényleges redoxipotenciál-értékek különbségét növeljük. A közvetlen titrálásokon kívül (főleg szerves vegyületek meghatározásánál, ha nem elég gyors az alapreakció) a mérőoldat fölöslegének visszamérésén alapuló eljárásokat is alkalmazunk. (Ilyenkor az oxidálószer fölöslegét reduktometriásan, általában jodometriásan mérjük.)

Oxidimetriás módszert használhatunk előzetes kémiai reakcióban előállított redukáló tulajdonságú termékek mérésére is.

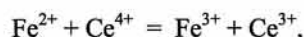
4.6.1. A redoxipotenciál változása redoxititrálás során

Egy redukálószer oxidimetriás (vagy egy oxidálószer reduktometriás) titrálása során a rendszerre jellemző redoxipotenciál a mérőoldat-adagolás (vagy a %-os titráltság) függvényében folyamatosan változik. Az egyes mérési pontokban az oldat redoxipotenciálját a Nernst-Peters egyenlet felhasználásával számíthatjuk ki.

Egyszerű példaként vegyük azt az esetet, hogy 20,00 cm³ 0,05 N vas(II)-szulfát oldatot 20 cm³ 30 %-os kénsavval savanyítunk, majd 0,1 N cérium(IV)-szulfát mérőoldattal ($f=1,000$) titrálunk. Kérdés, hogy mennyi az oldat redoxipotenciálja a titrálás megkezdése előtt (0%), 5, 50 és 90 %-os titráltságnál, az egyenértékponthoz, valamint 10 %-os túltitrálásnál (azaz 110 %-os titráltságnál)? ($E_{0,Fe} = 0,77$ V és $E_{0,Ce} = 1,44$ V)

Megoldás:

A meghatározás alapegyenlete:



így a várható mérőoldatfogyás: 10,00 cm³ 0,1 N Ce(SO₄)₂ (ez a 100 %).

Oxidimetriás titrálások egyenértékpontig (< 100 %) terjedő szakaszában az oldatra jellemző redoxipotenciált egyedül a titrálendő (redukáló tulajdonságú, I) anyag szabja meg, tehát:

$$E_I = E_{0,I} + \frac{0,059}{n_I} \cdot \lg \frac{[ox_I]}{[red_I]}.$$

[Mivel az egyenletben az oxidált és a redukált forma koncentrációjának (aktivitásának) hányadosa szerepel, értékelhetetlen eredményt kapnánk, ha bármelyikről feltételeznénk, hogy koncentrációja 0 (hiszen ennek lg értéke $+\infty$ vagy $-\infty$ lenne), ezért a titrálás megkezdése előtti (0 %-os titráltság) elektródpotenciált értelmetlen lenne számolni. Helyesebb, ha kihagyjuk a 0 % kezdőpontot, és nagyobb (pl. 5) %-nál kezdjük számításainkat.]

5 %-os titráltságnál ($0,50 \text{ cm}^3$ mérőoldat hozzáadása után):

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,5 \cdot 0,1}{40,5}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{20 \cdot 0,05 - 0,5 \cdot 0,1}{40,5}$$

A két koncentrációt a vas(III)/vas(II) rendszerre felírt Nernst-Peters egyenletbe helyettesítve az aktuális redoxipotenciál kiszámítható. Mivel az egyenlet logaritmusos tagja a koncentrációk *arányait* tartalmazza, a koncentrációkat a titráltság %-os értékeivel is kifejezhetjük. (A %-os titráltság önmagában a megtitrált, tehát esetünkben az oxidált forma viszonylagos mennyiségét jelenti, míg ezt az értéket a 100%-ból levonva a maradék redukált forma viszonylagos koncentrációját kapjuk):

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{\frac{0,5 \cdot 0,1}{40,5}}{\frac{20 \cdot 0,05 - 0,5 \cdot 0,1}{40,5}} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,05}{0,95} =$$

$$= 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{5(\%)}{95(\%)} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(5,26 \cdot 10^{-2}) = 0,77 + 0,059 \cdot (-1,28) = 0,695 \text{ V.}$$

50 %-os titráltságnál

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{50(\%)}{50(\%)} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(1) = 0,77 \text{ V.}$$

(ahogy az a normál redoxipotenciál definíciójából következik is, lévén $\lg 1 = 0$).

90%-os titráltság esetén pedig:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{90}{10} = 0,826 \text{ V.}$$

Lényegesen bonyolultabb az egyenértékpontra jellemző redoxipotenciál számítása, hiszen itt a redoxiegyensúly (n -nel jelölve az adott redoxi pár oxidációszám-változását):



valamennyi komponens koncentrációját figyelembe kell venni.

Egyértelmű, hogy

$$E_1 = E_{0,1} + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}, \quad \text{és} \quad E_2 = E_{0,2} + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}.$$

Ha az első egyenletet n_1 -gyel, a másodikat n_2 -vel megszorozzuk, majd a két egyenletet összeadjuk, a következő összefüggést kapjuk:

$$n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2 = n_1 \cdot E_{0,1} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} + n_2 \cdot E_{0,2} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}.$$

Minthogy

$$E_1 = E_2 = E, \quad \rightarrow \quad n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2 = (n_1 + n_2) \cdot E.$$

A logaritmusos tagokat összevonva:

$$0,059 \cdot \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} + 0,059 \cdot \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} = 0,059 \cdot \lg \frac{[ox_1][ox_2]}{[red_1][red_2]}$$

Figyelembe véve a reakcióegyenletben jellemzett sztöchiometriai arányokat:

$$\frac{[red_1]}{n_2} = \frac{[ox_2]}{n_1}, \quad \text{valamint} \quad \frac{[ox_1]}{n_2} = \frac{[red_2]}{n_1},$$

és ebből:

$$[red_1] = \frac{n_2}{n_1} \cdot [ox_2], \quad \text{valamint} \quad [ox_1] = \frac{n_2}{n_1} \cdot [red_2].$$

Behelyettesítve ezeket a kifejezéseket a következőket kapjuk:

$$0,059 \cdot \lg \frac{[ox_1][ox_2]}{[red_1][red_2]} = 0,059 \cdot \lg \frac{\frac{n_2}{n_1} [red_2][ox_2]}{\frac{n_2}{n_1} [ox_2][red_2]} = 0,059 \cdot \lg 1 = 0,059 \cdot 0 = 0.$$

Ennek alapján a korábbi összefüggés az alábbi formában írható fel:

$$(n_1 + n_2) \cdot E = n_1 \cdot E_{0,1} + n_2 \cdot E_{0,2},$$

így az egyenértékpontban

$$E = \frac{n_1 \cdot E_{0,1} + n_2 \cdot E_{0,2}}{n_1 + n_2}.$$

Esetünkben tehát:

$$E = \frac{0,77 + 1,44}{2} = 1,105 \text{ V.}$$

Az egyenértékpont után (titráltság > 100 %) az oldat redoxipotenciálját a mérőoldatnak megfelelő redoxirendszer szabja meg a főlöslégre került oxidált forma %-os aránya szerint (hiszen redukált forma már nem képződik, az már az egyenértékpontban elérte a 100 %-ot), így pl. 110 % titráltságnál (10 % túltráltság esetén):

$$E = 1,44 + 0,059 \cdot \lg \frac{10}{100} = 1,381 \text{ V.}$$

*

A számított értékek elemzése ismét bizonyítja (mint minden gyakorlatban használható térfogatós mérés esetén), hogy az egyenértékpont körül ugrásszerű változás figyelhető meg, és pontosan az ekvivalencia esetén van a rendszer inflexiós pontja. A redoxipotenciál ugrásszerű változása biztosítja a végpont észlelhetőségének feltételét.

4.6.2. Redoxititrálások végpontjelzése

A legrégebbi oxidimetriás módszer, a permanganometria megszületését az tette lehetővé, hogy a mérőoldat egy cseppjének feleslege – a permanganationok intenzív ibolyaszíne – minden indikátor nélkül jelezte a végpontot. A legfontosabb reduktometriás

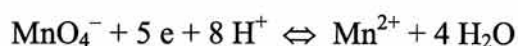
módszerben, a jodometriában speciális indikátort: *keményítőt* alkalmaztak a végpontjelzésére, mely a jóddal zárványkomplexet képezve élénk kék színnel jelzi annak jelenlétét.

Elvileg a redoxi titrálások vizuális végpontjelzésére *redoxiindikátorok* használatosak. Ezek egy oxidált - redukált párból álló redoxirendszert képeznek, melyeknél a redukált és az oxidált forma színe eltér. (A használatos indikátorokat az egyes metriákban említjük.)

Az egyenértékpont körüli nagy redoxipotenciál-változás érzékelésére a műszeres módszerek közül a potenciometria kiválóan alkalmas, sima platina mérőelektrodot és (szokásos) másodfajú viszonyító elektrodot alkalmazva.

4.6.3. Permanganometria

A kálium-permanganát igen erős oxidálószer, a savas közegben lejátszódó



reakcióra a standard potenciál: $E_0 = 1,52 \text{ V}$. Amint azonban az egyenletből is látható, az aktuális ("formál") potenciál erősen függ a hidrogénion-koncentrációtól (*l. 1.5.4. fejezet*) – ez bizonyos határok között a körülmények megfelelő megválasztásával a reakciók eltolására is lehetőséget ad. Az erős savanyításra azért is szükség van, mert gyengébben savas (pH = 5-7) közegben a reakció sztöchiometriája is megváltozik, **MnO₂** ill. **MnO(OH)₂** válhat ki.

Savas közegben a fölírt reakció szerint a kálium-permanganát egyenértékű tömege a moláris tömeg ötöde (ezt a mérőoldat készítésénél kell figyelembe venni).

Savanyításra rendszerint – a redoxifolyamatok szempontjából leginkább közömbös erős savat – kénsavat használunk.

A kálium-permanganát mérőoldat előnye, hogy igen sokféle redukáló anyag mérésére használható. Külön indikátorra nincs szükség: 1 csepp 0,1 N oldata 50 cm³ osztérfogatban jól látható rózsaszínt eredményez.

Hátránya viszont, hogy a hatóanyag magában és oldatban sem stabilis, a mérőoldat koncentrációját nem csak készítéskor (célszerű csak néhány napi állás és üvegszűrőn való szűrés után használatba venni), hanem állás közben is rendszeresen (hetenként) ellenőrizni kell.

4.6.3.1. A 0,1 N kálium-permanganát mérőoldat faktorozása

A kálium-permanganát mérőoldat faktorozásához analitikai pontossággal mért nátrium-oxalátot ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Mt: 134,0) használunk. Oxalátionokkal kénsavas közegben a kálium-permanganát sztöchiometrikusan reagál:



A reakció mechanizmusa bonyolult, autokatalitikus jellegű, ezért hideg oldatban lassan indul meg, és átmenetileg mangán-dioxid is kiválhat. Ezt kiküszöbölhetjük, ha a titrálást 60-80 °C-ra felmelegített oldatban végezzük (forralni nem szabad, mert az oxalát bomlik), és katalizátorként hozzáadunk egy kevés mangán(II)-sót.

A reakcióegyenletből következik, hogy az oxalátion egyenértékű tömege a moláris tömeg fele.

Kémszerek:

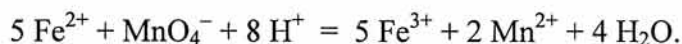
elsődleges analitikai alapanyag tisztaságú, szilárd nátrium-oxalát,
2 N kénsavoldat,
0,1 N kálium-permanganát mérőoldat,
kristályos mangán(II)-szulfát.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es száraz titrálólombikba analitikai pontossággal kb. 10 cm³ mérőoldatfogyásnak megfelelő nátrium-oxalátot mérünk. A kristályos anyagot 20 cm³ desztillált vízben oldjuk, és 20 cm³ 2 N kénsavval savanyítjuk. Hozzáadunk kb. 0,05 g kristályos mangán-szulfátot, kb. 60 °C-ra melegítjük, majd kezdetben (és a végpont közelében ismét) cseppenként addig titráljuk az oldatot, míg végül színe egy csepp kálium-permanganáttól maradandóan (kb. 1 percre) halvány rózsaszínű nem lesz.

4.6.3.2. Vas(II)-ionok permanganometriás meghatározása

A vas(II)-ionok savanyú oldatban gyorsan és kvantitatívan reagálnak kálium-permanganáttal:



Kloridionokat nem tartalmazó oldatban közvetlenül, segédanyagok alkalmazása nélkül titrálhatunk, A végpont észlelését a titrálás során képződő vas(III)ionok sárga színe 0,1 N méretben nem befolyásolja. Foszforsav (pontosabban a hidrogén-foszfátion) stabilis komplexet

képez a vas(III)ionokkal, így a szint is, de a vas(III)/vas(II) rendszer redoxipotenciálját is csökkenti (1. 1.5.6.2. feladat).

Kémszerek:

2 N kénsavoldat,

0,1 N kálium-permanganát mérőoldat,

tömény foszforsav (kb. 80 m/m %-os, $\rho = 1,19$).

Az eljárás leírása:

Az analitikai pontossággal lemért, vas(II)ionokat tartalmazó törzsoldat megfelelő részletét 100 cm³-es titrálólombikban 20 cm³ 2 N kénsavval (és 5 cm³ foszforsavval) savanyítjuk, az oldat térfogatát 40 cm³-re kiegészítjük, és 0,1 N kálium-permanganáttal halvány rózsaszín megjelenéséig titrálunk.

Az oldat vastartalmát pl. kristályos Mohr-só [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Mt: 392,2] vagy elemi vas (At: 55,85) formájában adhatjuk meg.

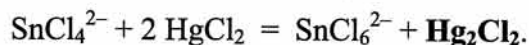
4.6.3.3. A vas(III)ionok meghatározása Zimmermann-Reinhardt szerint

A Zimmermann-Reinhardt módszere a vasat háromértékű formában (is) tartalmazó, kloridion-tartalmú oldatok permanganometriás mérését teszi lehetővé. A titrálás előtt a vasat először redukálni kell, majd a redukálószer feleslegét kvantitatívan el kell távolítani, és a titrálás során gondoskodni kell a kloridionok zavaró hatásának kiküszöböléséről is.

A háromértékű vasat savanyú (sósavas) oldatban tetrakloro-sztannát(II)-ionok kis feleslegével redukáljuk:



majd a redukálószer feleslegét higany(II)-kloriddal távolítjuk el:



Ha helyesen járunk el, az oldat végül is kevés selyemfényű, kristályos higany(I)-klorid csapadékot tartalmaz, amely a permanganometriás titrálást nem zavarja. Hogy ezt elérjük, kerülni kell a néhány cseppnél több ón(II)-reagens feleslegét. [Ezért a sósavas vas(III)-oldatot felmelegítve, cseppenként adagolt tetrakloro-sztannát(II)-oldattal redukáljuk. A redukció befejeződését a vas(III)-ionok sárga színének eltűnése jelzi]. A következő lépésben viszont a higany(II)-klorid reagenset egyszerre, nagy feleslegben kell az alaposan lehűtött reakcióelegyhez önteni. (Hideg oldatban, a reagens gyors hozzáadásával elkerülhető a fémhigany kiválása, mely a további munkát lehetetlenné tenné.)

A kloridionok zavaró hatását [azt, hogy a vas(II)ionok permanganátos oxidációja a mangán különféle oxidációs állapotú átmeneti termékeinek keletkezése révén indukálja a klorid – permanganát reakciót] az ún. Zimmermann-Reinhardt reagenssel küszöböljük ki. A reagens mangán(II)ionokat, kénsavat és foszforsavat tartalmaz. A mangán(II)ion a permanganát átmeneti redukciós termékeit a kloridénál gyorsabb reakcióban mangán(III)-komplexszé alakítja, ez pedig a vas(II)ionokkal lép redoxireakcióba. A foszforsav a vas(III)ionokkal szintelen komplexet képezve csökkenti a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ rendszer redoxipotenciálját, és egyben megkönnyíti a végpont észlelését.

Kémszerek:

20%-os sósav,
 15%-os ón(II)-klorid oldat (tömény sósavban),
 5%-os higany(II)-klorid oldat,
 Zimmermann-Reinhardt oldat,
 0,1 N kálium-permanganát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

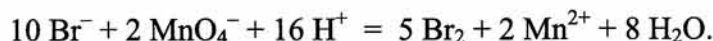
A sósavas törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 100 cm³-es titrálólombikban 10 cm³ 20%-os sósavval elegyítjük. A legfeljebb 30-40 cm³ térfogatú oldatot forrásig melegítjük, és az oldat elszíntelenedéséig ón(II)-klorid reagensoldatot csepegtetünk hozzá. [Az elszíntelenedés után 1 csepp ón(II)-kloridoldattal biztosítjuk a redukálószer feleslegét.] A szintelen oldatot alaposan lehűtjük, majd gyors mozdulattal 10 cm³ 5%-os higany(II)-kloridot öntünk hozzá. (Megfelelő munka esetén kevés fehér, selyemfényű csapadék válik ki.)

500 cm³-es lombikba 250 cm³ desztillált vizet, 15 cm³ Zimmermann-Reinhardt reagenst öntünk, és az oldathoz annyi 0,1 N kálium-permanganátot csepegtetünk, míg az éppen rózsaszínű lesz. (Ezzel a reagensek permanganát-fogyasztását kiküszöböljük.) Az előzetesen redukált vas(II)ion-tartalmú csapadékos oldatot az előkészített, nagy térfogatú oldatba öntjük, ötször 3 cm³ desztillált vízzel kvantitatívan beleöblítjük, majd állandó kevergetés közben 0,1 N kálium-permanganát mérőoldattal addig titráljuk, amíg az oldat kb. 1 percig olyan rózsaszín marad, mint az ismeretlen belemosása előtt volt.

A módszer az összes vastartalmat méri!

4.6.3.4. Bromidionok permanganometriás meghatározása Winkler módszerével

A meghatározás az alábbi egyenlettel jellemezhető:



A kvantitatív reakció érdekében 4 N kénsavas oldatban, forralás közben titrálunk. A szokásosnál nagyobb kénsavkoncentráció a permanganát redoxipotenciálját növeli, a forralás az illékony bróm eltávolításával pedig a $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ rendszer redoxipotenciálját csökkenti. Mindkét hatás szükséges ahhoz, hogy a reakció kvantitatív legyen. A bróm kiforralásával a végpont észlelése is könnyebbé válik.

Legnagyobb előnye a módszernek, hogy kloridionok nem zavarják.

Kémszerek:

tömény kénsav,

horzsakő,

0,1 N kálium-permanganát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

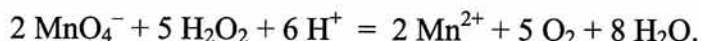
A kálium-bromidot tartalmazó törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikban vízzel úgy hígítjuk, hogy az oldat térfogata kb. 100 cm³ legyen. Az oldathoz óvatosan, apró részletekben, kevergetés közben 10 cm³ tömény kénsavat öntünk, majd a lombikba néhány szem horzsakövet szórunk.

Az oldatot jól szellőző fülkében felforraljuk. A forrásban lévő oldathoz egy speciális kialakítású bürettából (*forraló*, vagy "gólyaorrú" bürettából, melynél a csap és a becseppenés helye között mintegy 10 cm távolság van), 0,1 N kálium-permanganát-oldatot csurgatunk, és a felszabaduló brómot folyamatosan kiforraljuk. Kis mérőoldat-részletekkel addig titrálunk, amíg az oldat legalább fél percig rózsaszín marad. (Ha közben az oldat megsárgulna, a mérőoldat adagolását leállítjuk, és csak elszíntelenedés után folytatjuk a titrálást. Szükség esetén az elpárolgó vizet pótoljuk.)

(Eredményünk lényegesen pontosabb lesz, ha kiküszöböljük a reagensek permanganát-fogyasztását: a lombikba először csupán 100 cm³ vizet és 10 cm³ tömény kénsavat öntünk, majd forralás közben 0,1 N permanganát mérőoldatot csepegtetünk hozzá mindaddig, amíg az oldat 5-10 másodpercig rózsaszínű nem lesz. A vizsgálandó anyagot kvantitatívan ehhez a rendszerhez adjuk, és csak az újbóli forráskor kezdjük meg a titrálását.)

4.6.3.5. Hidrogén-peroxid (ill. peroxidok) meghatározása

Savas közegben a hidrogén-peroxid a permanganátionokat oxigén képződése közben redukálja:



Egyenértéktömeg a moláris tömeg (34,01) fele. (Hasonlóan mérhető minden olyan peroxovegyület, amelyből savas közegben gyors folyamatban hidrogén-peroxid képződik.)

Kémszerek:

2 N kénsavoldat,

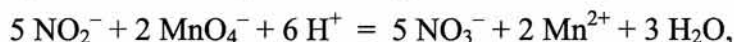
0,1 N kálium-permanganát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

Az analitikai pontossággal mért, megfelelő mennyiségű vizsgálandó anyagot 100 cm³-es titrálólombikban vízzel 20-30 cm³ térfogatra hígítjuk, majd 10 cm³ kénsavoldattal savanyítjuk, és késedelem nélkül, hidegen titráljuk. A titrálás végpontját a mérőoldat feleslegének halvány rózsaszíne jelzi.

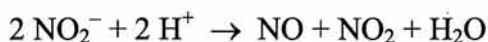
4.6.3.6. Néhány egyéb permanganometriásan megoldható feladat

A nitritionok a permanganáttal gyorsan és egyértelműen reagálnak:



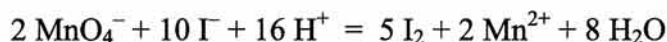
az egyenértéktömeg a moláris tömeg fele.

Az egyértelmű reakcióhoz szükséges savas közegben azonban a nitritionok bomlanak:



(l. 3.7.2.1.), ezért a meghatározás csak visszaméréssel oldható meg.

A vizsgálandó mintához először főlösléggben vett, ismert mennyiségű KMnO_4 -oldatot adunk, csak ezután savanyítjuk. Az elreagálatlan permanganát mennyiségét jodometriásan:



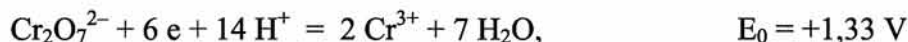
mérjük vissza (további részleteket l. 4.6.8.6. fejezet).

*

Permanganometriásan meghatározható a vizekben levő redukáló anyagok mennyisége (a vizek *oxigénfogyasztása*) is. A módszert részletesebben a 4.7.4. fejezetben tárgyaljuk.

4.6.4. Kromatometria

A kálium-dikromát, annak ellenére, hogy valamivel gyengébb oxidálószer, mint a permanganát:



számos oxidimetriás feladat megoldására használható.

Vas(II)ionok meghatározásánál a permanganometriával szemben előnye, hogy kloridionok jelenléte nem zavar. *Difenil-amin indikátor* használatakor azonban feltétlenül szükséges foszforsav hozzáadása a redoxipotenciáloknak a helyes végpontjelzéshez szükséges eltolása (l. 1.5.6.2.) érdekében.

A kálium-dikromát egyenértéktömege a moláris tömeg hatodrésze (49,032). A pontos beméréssel készített, s gondosan eltartott mérőoldat faktora 1,000. (Az oldat titerállandó, még forralás közben sem bomlik.)

A kromatometriás titrálásokat kénsavval savanyított oldatban végezzük. A közvetlen titrálások esetén a végpontot difenil-amin redoxiindikátorral jelezzük.

A mérőoldat stabilitása révén kiválóan alkalmas lassan oxidálható szerves vegyületek visszaméréses eljárásban történő meghatározására. A kálium-dikromát főlösléggét

vas(II)-segédmérőoldattal (nem stabilis, koncentrációját külön mérésben rendszeresen ellenőrizni kell) vagy jodometriásan mérik vissza.

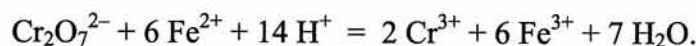
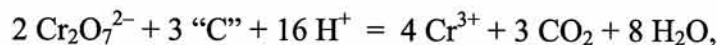
A vizek oxigénfogyasztásának a meghatározása során (l. 4.7.4.) a kálium-permanganát bomlékonyságából adódó hátrányok miatt újabban szintén inkább a kromatometriát ajánlják.

4.6.4.1. Talaj szervesszén- ill. humusz-tartalmának meghatározása

A talaj szervesanyag tartalmának nagy részét a növényi és állati maradványok, ill. azok részben elbomlott termékei alkotják. A lebomlás termékei enzimatis és kémiai reakciók útján kolloid természetű polimerré alakulnak, amelyeket összefoglaló néven humusznak nevezünk. A talajhumusz összetétele és szerkezete nem teljesen ismert. Fő alkotója a huminsav, amely aromás, gyűrűs szerkezetű polimer egységekből áll. Ezek az egységek –O–, –NH–, –N= és –S– kötések útján kapcsolódnak.

A humusztartalom meghatározása azon alapszik, hogy a dikromácionok kénsavas közegben a talajban kötött szenet szén-dioxiddá oxidálják, de természetesen oxidálnak minden egyéb oxidálható anyagot is. Az oxidimetriás mérés eredménye tehát tulajdonképpen a talaj összes redukáló képességét adja meg.

A mérést jellemző vázlatos egyenletek:



A szerves anyag erősen kénsavas közegben forralva, katalizátor jelenlétében oxidálható kálium-dikromát mérőoldattal. Az időben lezajló reakció után a mérőoldat feleslegét vas(II)-mérőoldattal titráljuk vissza *ferroin* indikátor jelenlétében.

Kémszerek:

kálium-dikromát mérőoldat, 0,4 N (70% kénsavban!),

ammónium-vas(II)-szulfát oldat, 0,2 N, (faktorozandó, erősen kénsavas!),

ezüst-szulfát (szilárd),

ferroin indikátor.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó talajminta 0,2-0,5 g mennyiségét analitikai pontossággal 100 cm³-es száraz Erlenmeyer-lombikba mérjük. Automata bürettából 10,00 cm³ kénsavas dikromát oldatot mérünk hozzá, majd kb. 0,1 g elporított ezüst-szulfátot adunk az elegyhez. A lombik nyakába kis üvegtölcsért helyezünk a keletkező gőzök kondenzáltatása céljából, majd a forrás megindulásától számított 5 percig forraljuk az elegyet.

Ha az oldat sárga színe az oxidáció során eltűnik [vagy zöld színű lesz a keletkező króm(III)ionoktól], a forralást megszakítjuk. Az oldatot hűlni hagyjuk, majd ismét 10,00 cm³ dikromátoldatot adunk hozzá és további 5 percig folytatjuk a forralást.

Lehűlés után kb. 30 cm³ desztillált víz egy kis részletével a tölcsér szárát a lombikba öblítjük, majd óvatos kevergetés közben a teljes vízmennyiséggel hígítjuk az oldatot. (A kénsavas oldat a vízzel való hígítás során felmelegszik).

A szobahőfokra lehűtött oldathoz 2-3 csepp ferroin indikátort adunk, és a dikromátfelesleget vas(II)oldattal titráljuk sötétbarna szín megjelenéséig.

Talajminta nélkül üres kísérletet is végzünk az előzőekben leírt eljárás szerint.

Megadandó: a talajminta százalékos szén- és humusztartartalma. (A szén egyenértékű tömege: $A_t/4 = 3,0025$. Megállapodás szerint a szerveskötésű szénatomok oxidációs számát nullának vesszük.)

$$C (\%) = \frac{(a - b) \cdot N \cdot f \cdot Et}{10^3 \cdot g} \cdot 100.$$

a = az üres mérésre fogyott és b = a talaj mérésére fogyott vas(II)oldat, cm³,

N = a vas(II)oldat normalitása és f = faktora, g = a bemért talaj tömege.

A szén mennyiségét 1,724-gyel (egy empirikus átszámítási faktoral) megszorozva megkapjuk a talaj százalékos humusztartalmát. A minőségi összetétel bizonytalanságából adódó feltételezések miatt az eredmények természetesen csak félkvantitatív tájékoztató értéként kezelendők.

4.6.5. Cerimetria

A cérium(IV)ionok savas közegben egy elektron felvételével, erős oxidálószerként reagálnak. A rendszer formálpotenciálja különböző savak alkalmazása esetén (a megfelelő anionnal különböző stabilitású komplexek képződése miatt) eltérő (l. 1.5.2. táblázat), kénsavas közegben (melyet a titrálások során rendszerint alkalmazunk) 1,44 V. A mérőoldat faktorozás után állandó.

A cerimetria számos szerves vegyület meghatározására előnyös, de drága módszer. Leggyakrabban alkalmazott indikátor a *ferroin* (trisz-fenantrolin-vas(II) komplex).

4.6.6. Bromatometria

A bromatometriás titrálásoknál kálium-bromát mérőoldatot használunk. A meghatározások alapjául szolgáló reakciók lehetnek közvetlen oxidációs módszerek, valamint a bróm addícióján vagy szubsztitúcióján alapuló meghatározások. E reakciók egy része olyan gyors, hogy közvetlen titrálásra is alkalmas, míg több csak közvetett (visszamérési) úton használható. Az alábbi egyenlet a kálium-bromát redukciójának kezdeti és végállapotát mutatja be:



Kálium-bromátból pontos beméréssel 1,000 faktorú, titerállandó mérőoldat készíthető.

Az előbbi egyenletnek megfelelő normál redoxipotenciál 1,44 V, amely azonban csak akkor tükrözi a valóságot, ha a keletkező bromidionokat (komplekként vagy csapadékosan) megkötjük. Bromidionok jelenlétében ugyanis azonnal bekövetkezik a



redoxireakció, és a további reakciólépésekben a bromát helyett már a bróm lesz az oxidálószer. Ez azonban általában nem zavarja a bromatometria közvetlen oxidációs módszereit [pl. az aszkorbinsav vagy az arzén(III)-vegyületek titrálását], az addíciós és a szubsztitúciós típusú kölcsönhatásokon alapuló meghatározásoknál viszont előnyt jelent. Emiatt a bromatometriás meghatározások többségét (sósavas közegben) kálium-bromid feleslegének jelenlétében végezzük.

Közvetlen bromatometriás titrálásokban az ekvivalenciapont jelzésére *p-etoxi-krizoidin* redoxiindikátort használunk (színváltása élénk pirosból igen halvány sárgába).

Ha a meghatározás alapját képező reakció nem pillanatszerű, visszaméréses megoldást kell választanunk: a pontosan lemért, feleslegben alkalmazott mérőoldat el nem reagált részét – megfelelő várakozási idő után – jodometriásan határozzuk meg. (Sokszor emiatt ezeket jodometriás eljárásokként is szokás említeni.) Pl. a zsíradékok és olajok telítetlenségét (“jódbromszám”) brómaddíció alapján visszaméréssel lehet meghatározni.

4.6.6.1. Az aszkorbinsav (C-vitamin) meghatározása

Az aszkorbinsav brómos oxidációja során a molekula először pillanatszerűen brómot addicionál, majd hidrogén-bromid lehasadásával dehidroaszkorbinsavvá alakul:



(A reakció hideg oldatban megfelelő sebességgel zajlik. Melegítve viszont az aszkorbinsav bomlana, ill. a levegőtől is oxidálódna!)

Egyenértéktömeg a moláris tömeg (176,12) fele.

Kémszerek:

10%-os sósav,

kálium-bromid (szilárd),

0,1 N kálium-bromát mérőoldat,

p-etoxi-krizoidin indikátor.

Az eljárás leírása:

Az analitikai pontossággal mért, kb. 0,1 g aszkorbinsavat tartalmazó mintegy 40 cm³ térfogatú oldatba 0,2 g kálium-bromidot szórunk, 10 cm³ 10%-os sósavval savanyítjuk, és 2 csepp p-etoxi-krizoidint jelenlétében 0,1 N KBrO₃ mérőoldattal titráljuk.

C-vitamin-tabletta aszkorbinsav-tartalmát hasonló módon határozhatjuk meg: a tablettát porcelánmozsárban elporítjuk, majd 40 cm³ desztillált víz kb. 5 cm³-es részleteivel a mozsár tartalmát vattapamatot tartalmazó tölcserén keresztül kvantitatívan 100 cm³-es titrálólombikba mossuk. (Ügyeljünk arra, hogy a mozsarat és a törőt alaposan átmoszuk. A tablettázás segédanyagai a mérést nem zavarják, a vízben oldhatatlan anyagok nagyrészt a vattán maradnak. Az oldat kisebb zavarossága a mérést nem befolyásolja.) Az oldat aszkorbinsav-tartalmát az előzőek szerint határozhatjuk meg

Megjegyzés: az erős redukálószer aszkorbinsav a reduktometriában is szerepet kapott. Oxidimetriásan nem csak bromát, hanem jód mérőoldattal is mérhető.

4.6.6.2. A fenol meghatározása Koppeschaar szerint

A fenolt a bróm időreakcióban, lépcsőzetesen szubsztituálja. Az első, második és harmadik lépésben az aromás gyűrű megfelelő (2-, 4- és 6-) hidrogénjei cserélődnek ki brómra. A hosszú reakcióidő miatt visszaméréses megoldást kell választanunk: ismert (és meglehetősen nagy) brómfelesleget kell alkalmaznunk (ezt ismert koncentrációjú kálium-bromát mérőoldat és kálium-bromid reakciójával helyben állítjuk elő), és az el nem reagált brómot jodometriásan kell meghatároznunk.

(A fenol brómos reakciója során a negyedik lépésben a tribróm-fenol brómos oxidációjával tetrabróm-származék alakul ki. Ez azonban jodometriásan aktív – azaz a kálium jodidot oxidálja, és tribróm-fenollá redukálódik vissza – így a Koppeschaar-módszer eredményét nem befolyásolja.)

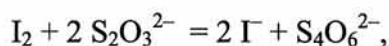
Végső soron tehát, ha a fenolt a kálium-bromát, kálium-bromid és sósav reakciójában szabaddá váló bróm:



feleslegével brómozzuk:



és (megfelelő várakozási idő után) a bróm feleslegét jodometriásan (vissza)mérjük:



azt találjuk, hogy a fenol egyenértéktömege (figyelembe véve, hogy 6 egyenérték brómmal reagál) moláris tömegének (94,13) a hatodrésze. (A mérési eredmény számolását 4.2.5.4. példánkban részletesen ismertettük.)

Kémszerek:

0,01 N kálium-bromát mérőoldat,
kálium-bromid (szilárd),
20%-os sósav,
kálium-jodid (szilárd),
keményítő indikátoroldat,
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikban a vizsgálandó oldat analitikai pontossággal mért részletéhez 20,00 cm³ 0,01 N kálium-bromát mérőoldatot pipettázunk, 0,5 g kálium-bromidot adunk hozzá, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel 50 cm³-re egészítjük ki (közben a csiszolatra tapadt kálium-bromid kristálykákat a lombikba mossuk). Ezután gyors mozdulattal öntve 5 cm³ 20%-os sósavval savanyítunk, a lombikot késedelem nélkül jól záró, előre megnedvesített dugójával elzárjuk, jól összerázzuk, és fénytől védett helyre tesszük.

15 perc elteltével (miközben néhányszor újra összeráztuk) ismét gyors mozdulattal 0,5 g kálium jodidot juttatunk az oldathoz, és a lezárt lombikot késedelem nélkül alaposan összerázzuk. Ezt követően a dugót kiemelve, majd azonnal visszahelyezve (ilyen módon a csiszolatra tapadt oldatrészletet is megújítva) ismét összerázzuk az oldatot. (E műveletsort ajánlatos még néhányszor megismételni.)

A kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfát oldattal titráljuk. A végpont közelében (amikor már csak egészen halványárga az oldat) 5-6 csepp keményítőindikátort csepegtetünk az oldatba, s a jódkeményítő kék színének eltűnéséig titrálunk.

Megjegyzések:

Az oldat a tribrom-fenoltól csapadékos lehet. Ez a mérést nem zavarja, csak – különösen a vége felé – lassan kell titrálni, néhányszor nagyon erősen összerázva a lombik tartalmát, hogy az adszorbeált jód is elreagáljon.

A Koppeschaar-módszer nagyszámú fenol- (és anilin-) származék kvantitatív meghatározását teszi lehetővé, a klasszikus analitikai kémia alapműszerei közé tartozik. Valamennyi bromát mérőoldatra alapozott brómszubsztitúciót alkalmaz, a technikai mérés (a brómfelesleg meghatározása) azonban tipikusan jodometriás megoldás. Emiatt a Koppeschaar-módszert gyakran jodometriás módszerként említik.

4.6.7. Oxidációs mérések elemi jóddal

Az elemi jód gyenge oxidálószer, a $I_2/2I^-$ rendszer standard redoxipotenciálja 0,54 V, ennek ellenére néhány erős redukálószer meghatározására használható.

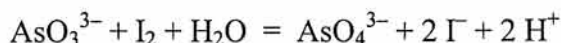
A jód magában vízben rosszul oldódik, kálium-jodid azonban I_3^- -ionok képződése révén növeli az oldhatóságot (és a jód tenzióját is csökkenti), így viszonylag stabilis 0,1 - 0,01 N mérőoldatok készítését teszi lehetővé. A mérőoldat koncentrációját ismert faktorú nátrium-tioszulfát mérőoldat segítségével ellenőrizzük (l. 4.6.8.1.). A közvetlen titrálások végpontját a jód színének (halványsárga) megjelenése, visszamérés esetén annak eltűnése jelzi, amit keményítő hozzáadásával érzékenyebbé tehetünk (kék zárványkomplex).

Kálium-jodidos jód mérőoldattal közvetlen titrálással meghatározható pl. sósavas közegben az ón(II):



az aszkorbinsav (a reakció a brómmal valóhoz hasonló);

az arzenitionok:



(ez a reakció viszont csak gyengén lúgos – hidrogén-karbonátos – közegben teljes).

Ugyancsak jódos oxidációval lehet meghatározni egyes vulkáni eredetű ásványvizek (pl. parádi víz) kénhidrogén esetleg karbonil-szulfid ($COS + H_2O = H_2S + CO_2$) tartalmát:



A H_2S illékonyága miatt, a veszteség elkerülése érdekében biztonságosabb a visszamérési megoldás. A mintát pontosan ismert mennyiségű KIO_3 -ot és KI -főlösleget tartalmazó oldatba mérjük be, majd sósavval megsavanyítjuk. A savas közegben a IO_3^- és I^- -ionok reakciójában képződő jód azonnal reakcióba lép a kénhidrogénnel, végül a főlöslegben maradt jódot $Na_2S_2O_3$ -oldattal megtitráljuk.

4.6.8. Jodometria

A legfontosabb *reduktometriás* módszer a jodometria, mely azon alapul, hogy a jód/jodid rendszerénél nagyobb normál redoxipotenciálú oxidáló anyagokat jodidionokkal reagáltatjuk, és az oxidáció során szabaddá váló (az oxidálószerrel egyenértékű) jódot nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk:



A jodometriás mérések pH-függőek, egyrészt nagyobb pH-n a jód diszproporcionálódik:



(és a keletkező hipojodit a tioszulfátionokat nem tetratioionokká, hanem szulfátionná oxidálja), másrészt a különböző oxidálószeres jodidionokkal való reakciója különböző mértékben savas közeget igényel.

Az alapreakcióban egyébként a jód egyenértéktömege az atomtömeggel, ill. a tioszulfáté a moláris tömeggel egyezik meg.

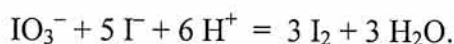
A jód illékonyága és a levegő oxidáló hatása által okozott hiba elkerülésére a jodometriás mérésekhez üveg dugós Erlenmeyer-lombikot használunk. Ügyelni kell az előírt reakcióidők pontos betartására is. Amennyiben a titrálás előkészítése 1 N-nál töményebb savas közeget igényel, gondoskodni kell a levegőben lévő oxigén zavaró hatásának kiküszöböléséről (l. kromátionok meghatározása).

A végpont közeledtét a jód sárga színének a halványodása jelzi. A teljes elszíntelenedés észlelése pontosabbá tehető keményítő indikátorral, mely kék színű zárványkomplexet képez a jóddal. (Így a mérések még 0,01 N koncentrációtartományban is kellő pontossággal elvégezhetők.)

4.6.8.1. A 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat faktorozása

Nátrium-tioszulfát mérőoldatot pontos beméréssel nem lehet készíteni, faktorát megfelelő töménységű és 1,000 faktorú kálium-jodát mérőoldat segítségével ellenőrizzük.

A jodátionokkal savanyú oldatban a jodidion az alábbi egyenlet értelmében reagál:



Ha jodidionok feleslegben vannak, a kivált jód mennyiségét a jodátionok mennyisége határozza meg. Ennek alapján a jodátionok egyenértéktömege a moláris tömeg hatodrésze.

(Ezt a reakciót használjuk minden olyan esetben, amikor pontosan ismert mennyiségű jódra van szükségünk.)

A reakció gyengén savanyú oldatban (pH<5) kvantitatívan és kellő sebességgel megy végbe. A kivált jódot az ismeretlen faktorú nátrium-tioszulfát oldattal titráljuk, a végpont előtt hozzáadott keményítő indikátor jelenlétében.

Kémszerek:

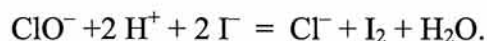
kálium jodid (szilárd),
20%-os sósav,
0,01000 N kálium jodát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es üvegdugós Erlenmeyer-lombikba 10,0 cm³ 0,01 N kálium-jodát (vagy kálium-hidrogén-jodát) mérőoldatot pipettázunk és 30 cm³ desztillált vízzel hígítjuk. Az oldatba 0,3 g kálium-jodidot szórunk (a csiszolatra tapadt kristályokat vízzel beöblítjük), végül 2-3 cm³ 20%-os sósavval savanyítjuk és a lombikot dugójával azonnal elzárva jól összerázzuk. 1-2 perc elteltével a kivált jódot a faktorozandó 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk. A végpont előtt (az oldat már csak halvány sárga) 5-6 csepp keményítő indikátort adunk az oldathoz, és a kék szín eltűnéséig titrálunk. (A megtitrált oldat a levegő hatására 1-2 perc elteltével visszakékülhet.)

4.6.8.2. Nátrium-hipoklorit aktív klórtartalmának jodometriás meghatározása

A nátrium-hipoklorit (a Hypo, Clorox stb. hatóanyaga), és általában a hipohalogenitek savanyú oldatban kálium-jodid fölöslegével reagáltatva ekvivalens mennyiségű jódot választanak ki (amelyet tioszulfát mérőoldattal határozunk meg):



A mérés során gyengén savas közegben dolgozunk. (Ilyen körülmények között a hipoklorit-oldatban a tárolás során diszproporcionálódással képződő klorátion csak igen lassan oxidálja a jodidiont.)

Kémszerek:

kálium-jodid (szilárd),
20%-os sósav,
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es üvegdugós Erlenmeyer-lombikban 50 cm³ vízben 0,5 g kálium-jodidot oldunk, és annyi 20 %-os sósavval savanyítjuk; hogy oldatunk a vizsgálandó anyag hozzáadása után is savanyú maradjon. A vizsgálandó hipoklorittartalmú oldat megfelelő részletét a

kálium-jodidot és sósavat tartalmazó elegybe pipettázzuk, és összerázás után a kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk. A végpont közelében 5-6 csepp keményítő indikátort adunk az oldathoz, és a jódkeményítő kék színének eltűnéséig titrálunk.

Megjegyzés: Hypo, ill. Clorox hipoklorittartalmának meghatározásakor 10,00 cm³-t dugattyús pipettával 100 cm³-es mérőlombikba pipettázzunk, desztillált vízzel jelig töltjük, majd a törzsoldat 10,0 cm³-es részletét használjuk fel. (Esetleg közvetlen bemérésből is elvégezhetjük a meghatározást 0,1 N mérőoldattal. Ekkor kb. 100 cm³-re kell hígítani és 1 g KI szükséges.)

4.6.8.3. Fenol meghatározása közvetlen jodometriás módszerrel

A fenol Koppeschaar-féle meghatározásának (l. 4.6.6.2.) a hátránya, hogy – a visszaméréses megoldás miatt – ha a minta más, brómmal irreverzibilisen reagáló redukálószer is tartalmaz, azt a fenollal együtt mérjük. Ezt küszöböli ki a tetrabrom-fenol képződésén alapuló módszer.

Ahogy láttuk (4.6.6.2.), bróm hatására tribrom-fenol keletkezik. Ez további brómfelesleggel kinoidális jellegű tetrabrom-fenol képződése közben reagál:



majd a tetrabrom-fenol a kálium-jodidból jódot választ ki:



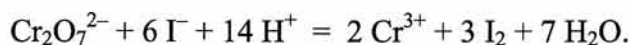
Ha tehát a kálium-jodid hozzáadása előtt a bróm fölöslegét megfelelő kéméletes módon megköttjük, a következő lépésben kiváló jód (és a titrálására elfogyó nátrium-tioszulfát) mennyisége közvetlenül a fenollal egyenértékű.

Ebben az esetben a bróm mennyiségét nem kell pontosan ismerni, tehát reagensként használhatunk brómos vizet is. A fölösleg megkötésére pedig maga a fenol a legalkalmasabb (kellően nagy fölöslegben alkalmazva), amikor is csak mono-, esetleg dibrom-származék képződik, az eredeti tetrabrom-fenol pedig változatlan marad.

A reakcióegyenletek alapján ebben a mérésben a fenol egyenértéktömege a moláris tömeg fele – vagyis kis mennyiség meghatározására a Koppeschaar-féle módszer előnyösebb.

4.6.8.4. Kromát (ill. dikromát) ionok jodometriás meghatározása

A kromátionok (ill. a belőle savanyításkor képződő dikromátionok) savas közegben a jodidionokkal:



jód képződése közben reagálnak, de a reakció csak erősen savanyú oldatban megfelelően gyors és kvantitatív. Ilyen közegben azonban a levegő oxigénje zavar (a jodid jóddá oxidálódik), ezért a kálium-jodid hozzáadása előtt kálium-hidrogén-karbonátot szórunk az oldathoz, amikor is a fejlődő szén-dioxid a vízben oldott és a lombik légterében lévő oxigént eltávolítja.

A dikromátionok egyenértéktömege a moláris tömeg hatodrésze, kromátionoké: $Mt/3$.

Kémszerek:

20%-os kénsav,
kálium-hidrogén-karbonát (lehetőleg nagykristályos),
kálium-jodid (szilárd),
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

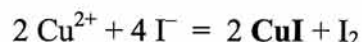
Az eljárás leírása:

A kromát-, ill. dikromátionokat tartalmazó 30-35 cm³ térfogatú oldatot 20 cm³ 20%-os kénsavval savanyítjuk, majd apró részletekben 2 g kálium-hidrogén-karbonátot szórunk hozzá (a csiszolatra tapadt kristályokat a lombikba mossuk). A pezsgés megszűnte után 0,5 g kálium-jodidot adunk az oldathoz, a lombikot előre megnedvesített dugójával lezárjuk, és alaposan összerázzuk. 10 perces várakozási idő után a kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk. A keményítő indikátort csak a végpont közelében adjuk az oldathoz. A végpontban az oldat színe a króm(III)-ionoktól halványzöld.

Szilárd anyagok, porkeverékek vizsgálata esetén egy-egy titráláshoz túl kicsi lenne a bemérés, ezért ajánlatos törzsoldatot készíteni: az analitikai pontossággal mért nagyobb részletet kvantitatívan 100 cm³-es mérőlombikba mossuk, a térfogatot jellegileg kiegészítjük, és a törzsoldat részleteit használjuk.

4.6.8.5. A réz(II)-ionok közvetlen jodometriás meghatározása

A réz(II)-ionok jodometriás meghatározását a



egyenlet alapján a réz(I)-jodid kis oldhatósága teszi lehetővé (v.ö. a 1.5.5.1. feladat megoldásával). Az egyensúly eltolásához a szokásosnál nagyobb jodidion-koncentráció szükséges.

Kémszerek:

10%-os ecetsav,

kálium-jodid (szilárd),

0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,

keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó oldat analitikai pontossággal mért részletéhez 100 cm³-es üveg dugós Erlenmeyer-lombikban annyi desztillált vizet öntünk, hogy az oldat térfogata 50 cm³ legyen. 3 cm³ 10%-os ecetsavval savanyítjuk, az elegyben 1 g kálium jodidot oldunk, majd a lombikot dugójával lezárjuk. 20 perc elteltével (miközben időnként alaposan összerázzuk a lombik tartalmát) a kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfáttal – a befejezés előtt keményítőt adva hozzá – addig titráljuk (a vége felé különösen lassan, minden mérőoldatrészlet után elzárta összerázva a lombikot, ugyanis a reakció csak ekkor válik teljessé), amíg a csapadékos folyadék legalább 1 percig szintelen (fehér) marad.

4.6.8.6. Nitritionok meghatározása permanganátfelesleg jodometriás mérésével

A nitritionok permanganáttal nitráttá oxidálódnak:



savas közegben a salétromossav bomlása miatt azonban a közvetlen titrálás lehetetlen, emiatt a savanyítás előtt kell permanganátot az oldathoz mérni (l. 4.6.3.6), a feleslegét pedig jodometriásan határozhatjuk meg. (A nitrátió híg vízben, nem túl erősen savas oldatban nem oxidálja a jodidiont!)

Kémszerek:

2 N kénsavoldat,

0,1 N kálium-permanganát mérőoldat,

0,1 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,

keményítő indikátoroldat,
szilárd kálium-jodid.

Az eljárás leírása:

100 cm³-es, üveg dugós Erlenmeyer-lombikba bemérjük a vizsgálandó oldat megfelelő részletét, hozzámérünk 20,00 cm³ 0,1 N kálium-permanganát mérőoldatot, majd 10 cm³ kénsavval megsavanyítjuk. 10 perc várakozás után 0,5 g kálium jodidot szórunk az oldathoz, és a kivált jódot (keményítő indikálása mellett) 0,1 N tioszulfátoldattal mérjük. (A permanganátoldat faktorát – 10,00 cm³-es beméréssel – hasonló módon, jodometriásan ajánlatos meghatározni.)

A bemért kálium-permanganát és a fogyott nátrium-tioszulfát faktorról korrigált térfogatának a különbsége adja a nitritre fogyott 0,1000 N KMnO₄ mennyiségét. A nitritionok egyenértéktömege a moláris tömeg fele.

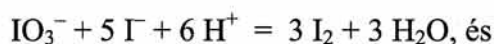
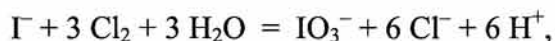
4.6.8.7. Kismennyiségű jodid jodometriás meghatározása (Winkler féle sokszorozó módszer)

A jodidionokat gyengén savanyú oldatban, klóros víz feleslegével jodáttá oxidálhatjuk, és a klórfelesleget mellőle kvantitatívan kiforralhatjuk. A jodid oxidációja pH ≈ 2-es kémhatású oldatban kvantitatív, ugyanakkor a klór diszproporcionálódása (amely a jodometriás meghatározást zavaró hipoklorit, sőt klorátionok képződését eredményezné) meg sem kezdődik.

A klór feleslegének kiforralása után a mérendő jodidionnal ekvivalens jodátot feleslegben adott kálium jodiddal redukáljuk, és a kivált jódot tioszulfát mérőoldattal titráljuk.

Az eljárást klorid- és bromidionok nem zavarják. (A bromidionokból a klóros oxidáció során képződő bróm-klorid a forralás során a klórral együtt távozik a rendszerből.)

A meghatározást jellemző reakciók egyenletei:



Ezek szerint az egyenértéktömeg a moláris tömeg hatodrésze (és emiatt nevezhetjük az eljárást sokszorozó módszernek). Az eljárás alkalmas pl. jódozott konyhasó jodtartalmának a mérésére is.

Kémszerek:

frissen készített klóros víz,
0,1 N sósav,
horzsakő,
vízzel tízszeresére hígított metilnarancs indikátoroldat,
kálium jodid (szilárd),
20%-os foszforsav
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó minta analitikai pontossággal mért részletét 100 cm³-es üveg dugós Erlenmeyer-lombikban, desztillált vízzel 50 cm³-re hígítjuk, majd 5 cm³ 0,1 N sósavval elegyítjük. Az oldatba cseppenként adagolva addig juttatunk klóros vizet, míg a kezdetben kivált jód sárga színe eltűnik. A reakció teljességé tétele érdekében ezután az eddig elhasznált klóros víz mennyiségének ötszörösét adjuk az oldathoz.

A klór feleslegének eltávolítására fülke alatt forraljuk az oldatot (horzsakő jelenlétében, az elpárolgó vizet szükség szerint pótolva). 10 perces forralás után 1-2 csepp hígított metilnarancs-oldatot cseppentünk az elegyhez. Ha az indikátorfesték roncsolódás miatt elszíntelenedne (ami azt jelentené, hogy a klór eltávolítása nem volt kvantitatív), a forralást folytatni kell. Amennyiben az oldat halványpiros színe megmarad, az oldatot lehűtjük, majd az elegyben 0,5 g kálium jodidot oldunk, 5 cm³ 20%-os foszforsavval savanyítunk, és a kivált jódot 0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk. A végpont elérése előtt 5-6 csepp keményítőoldatot cseppentünk a reakcióelegybe.

Figyelmeztetés: a forró (akár csak meleg) oldatot tartalmazó Erlenmeyer-lombikot nem szabad üveg dugójával lezárni, mert a forró oldat fölött a lehűlés során vákuum keletkezik, és a lombik felnyithatatlanná válik!

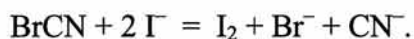
Számítsuk ki, hány g KI-ot (M_t=166,01) tartalmaz törzsoldatunk!

4.6.8.8. Rodanidionok jodometriás meghatározása Schulek szerint, bróm-ciánon keresztül

A rodanidionok (a cianidionokhoz hasonlóan) gyengén savas oldatban brómmal bróm-ciánná oxidálhatók:



A bróm-cián +1 oxidációs számú brómja jodometriásan aktív, a bróm feleslegének kvantitatív megkötése után jodometriásan mérhető:



A bróm feleslegét fenollal kötjük meg. (A bróm mennyiségéhez viszonyított nagy feleslegben, az oldathoz gyors mozdulattal hozzáadott fenol brómozódása során a jodidionokat oxidálni képes tetrabrómszármazék még nyomokban sem alakul ki, csupán inaktív monobróm-fenol képződik.

Kémszerek:

frissen készített, telített brómos víz,
20%-os foszforsav,
5%-os fenololdat,
kálium-jodid (szilárd),
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó törzsoldat analitikai pontossággal mért részletét 100 cm³-es, üveg dugós Erlenmeyer-lombikban 5 cm³ 20%-os foszforsavval megsavanyítjuk, és térfogatát desztillált vízzel 50 cm³-re kiegészítjük. A reakcióelegyhez annyi brómos vizet csepegtetünk, hogy annak színe határozottan sárgára változzék. Rövid várakozás után a sárga oldathoz gyors mozdulattal 5 cm³ 5%-os fenololdatot öntünk, a lombikot megnedvesített dugójával lezárjuk, és az oldatot többször összerázzuk. (Mindegyik összerázás után a dugót meglazítjuk, hogy a folyadék a csiszolatok között is cserélődjön.) 5 perc elteltével az elegyben 0,5 g kálium-jodidot oldunk, majd 20 perces várakozás után a kivált jódot keményítő végpontjelzéssel 0,01 N nátrium-tioszulfát-oldattal titráljuk.

4.7. A vízanalízis néhány fontosabb vizsgálati eljárása

4.7.1. Vizek "keménysége" és "lúgossága"

A természetes vizek vizsgálata ipari és egészségügyi szempontból egyaránt fontos. E vizsgálatok általában tájékoztató jellegűek, s csak meghatározott tulajdonságokra, illetőleg alkotórészekre terjednek ki. A víz teljes vizsgálata (ásványvíz-analízis), amely a kis mennyiségben jelenlevő alkotórészek és a vízben oldott gázok mérését is magában foglalja, ritkábban képezi feladatunkat.

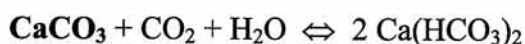
Elsődlegesen fontos a víz keménységének meghatározása. A víz ún. keménységét az abban feloldott kalcium- és magnéziumsók okozzák, melyeknek mennyiségét a német, francia vagy angol keménységi fokkal fejezhetjük ki.

- 1 német keménységi fok: 1 dm³ (liter) vízben 10 mg CaO-dal,
 1 francia keménységi fok: 1 dm³ (liter) vízben 10 mg CaCO₃ tal,
 1 angol keménységi fok: 700 cm³ vízben 10 mg CaCO₃-tal

egyenértékű kalcium- és magnéziumsót jelent. Leggyakrabban a német keménységi fokot (NK^o) használjuk.

A "lágý" víz keménységi foka 8-nál kisebb, a jó minőségű ivóvízé 8-15 között van, míg ha az érték 15 fölötti, "kemény" vízről beszélünk.

Az *ásványvizek* kivételével kevés az olyan természetes víz, mely a kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokon kívül pl. nátrium-hidrogén-karbonátot is tartalmaz. A természetes vizek ún. *lúgosságát* a benne oldott hidrogén-karbonátok okozzák, és ez a fentiek miatt az esetek többségében egyenértékű az ún. *változó keménységgel*. Az esővíz és a benne oldott szén-dioxid ugyanis reagálva pl. a talajban lévő mészkővel:



kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokat old ki. Ha ezt a vizet forraljuk, a szén-dioxid eltávozása miatt a reakció visszafordul, és a "váltzó keménység" vízkő formájában kiválik.

A víz összes lúgosságát (karbonát- és hidrogén-karbonát tartalmát) acidimetriásan, metilvörös indikátor jelenlétében tudjuk meghatározni (l. 4.3.7. fejezet).

Szokás a lúgosságmérésből kapott eredményt [némileg jogosan, : feltételezve, hogy az gyakorlatilag csak a hidrogén-karbonátokból adódik (v.ö. 1.2.9. fejezet)] *karbonátkeménységként* is megadni. Mivel 1 mol CaO (56,08 g) 2 egyenérték lúgosságot, azaz savfogyást jelent, a CaO egyenértéktömege a moláris tömeg fele, 1 milliekv/dm³ lúgosság 28,04 mg CaO-nak, így 2,8 NK^o-nak felel meg.

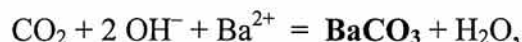
A szappanok zsírsavanionjával csapadékot adó *összes keménységhez* az esetleges további kalcium- és magnéziumsók (kloridok és szulfátok) is hozzájárulnak. Az összes keménységet – a kalcium- és magnéziumion-tartalmat – kelatometriásan (l. 4.4.2.5. fejezet) tudjuk meghatározni.

Egyes ásványvizek a kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokon kívül alkáli-hidrogén-karbonátokat (esetleg nátrium-karbonátot is: "sziksós vizek") tartalmaznak. Ez esetben a lúgosság méréséből számított "karbonátkeménység" természetesen nem jelent valódi keménységet, nagyobb is lehet, mint a kalcium- és magnéziumtartalom által meghatározott *összes keménység*, ezért ilyenkor "látszólagos keménységről" beszélünk.

4.7.2. A víz szabad és kötött szénsavtartalmának meghatározása

A természetes vizekben oldott szénsavat részben *kötött* állapotban (mint hidrogén-karbonátot, ritkábban mint karbonátot is), másrészt *szabad* állapotban mint oldott CO₂-ot találjuk (1.2.9.).

Az *összes* (kötött + szabad) *szénsav* meghatározásához a vizsgálandó vizet analitikai desztilláló berendezés lombikjában megsavanyítjuk, az eredeti + a keletkezett szén-dioxidot bárium-hidroxid mérőoldat feleslegébe desztilláljuk:



majd az el nem reagált bárium-hidroxidot sósav mérőoldat segítségével megmérjük.

A *kötött szénsav* mérésének módja a karbonátkeménység, illetőleg a lúgosság meghatározásával szabad szénsav jelenlétében adott (l. 4.3.7. *fejezet*), kivéve azt a ritka esetet ("sziksós vizek"), midőn fenolftaleinre lúgos vizet vizsgálunk e módszerrel. [Ekkor a karbonátot és a hidrogén-karbonátot egymás mellett, mikrométerben határozhatjuk meg l. 4.3.6. *fejezet*.]

A szabad szén-dioxid egy része (ahogyan az 1.2.9. *fejezetben* tárgyaltuk) a



egyenlettel jelzett egyensúly kialakulásában és fenntartásában játszik szerepet azáltal, hogy a **CaCO₃** leválását megakadályozza. Ez a szénsavmennyiség a *járulékos* (vagy egyensúlyi) *szénsav*. A (szabad) szénsav fennmaradó része kémiailag aktív, ezért *agresszív szénsavnak* nevezzük.

Az *agresszív szénsav* a vízzel érintkező tárgyakat korrodeálja, ezért ennek meghatározása a gyakorlat számára is igen fontos. A meghatározás alapja az, hogy az *agresszív szénsav* a kellő finomságú kalcium-karbonát port oldja. Ez a vizsgált víz lúgosságát, illetőleg karbonátkeménységét megnöveli. Ha tehát a vizsgálandó víz egyik részletében az eredeti, majd egy másik, ugyanakkora részletében a kalcium-karbonáttal való kezelés utáni lúgosságot 0,1 N sósavval metilvörös jelenlétében meghatározzuk, a két mérés különbsége az *agresszív szénsav* mennyiségét adja (figyelembe véve, hogy a szénsav kétértékű sav).

Az eljárás leírása:

500 cm³-es üvegdugós kémszeres üvegbe néhány g finoman elporított, átszitált és desztillált vízzel jól kimosott márványt teszünk. Az üveget ezután a vizsgálandó vízzel szénsavvesztés nélkül megtöltjük úgy, hogy a dugó alatt csekély légtér maradjon. Összerázás után a mintát állni hagyjuk. 24 óra múlva a folyadék tisztájából 100 cm³-t 2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 N sósavval kezdődő vörös színig titrálunk. Kiforrálás és lehűtés után a titrálást befejezzük.

Kemény vizek esetén ($>20 \text{ NK}^\circ$) a próbát 3-4 napig hagyjuk állni. Az összerázást naponta megismételjük. (Nagyon kemény vizeknél márvány helyett "calcium carbonicum praecipitatum"-ot használunk, és a vízmintának rázógépen történt 1 órai rázása és a kalcium-karbonát feleslegének tökéletes leülepedése után a víz tisztájának 100 cm^3 -ét titráljuk.

Az agresszív szén-dioxid mennyisége az eredeti (lásd a lúgosság meghatározását) és a fent leírt módon kezelt víz 100 ml-ére fogyott 0,1 N sósav térfogatának különbségéből számítandó ki. 1 cm^3 0,1 N HCl 2,2 mg CO_2 -dal egyenértékű.

A járulékos szénsav mennyiségét elvileg megkapjuk, ha az összes szénsav mennyiségéből a kötött és az agresszív szénsav mennyiségét levonjuk.

4.7.3. Vizek össziontartalmának meghatározása

A víz összes kationjának (alkáli- és alkáliföldfém- – esetleg ammónium- – ion) mennyiségét anioncsere után acidimetriásan, illetőleg (a szénsav kivételével) összes anionjának mennyiségét kationcserét követő alkalimetriás titrálással tudjuk meghatározni. A módszert részleteiben a 4.3.10 fejezetben tárgyaltuk.

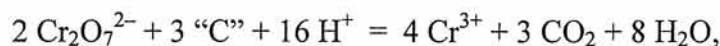
A meglehetősen hosszadalmas és munkaigényes meghatározás helyett a szabványok megelégszenek az össziontartalommal arányos vezetőképesség mérésével (l. 5.1.2. fejezet).

4.7.4. Vizek "oxigénfogyasztásának" oxidimetriás meghatározása

A vizekben lévő redukáló (döntően szerves eredetű) anyagok reagálnak a vízben oldott oxigénnel, ennek révén folyamatosan csökkentik a víz oxigéntartalmát. Ha a vízben oldott oxigén mennyisége egy határérték alá csökken, a vízi élőlények elpusztulnak, a természetes víz halottá válik. A természetes vizek redukálóanyag-tartalma folyamatosan pótlódhat a különböző (ipari, kommunális, mezőgazdasági stb.) eredetű szennyvizekből még akkor is, ha azokat előzetesen többé-kevésbé tisztították.

A redukálószeres összes mennyiségét mind természetes, mind szennyvizekben oxidimetriás módon mérhetjük, és a vizek oxigénfogyasztásaként értelmezhetjük. Ezt korábban permanganometriásan úgy határozták meg, hogy az adott térfogatú vízmintához erősen lúgos közegben ismert feleslegben kálium-permanganát mérőoldatot adtak, majd szabványban meghatározott forralási idő után a permanganát feleslegét jodometriásan visszamérték. A kálium-permanganát bomlékonyságából adódó hátrányok miatt azonban újabban inkább a kromatometriát használják.

A dikromát mérőoldat erősen kénsavas oldatban (ezüstion katalízis mellett) szerves vegyületek teljes oxidációjára képes, igen vázlatosan:



ahol a “C” a szerves eredetű redukálószer reprezentálja.

A mérés ez esetben is szabványszerű: ismert kromát- és kénsavfeleslegre, adott idejű melegítésre stb. van szükség (v.ö. 4.6.4.1. *Talaj szervesszén- ill. humusz-tartalmának meghatározása*), és végül az el nem reagált dikromát mérőoldat mennyiségének jodometriás (1.4.6.8.4.) meghatározására.

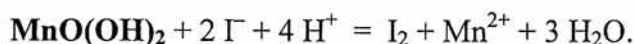
A redukáló anyagok összességére fogyott mérőoldatmennyiséget O_2 -ben (Et = Mt/4) fejezzük ki, azaz 1 cm^3 1,0 N oxidálószer-fogyás 8 mg oxigénnek felel meg.

4.7.5. A vízben oldott oxigén jodometriás meghatározása Winkler L. szerint

A természetes vizek biológiai egyensúlyát döntően befolyásolja a bennük oldott oxigén mennyisége. Bár számos újabb módszert ismerünk, meghatározására (akár kalibrációs célra) a mangán(II)-hidroxid könnyű oxidálhatóságára alapozott Winkler-módszert tekinthetjük legmegbízhatóbbnak. Ennek lényege, hogy tömény oldatokat használva, magában a vizsgálandó vízben állítjuk elő a reagenst, mely igen gyorsan reagál az oldott oxigénnel:



és a keletkezett mangán(IV)-vegyület átsavanyítás után jodidionokkal egyenértékű jód képződése közben reagál:



Kémszerek:

tömény mangán(II)-kloridoldat (1 sr. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 2 sr. H_2O),
kálium-jodidos tömény nátronlúg (1 sr. NaOH + 2 sr. H_2O + 20% porított KI),
tömény sósav,
0,01 N nátrium-tioszulfát mérőoldat,
keményítő indikátoroldat.

Az eljárás leírása:

A speciális mintavevő berendezéssel (mely a mai napig beszerezhető a kereskedelemből) igen gondosan vett mintához óvatosan $1,00 \text{ cm}^3$ tömény MnCl_2 -oldatot és $1,00 \text{ cm}^3$ tömény nátronlúgot mérünk úgy, hogy ezek a nagy sűrűségű oldatok az edény alján helyezkedjenek el. (A reagensek pontos mérésére azért van szükség, hogy a kiszorított víz térfogatát figyelembe lehessen venni.) Óvatos összekeverés, majd negyedórás ülepités után $5\text{--}10 \text{ cm}^3$ tömény sósavval savanyítunk, az edényt dugójával buborékmentesen lezárjuk, és a rendszert az üveg forgatásával a

forgatásával a csapadék oldódásáig keverjük. Az elegyet ezután 300 cm^3 -es titrálólombikba öntjük, és jódtartalmát $0,01\text{ N}$ tioszulfát-oldattal meghatározzuk. (A mintavevő berendezést a már megtrált oldattal öblítjük át, és keményítő jelenlétében a mérést így fejezzük be.)

5. MŰSZERES MÓDSZEREK

Amint láttuk, az eddig ismertetett klasszikus kémiai módszerek 10^{-1} - 10^{-2} M, esetleg 10^{-3} M nagyságrendű koncentrációk esetén használhatóak. Ha ennél kisebb koncentrációk mérésére van szükség, érzékenyebb, műszeres módszereket kell alkalmazni.

A környezetvédelem szempontjából alapvetően fontos a bennünket körülvevő természet állapotának alapos felmérése, a bekövetkező változások folyamatos nyomonkövetése, az esetleges szennyeződések, szennyező források kimutatása és behatárolása. Mindezek a nagyon kis koncentrációk mérési lehetősége mellett rendkívül nagyszámú mérési eredményt követelnek a környezetvédelmi analitikától, amely az egyre növekvő feladatnak csak magasan automatizált, számítógép-vezérelt módszerekkel tud eleget tenni.

A szervetlen komponensek és szennyezők meghatározásában egyre inkább az atomspektroszkópiái, míg a szerves (biológiai) eredetű anyagok azonosításában és mennyiségük megítélésében a különböző kromatográfiai módszerek kerülnek előtérbe.

Olcsó, kis műszerekkel történő meghatározást tesznek lehetővé az *elektroanalitikai módszerek*. Ezeknél az anyagok elektrokémiai tulajdonságait használjuk ki: elektródpotenciál-változás (potenciometria) redoxireakciók (potenciometria, voltammetria) elektromos vezetés (konduktometria).

5.1. Elektrokémiai módszerek

5.1.1. Potenciometria

A potenciometriás méréseknél két elektród érintkezik a mérendő ionokat tartalmazó oldattal. A mérőelektródon (más néven: jelző vagy indikátor elektród) kialakuló potenciáljelet egy nagy bemeneti ellenállású millivolt-mérővel mérjük a viszonyító (más néven: referencia) elektródhoz képest. A mérőlánc:

referencia elektród | : sóhíd : mérendő oldat : | mérőelektród.

Megállapodás szerint a standard hidrogénelektrod potenciálját (Pt-lemez 101,3 kPa nyomású H_2 -gázzal és 1 M H^+ -aktivitású oldattal érintkezve) tekintjük 0-nak, és a többi elektród potenciálját (melyek táblázatokban szerepelnek) ehhez viszonyítjuk. Mivel a hidrogénelektrod megvalósítása a gyakorlatban sokszor nehézségbe ütközik, ezért helyette

ismert és állandó potenciálú (másodfajú) elektródot (kalomel, ezüst/ezüst-klorid) alkalmazunk viszonyító elektródnak.

Mérőelektródként a mérendő rendszertől függően különböző elektródokat használhatunk.

a.) Reverzibilis redoxirendszer vizsgálata esetén a mérőelektród inert anyagból (Pt, Au, C) készül. Az elektród potenciálját a *Nernst-Peters* egyenlet írja le:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

ahol R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet [egysége a kelvin (K), értéke: t ($^{\circ}C$) +273,16], n a folyamat elektronszám-változása, F a Faraday-féle állandó. Behelyettesítve az állandókat, áttérve tízes alapú logaritmusra, és azzal a közelítéssel élve, hogy híg oldatban az aktivitás helyett használhatjuk a koncentrációt (ha mind az oxidált, mind a redukált részecskefajta ionos formában van jelen az oldatban), 25 $^{\circ}C$ -on az alábbi összefüggést kapjuk:

$$E = E_0 + \frac{0,05915}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

b.) Elsőfajú elektród használata esetén az elektród saját ionjainak oldatába merül, így ekkor az előbbi egyenletben szereplő redukált formát az elektródfém anyaga jelenti, koncentrációja (aktivitása) beolvasztható az E_0 állandóba. Az elektród potenciálját csupán az oxidált formában jelenlevő ionok koncentrációja határozza meg, az egyenletet az alábbi formában írhatjuk fel:

$$E = E_0 + \frac{0,05915}{n} \lg [M^{n+}].$$

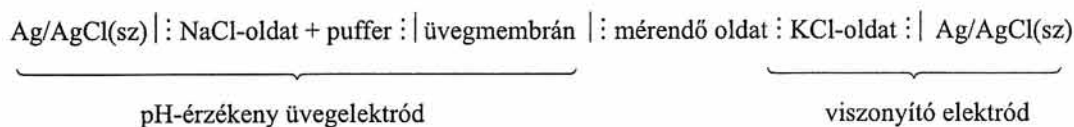
Az egyenlet érvényes pl. ezüst mérőelektród használata során az Ag^+ -ionok koncentráció-változásának nyomonkövetésére.

c.) Másodfajú elektród esetében az elektródfém saját rosszul oldódó sójával és annak telített oldatával érintkezik. A potenciál meghatározásában a fémion koncentrációja a döntő, ezt az oldhatósági szorzat alapján rosszul oldódó sója anionjának koncentrációja határozza meg. Ha ezt állandó értéken tartjuk, a másodfajú elektródok potenciája állandó, ezért alkalmasak viszonyító elektródnak.

d.) Az ionszelektív elektródok ioncsereegyensúly kialakulása alapján működnek, redoxi részfolyamat nem vesz részt a potenciáljel kialakulásában.

A leggyakrabban használt ionszelektív elektród az üvegelektrod, ami a leggyakoribb potenciometriás feladat, a pH-mérés eszköze. Ennek lényege egy üvegcsőre forrasztott, elektromosan vezető üvegből készült érzékelő rész (gömb), amelyen belül kloridionokat is tartalmazó pufferoldat és ezüst/ezüst-klorid elektród helyezkedik el. Vizes oldatban az

üvegfelület duzzad, és az ebben a rétegben az üveg Na^+ -ionjai és az oldatbeli H^+ -ionok közti ioncsere alakítja ki a H^+ -koncentrációtól függő potenciált. (A viszonyító elektróddal egybeépített mérőelektrodot kombinált üvegelektrodnak nevezzük, és az analitikai gyakorlatban főleg ezt alkalmazzuk.) A rendszer felépítése tehát:



25 °C-on mérve (a diffúziós potenciált elhanyagolva) azt kapjuk, hogy a mért potenciálkülönbség egyenesen arányos a hidrogénion-aktivitás negatív logaritmusával, a pH-val:

$$E = E'_0 - 0,059 \cdot \text{pH},$$

(ahol az E'_0 számos konstans összegeződéséből alakul ki, többek között benne van a referenciaelektrod potenciáljának a standard hidrogénelektrodétól való eltérése is).

A potenciálkülönbség meghatározására megfelelő elektronikus potenciométereket (*pH-mérőket*) használunk, amelyek a mérési eredményt közvetlenül pH-egységekben (is) mutatják. Ehhez azonban az is szükséges, hogy az üvegelektrodot (ill. az egész mérőrendszert) ismert pH jú pufferoldatokkal kalibráljuk.

Az itt leírt *potenciometriás* módszert nemcsak közvetlenül a pH meghatározására használhatjuk, hanem sav-bázis titrálás végpontjelzésére is. (Ebben az esetben kalibrációra nincs feltétlenül szükség.)

5.1.1.1. Direkt potenciometriás mérések: pH mérés kombinált üvegelektroddal

Közvetlen pH mérés esetén az illesztéshez meghatározott összetételű puffer-oldatokat használunk, melyek pH-ját pontosan ismertnek fogadjuk el. A mai pH-mérőkbe, így a laboratóriumban használatos Radelkis pH-mérőkbe is az illesztést beépítették, tehát nem kell kalibráló egyenest felvennünk.

Feladat: különböző természetes oldat (citromlé, Cola, tea, citromos tea, megecetesedett bor, ecetes uborka, csalamádé levének stb.) vagy mesterségesen készített oldatok pH-jának mérése.

Oldatok: két ismert pH-jú pufferoldat, az egyik pH-ja ~ 7 .

Készülék: Radelkis OP-211/1 (OP-211/2) típusú digitális pH-mérő.

Eljárás:

A készülék bekapcsolt állapotát a digitális kijelzőn megjelenő szám mutatja. A STDBY/MEAS nyomógomb *benyomott*, STDBY állapotában (ekkor a készülék elektromosan arretálva van) hagyjuk a műszert kb. 20 percig bemelegedni.

A megfelelően előkészített pH-érzékeny kombinált üvegelektrod csatlakozó vezetékét kössük a műszer *G* bemenetére. Készítsünk elő két főzőpohárban olyan ismert pH-jú pufferoldatokat, amelyek pH értékei a minta várható pH-ját közrefogják. Az első pufferoldat pH = 4,8-8,4 tartományba essék.

Merítsük a kombinált üvegelektrodot az *első* pufferoldatba, ügyelve arra, hogy a folyadék az elektródba épített apró fehér kerámiatestet (a viszonyító elektród zárófrittje) teljesen elfedje. A TEMP forgatógombot állítsuk az illesztő pufferoldat hőmérsékletének megfelelő értékre. (Az illesztésre használt pufferoldatok és a minták hőmérsékletének $\pm 2^\circ\text{C}$ -on belül azonosnak kell lennie.)

Nyomjuk be a pH üzemmódválasztó gombot. A készülék STDBY állásában a SET STD1 forgatógomb segítségével állítsuk be a digitális kijelzőn az első pufferoldat pH-jának megfelelő számértéket. Ezután ismételt lenyomással oldjuk a STDBY/MEAS nyomógombot, várjuk meg a kijelzett érték stabilizálódását, és ha eltér az első pufferoldat beállított pH-jától, a STD1 forgatógombbal korrigáljuk a beállítást. Nyomjuk be ismét a STDBY/MEAS nyomógombot STDBY állásba. Ellenőrizzük, hogy a kijelzőn mutatott érték egyezik-e az imént beállítottal. Amennyiben az utolsó számjegyben 1-nél nagyobb eltérést tapasztalunk, ismételjük meg a beállítást.

Vegyük ki a kombinált üvegelektrodot a pufferoldatból, öblítsük le alaposan desztillált vízzel és itassuk le puha szűrőpapírral. Merítsük az elektródot a *második* illesztő pufferoldatba. Oldjuk ki ismételt benyomással a STDBY/MEAS nyomógombot. A STD2 forgatógomb segítségével állítsuk be a digitális kijelzőn a második illesztő pufferoldat pH-jának megfelelő számértéket. A beállítást az elektród pufferoldatba merítését követően 1-1,5 perc múlva végezzük csak el. Ezt követően arretáljuk a készüléket. (A kijelzőn ekkor az első pufferoldat pH-értéke jelenik meg.) A STDBY/MEAS nyomógomb újbóli lenyomása után ellenőrizzük a második pufferoldattal való illesztést. Szükség esetén a STD2 forgatógombbal korrigáljunk, majd kapcsoljuk a készüléket STDBY állásba. Ezzel a pH-méréshez szükséges illesztést befejeztük. Vegyük ki a kombinált üvegelektrodot az illesztő pufferoldatból, mossuk le desztillált vízzel és puha szűrőpapírral töröljük szárazra.

Az illesztési műveleteket minden bekapcsoláskor, de legalább naponként el kell végezni. Precíz mérésnél az első pufferoldattal történő illesztést legalább óránként ismételjük meg.

Az illesztési műveletek végrehajtása után merítsük a desztillált vízzel lemosott és szűrőpapírral szárazra törölt elektródot a mérendő oldatba. A STDBY/MEAS nyomógombot oldjuk MEAS állásba. Várjuk meg, amíg a kijelzőn a megjelenő érték állandósul (kb. 30-60 mp), és csak ezután jegyezzük azt fel. A mérés végeztével nyomjuk be a STDBY/MEAS nyomógombot, az elektródot emeljük ki a mért oldatból, öblítsük le alaposan desztillált vízzel és szárítsuk meg szűrőpapírral.

Figyelmeztetés: amikor az elektródok között nincs csatlakozás (kiemeljük az elektródokat az oldatból) a mérőálláskapcsolót mindig kapcsoljuk STDBY állásba!

Megadandó: a hitelesítés rövid leírása, a hitelesítésre használt pufferoldatok pH-ja, és a mért pH-értékek.

Megjegyzések:

1. Elvégezhetjük a feladatot külön üveg- és megfelelő referenciaelektród (kalomel vagy Ag/AgCl) használatával is. Ilyenkor az üvegelektródot csatlakoztatjuk a G ("glass" vagy más készülékeken S "sensor"), a viszonyító elektródot pedig az R jelű bemenethez.
2. Rendszeres használat során a mérések közt eltelt időre az üvegelektród érzékelő gömbjét tartjuk desztillált vízbe merítve.

*

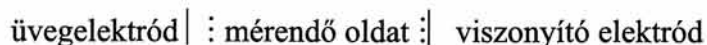
Lényegében ugyanígy mérhetjük megfelelő elsőfajú vagy ionszelektív elektródok alkalmazásával egyéb ionok koncentrációját is. Ilyenkor – hacsak a mérőműszer az X ionnak megfelelő pX kijelzéssel nem rendelkezik – általában közvetlenül a mért elektromotoros erőt (mV-ban) olvassuk le, és a vizsgált oldat koncentrációját több pontosan ismert koncentrációjú oldat méréséből fölvevett kalibrációs görbe (egyenes) segítségével állapítjuk meg.

Az ionszelektív elektródok E_0 értéke (az üvegelektródokéhoz hasonlóan) darabonként különböző lehet, a használat során pedig még a meredeksége is változhat (még inkább, mint az üvegelektródoknál), ezért különösen fontos a kalibráció rendszeres ellenőrzése.

A direkt potenciometria előnye, hogy könnyen automatizálható, és így sorozatelemzésekre különösen alkalmas, valamint hogy a logaritmikus összefüggés (Nernst-egyenlet) miatt széles koncentrációtartományban ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-1} M) használható. Hátránya viszont – ugyanebből adódóan – a viszonylag kisebb pontosság. (1 mV eltérés egyértékű ion esetén 4%, kétértékű ion esetében 8% hibát okoz!)

5.1.1.2. Sósav meghatározása potenciometriás végpontjelzéssel

Ahogy az előbbiekből láttuk, az



(rendszerint kombinált elektrod formájában alkalmazott) mérőlánc potenciálja (elektromotoros ereje) a pH-tól függ. A megfelelő elektronikus potenciométerek (*pH-mérők*) segítségével mV-ban mért értékek grafikus ábrázolása a mérőoldatfogyás függvényében ugyanazt a képet mutatja, mintha az 1.2.6. fejezetben kiszámított titrálási görbét ábrázolnánk. A végpont környékén bekövetkező nagy változás (és az egyenértékpontra jellemző inflexiós pont) alapján a *potenciometriás* módszer kiválóan alkalmazható sav-bázis titrálások végpontjának megállapítására.

Az eljárás leírása:

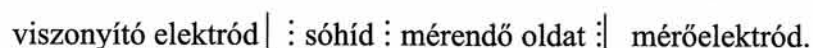
A vizsgálandó oldatból törzsoldatot készítünk, majd 10,0 (vagy 20,0) cm³-es részletét 150 cm³-es főzőpohárba mérjük. Annyi desztillált vizet adunk hozzá, hogy az oldat az elektródo(ka)t megfelelően elfedje. Állandó keverés közben titráljuk 0,1 N nátronlúggal, és minden mérőoldatrészlet hozzáadása után – megvárva a kijelzett érték stabilizálódását – mérjük a rendszer elektromotoros erejét (ill. pH-ját). Kezdetben nagyobb (1-2 cm³) mérőoldatrészleteket adagolunk, a végpont közelében (amikor az egyes mérőoldatrészlet hozzáadása után nagy változásokat észlelünk a műszeren) kisebbeket, esetleg csak cseppeket. (Célszerű az első titrálást tájékozódónak tekinteni, és az ott észlelt nagyobb változás alapján megválasztani a második, pontosabb mérésben megválasztani a mérőoldat-adagolást.)

A leolvasott és feljegyzett adatokat a mérőoldat térfogatának függvényében ábrázoljuk. A végpontnak megfelelő fogyást a görbe legmeredekebb szakasza, az inflexiós pont adja, amit grafikusán vagy numerikus differenciálással állapíthatunk meg. (Az újabb, automatizált titráló potenciometriás berendezések beépített kiértékelő programmal is rendelkeznek.)

A további kiértékelés teljesen azonos a szokottal.

5.1.1.3. KI és KCl egymás melletti meghatározása argentometriásan, potenciometriás végpontjelzéssel

Argentometriás titrálás potenciometriás végpontjelzése esetén a potenciometriára jellemző mérőlánc:



csupán annyit változik az előzőekhez képest, hogy mérőelektrodként *fémezüst* (vagy valamilyen ezüst-koncentrációra érzékeny *ionszelektív*) elektródot kell használni, a viszonyító elektródok a szokásosak. (Problémát csak az jelenthet, hogy a viszonyító elektród(ok) jelentős mennyiségű kloridiont tartalmaznak, az viszont – az oldatba diffundálva – ezüst-nitrát mérőoldat-túlfogyást okozna. Hogy ezt elkerüljük, a mérendő oldathoz ún. kettős sóhidas kapcsolatot kell létesíteni, melynek a fém/fém-klorid elektróddal érintkező része az előírt kálium-klorid-koncentrációt tartalmazza, míg az ehhez – és a mérendő oldathoz – csatlakozó második tag azonos koncentrációjú közömbös só, pl. kálium-nitrátot tartalmaz.)

Az ezüstelektrod potenciálja a Nernst-egyenlet szerint:

$$E = E_0 + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+].$$

Halogenidek (X^-) jelenlétében azonban $K_s = [\text{Ag}^+][\text{X}^-]$, ebből

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{X}^-]}, \quad \text{így} \quad E = E_0 + 0,059 \cdot \lg \frac{K_s}{[\text{X}^-]} = E'_0 - 0,059 \cdot \lg[\text{X}^-].$$

Halogenidionok elegyéből ezüstionok hatására először a legkevésbé oldható ezüstcsapadék válik le: a leválási sorrendet az eltérő oldhatósági szorzatok szabják meg. Egy-egy halogenid leválásának végpontját vizuálisan nem, potenciometriásan azonban – ha elég nagy az oldhatósági szorzatok különbsége, elkülönülő lépcsők formájában – jól lehet követni.

Elektródok:

ezüst- vagy ezüstionszelektív mérőelektrod,
kalomel vagy Ag/AgCl viszonyító elektród.

Mérőoldat: 0,05 N (esetleg 0,02 N) AgNO_3 .

Az eljárás leírása:

Halogenidionok potenciometriás mérése során a referenciaelektrodot közömbös só (KNO_3) tartalmazó sóhíd közvetítésével kell a mérendő oldathoz csatlakoztatni (ún. kettős sóhidas viszonyító elektród), hogy az elektródtérből kiszivárgó KCl ne hamisítsa meg a mérést. Ha ilyen nem áll rendelkezésre, a mérés előtt a viszonyító elektródot desztillált vízben áztatjuk (a vizet kb. 10 percig mágneses keverővel kevertetjük, amit vízcseré után néhányszor megismételünk).

A vizsgálandó oldat analitikai pontossággal mért részletét 250 cm³-es főzőpohárba pipettázzuk, térfogatát desztillált vízzel 100 cm³-re kiegészítjük és 1 g KNO_3 -ot adunk hozzá (a leváló AgI-csapadék tömörítése érdekében). A potenciometriás mérőrendszer összeállítása után a mérő- és a viszonyító elektródot az oldatba merítjük.

Az elegyet 0,05 N AgNO_3 mérőoldattal állandó keverés közben titráljuk. Kezdetben nagyobb mérőoldat-részleteket adagolunk (~ 0,5 cm³), majd az első végpont közelében (nagy potenciálváltozásokat észlelünk a műszeren) egyre kisebbeket (~ 0,05-0,10 cm³). Az első végpont elérése (jodidionok meghatározása) után hasonlóan folytatjuk a mérést.

A feljegyzett potenciálértékeket a mérőoldatfogyás függvényében ábrázolva a meredek szakaszok inflexiós pontja adja az ekvivalenciapont(ok)hoz tartozó pontos fogyásokat.

5.1.2. Konduktometria alkalmazása

A konduktometria az oldatok elektromos vezetőképességének mérésén alapszik. A vezetőképesség az ellenállás reciproka értéke, egysége 1 siemens (S, ohm^{-1}). A mérőcella egymástól rögzített távolságra elhelyezett, állandó felületű platinagyűrűket tartalmazó ún. harangelektród, amelyet a megfelelő mérőműszerhez csatlakoztatva – a méréshatár-kapcsoló megfelelő beállításával – néhány μS - S tartományban tudjuk a vezetőképességet leolvasni.

Az oldatok vezetőképessége a bennük levő töltéshordozók (ionok) koncentrációjától, töltésétől és mozgékonyaságától függ, így a vezetőképességmérés önállóan alkalmazva alkalmas pl. a desztillált víz ionmentességének ellenőrzésére, vagy oldatok (pl. áramló vizek) össziontartalmának tájékoztató követésére.

Titrlások egyenértékpontjának megállapítására a *konduktometriát* csak akkor használhatjuk, ha az oldat vezetőképessége titrlás során jelentősen változik, ez pedig a térfogatoss módszerek többségében nem történik meg. Kivételt jelentenek a sav-bázis titrlások, mert pl. egy erős sav mérése során az egyenértékpont körül törést észlelünk, mivel a hidrogén (és részben a hidroxid) ionok moláris vezetőképessége (mozgékonyasága) az egyéb ionokét lényegesen meghaladja.

5.1.2.1. Sósav meghatározása konduktometriás végpontjelzéssel

A konduktometriás titrlás során az oldat vezetőképességének változását követjük. Erős savak titrlásának első szakaszában a legnagyobb moláris vezetőképességgel rendelkező hidrogénionok koncentrációja (és így a mért vezetőképesség is) folyamatosan csökken. A vezetőképesség az ekvivalenciapontban a legkisebb, majd ezután – az ugyancsak nagy moláris vezetőképességgel rendelkező hidroxidionok koncentrációjának növekedése révén – ismét nőni kezd.

Mérőelektród: vezetőképességi elektród (harangelektród).

Az eljárás leírása:

A vizsgálandó oldatból törzsoldatot készítünk, a törzsoldatból analitikai pontossággal 10,00 (vagy 20,00) cm^3 -t mérünk be a konduktometriás cellába, majd annyi desztillált vizet adunk hozzá, hogy az oldat a harangelektród mindhárom platinagyűrűjét ellepje. Megindítjuk a keverést (mágneses keverőt használva), és a műszert az oldat vezetőképességének megfelelő tartományba ("range") kapcsoljuk. A 0,1 N NaOH mérőoldatot keverés közben 1 cm^3 -enként

adagoljuk, és a mért vezetőképességet minden oldatrészlet hozzáadása után feljegyezzük. A végpont után az addig csökkenő vezetőképesség növekedni kezd, ezen a szakaszon még legalább 4-5 pontot kell mérni. A mért értékeket a fogyás függvényében ábrázoljuk.

Ha a kezdeti, valamint a végső szakasz pontjaira egy-egy egyenest illesztünk, a metszéspont az egyenértékpontot jelzi. Ebből a szokásos módon számolhatjuk az eredményt.

A megtitrált oldatban oldjunk 1 g nátrium-kloridot, és figyeljük meg a sókoncentráció növelése hatására bekövetkező vezetőképesség-változást!

5.1.3. Voltammetriás módszerek

A voltammetriás módszerek alapja, hogy az elektrokémiaileg oxidálható vagy redukálható vizsgálandó anyag oldatába egy nem polarizálódó viszonyító elektródot és egy polarizálódó elektródot (indikátor- vagy munkaelektrod) merítünk, és az elektródparra kapcsolt feszültség változtatásával, annak függvényében az áramerősséget mérjük.

Ameddig a munkaelektrodon nincs elektródreakció, az fölveszi a rákapcsolt feszültségnek megfelelő potenciált, és a rendszeren gyakorlatilag nem folyik áram. Ha az elektródpotenciál eléri valamelyik oldott anyag leválási potenciálját, megindul az elektrolízis, és ennek megfelelő áramerősséget mérünk.

A klasszikus *polarográfiában* a munkaelektrod folytonosan megújuló felületű (rendszerint csepegő higany) elektród, a viszonyító elektród pedig nagy felületű, nyugvó higanytócsa. Ebben az esetben egyetlen redukálódó anyag jelenlétében az elektrolízis megindulása után az áramerősség egy darabig növekszik, majd állandósul. Ha az oldatban más elektrokémiaileg aktív anyag is van, ennek megfelelően újabb lépcső jelentkezik az áramerősség – feszültség görbén. Az emelkedő szakaszok félmagasságához tartozó potenciálérték (féllépcső-potenciál) a redukálódó (vagy oxidálódó) anyag minőségétől függ, arra jellemző. Ha biztosítjuk, hogy az anyagutánpótlás az elektród felületére csak diffúzió útján történjen (az oldat nem keveredhet, az elektromos tér okozta ionvándorlást pedig nagy koncentrációjú közömbös elektrolit hozzáadásával kiküszöböljük), a lépcső magassága (diffúziós határáram) a reagáló anyag koncentrációjával arányos, így megfelelő, ismert koncentrációjú oldatokkal azonos körülmények között végzett kalibráció alapján mennyiségi meghatározást tesz lehetővé.

Polarográfiásan mérhető a legtöbb fémion, így pl. Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} stb., és számos szerves vegyület (aldehidek, ketonok, kinonok, nitrovegyületek). A mérhető koncentrációtartomány: 10^{-1} - 10^{-5} M.

A polarográfia és minden más voltammetriás módszer alkalmazásának feltétele, hogy az oldatokat gondosan oxigénmentesíteni kell, mert az oldott O₂ két lépcsőben (–0,3 és –1,1 V-nál) szintén redukálódik, így a mérést zavarja.

A *differenciál impulzus polarográfiában* a munkaelektrod időben lineárisan növekvő potenciálját szakaszosan egy adott értékkel megnöveljük, és az így létrejövő “feszültséglépcsők” tetejéhez és aljához tartozó áramerősség különbségét mérjük. Ennél a módszernél a szokásos polarográfiás lépcsők helyett csúcsokat kapunk, ami több komponens egyidejű jelenlétében jobb szétválást és nagyobb érzékenységet biztosít. Az elérhető kimutatási határ 10^{–8} M.

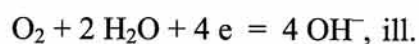
További érzékenységnövelést tesz lehetővé az *anódos stripping* (vagy *inverz*) *voltammetria*. Munkaelektrodként állandó felületű függő higanycsepp-, vagy higanyfilm-elektrodot alkalmazunk. Az analízis két szakaszból áll:

1.) Az oldat reprodukálható keverése mellett a munkaelektrodon – pontosan betartott leválasztási idő alatt – a leválási potenciálnál negatívabb potenciálon redukáljuk a mérni kívánt fémiont, ezzel az elektrod felületén fémamalgám formájában dúsítjuk.

2.) A dúsítási potenciálról indulva (leggyakrabban differenciál impulzus polarográfiás módszert használva) folyamatosan csökkentjük a munkaelektrod negatív potenciálját. A megfelelő potenciál elérésekor a higanycseppben oldott fém oxidálódni kezd, és az ehhez tartozó áramerősség lényegesen nagyobb, mint amit az eredeti oldatnál lehetett volna felvenni. Az alsó kimutatási határ 10^{–9} - 10^{–10} M is lehet, ezt gyakorlatilag az edényzet, az alkalmazott vegyszerek tisztasága szabja meg.

Fontos, hogy a kalibráló pontok felvétele azonos alapelektrolitban, pontosan azonos keverési sebesség és elektrolízisidő alkalmazásával történjen.

Közvetlen amperometriás mérésen alapul az oldott oxigén meghatározására szolgáló elektrokémiai cellák működése. A mérőcella megfelelő alapelektrolitban ólom anódot és ezüst katódot, vagy Ag/AgCl referenciaelektrodot és platina katódot tartalmaz. A katódteret a mérendő oldattól O₂-áteresztő membrán választja el. Ha a cellára az oxigén redukciós potenciáljának megfelelő feszültséget kapcsolunk, a katódon a membránon átdiffundált O₂ redukálódik:



és az ennek megfelelően áthaladó áram erőssége az oldott oxigén koncentrációjával arányos. Természetesen itt is kalibráció szükséges, amihez a gyakorlatban rendszerint az adott körülmények között O₂-vel telített (100 %), illetve oxigénmentesített (0 %) vizet vesznek alapul.

5.2. Az anyag és az elektromágneses sugárzások kölcsönhatásain alapuló (optikai) módszerek

Az elektromágneses sugárzások analitikai szempontból legfontosabb tartományait és az anyaggal való kölcsönhatásukat az 5.2. táblázat foglalja össze.

5.2. táblázat.

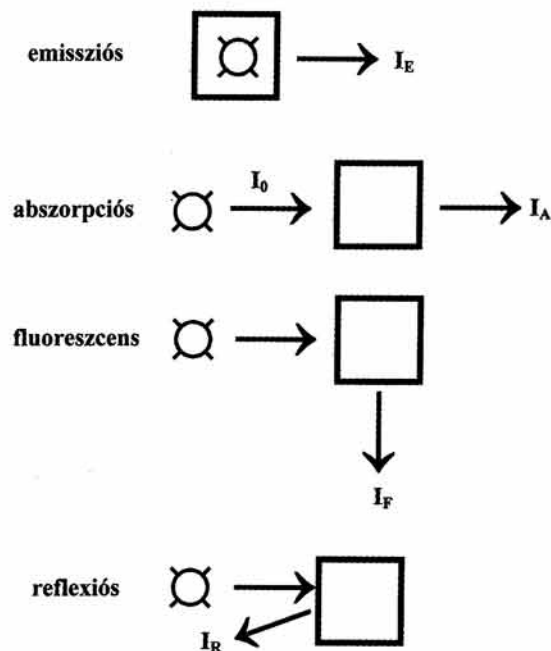
| A sugárzás fajtája | Hullámhossz (levegőben, nm) | Energia, J/mol | A sugárzás által létrehozott változás |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| röntgen | 10^{-2} -10 | 10^{10} - 10^7 | belső elektronátmenetek |
| ultraibolya | 100-380 | 10^6 - 10^5 | külső elektronátmenetek (+ rezgési és forgási átmenetek) |
| látható | 380-800 | $3 \cdot 10^5$ - $1,5 \cdot 10^5$ | külső elektronátmenetek (+ rezgési és forgási átmenetek) |
| infravörös | 1000 - $3 \cdot 10^4$ | 10^5 - $4 \cdot 10^3$ | rezgési – forgási átmenetek |

Az anyag és az elektromágneses sugárzás közötti kölcsönhatás energiáját és egyben kvantáltságát a Planck-féle összefüggés adja meg:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda},$$

ahol h a Planck-féle állandó, ν a fény rezgésszáma, c a sebessége és λ a hullámhossza. (Látható, hogy a sugárzás energiája fordítva arányos a hullámhosszal.) A kölcsönhatás (abszorpció: fényelnyelés, vagy emisszió: fénykibocsátás) eredménye megfelelő műszerekkel észlelhető, és *spektrum* (a hullámhossz függvényében észlelt intenzitások) formájában ábrázolható. A vizsgált minta állapota (és a módszer nyújtotta információ) szerint megkülönböztetünk *atom- és molekulaszpektroszkópiái* módszereket. Az atomspektroszkópiában mindig vonalas, míg a molekulaszpektroszkópiában mindig sávós spektrumot kapunk.

Az optikai módszereket csoportosíthatjuk a hullámhossz- ill. energiatartomány szerint, a mérési elv szerint stb. Igen vázlatosan mutatja be a következő, 5.2. ábra a különböző megoldási lehetőségeket.



5.2. ábra. Az optikai módszerek megoldási lehetőségei.

(Jelmagyarázat, \odot : fényforrás, \square : minta)

Az *abszorpciós* módszerek során a mintára a vizsgálandó anyag energiaszint-különbségeinek megfelelő sugárzást bocsátunk, és a minta után elhelyezett detektorral a sugárzás elnyelődését mérjük. Az *emisszió* eléréséhez a mintát külső energia segítségével (pl. termikusan) gerjesztik, és a gerjesztett állapotból az alapállapotba való visszatérés során kibocsátott sugárzást mérik. (A kibocsátott sugárzás energiája, azaz hullámhossza megegyezik azzal, ami az anyag elektronjait gerjeszteni, tehát amit az anyag elnyelni képes.) *Fluoreszcenciáról* akkor beszélünk, ha a gerjesztésre használt sugárzás elnyelése után a gerjesztett elektronok először sugárzás nélküli átmenettel egy közbülső energiaszintre kerülnek, és e szintről térnek vissza az alapállapotba. A kibocsátott sugárzás az elnyeltnél kisebb energiájú (azaz hullámhossza nagyobb). A fluoreszcens sugárzás intenzitását a primer sugárzás irányára merőleges irányban mérjük.

A továbbiakban az energiatartomány szerinti csoportosítást vesszük a tárgyalás alapjául.

5.2.1. A röntgensugárzás analitikai alkalmazása

A röntgensugárzást analitikai célra leginkább *röntgenfluoreszcencia* formájában hasznosítjuk. Megfelelően nagy energiájú (primer) röntgensugárzás a minta valamelyik belső elektronhéjáról elektront lök ki. Ennek a helyére egy külső héjról lép be elektron, az energiaszintek különbségének megfelelő energiájú szekunder röntgensugárzás kibocsátása közben. A sugárzás energiája a kibocsátó atomfajta minőségére jellemző, intenzitása pedig a mintabeli koncentrációjával arányos.

Ha a fluoreszcens sugárzást energia (hullámhossz) szerint felbontva detektáljuk, a kapott spektrumban a mintában jelenlevő atomoknak különböző vonalak felelnek meg, így egyetlen felvételtől sokféle (11-nél nagyobb redszámú) elem minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása válik lehetővé (szimultán multielemes módszer).

Mivel a gerjesztés és az energiakisugárzás a belső elektronhéjakat érinti, kevésbé érzékeny a kémiai kötémódra, a röntgenfluoreszcencia tipikusan elemanalitikai módszer. A kémiai környezet (*mátrix*) kisebb befolyásának a hatását úgy lehet kiköszöbölni, hogy a kalibrálásra lehetőleg a mintához hasonló jellegű és kémiai háttérösszetételű standardokat használunk. A módszer elsősorban szilárd minták (kőzet, talaj, üledék, kerámiák) roncsolásmentes vizsgálatára alkalmas.

Újabb változat az ún. *totálreflexiós röntgenfluoreszcenciás spektrometria*. Ebben a polírozott felületű mintára a teljes visszaverődés határszögének megfelelő irányban bocsátják a primer sugárzást, ami így gyakorlatilag teljesen visszaverődve csak egy nagyon vékony felületi rétegben hozza létre a fluoreszcenciát. Ennek előnye, hogy gyakorlatilag nincs szórt sugárzás, sokkal kevésbé érzékeny a mátrixra, és oldatok vizsgálatára is alkalmas. (Ekkor a vizsgálandó oldatból vagy szuszpenzióból megfelelő hordozó felületére néhány μm -es egyenletes réteget visznek fel, és beszárítják. 5-10 μL oldatból $1 - 10^{-3}$ ng anyag mérhető.)

A röntgensugárzás alkalmazásának másik területe a *röntgendiffrakció*, mely a sugárzás kristályrácsokon való visszaverődését vagy elhajlását és interferenciáját használja ki. Ebből következően kifejezetten kristályos anyagok vizsgálatára alkalmas, és a – kémiai vegyületformával összefüggő – kristályszerkezetről ad információt. A *diffraktogramok* kiértékelése azonban meglehetősen bonyolult, még ismert anyagokról készült felvételekkel való összehasonlítás alapján is nagy szakértelmet, tapasztalatot igényel. Alkalmazási lehetőségei közé tartozik például a kémiailag kevésbé különböző összetételű, de eltérő szerkezetű agyagásványok megkülönböztetése, vagy kristályos zárványok felismerése amorf üledékekben.

A röntgensugárzást alkalmazó módszerek mind meglehetősen költséges berendezést igényelnek, amelyekkel csak néhány nagyobb laboratórium rendelkezik, így nem tekinthetők rutinanalitikai eljárásoknak.

5.2.2. Az ultraibolya–látható tartomány alkalmazási lehetőségei

Az ultraibolya és látható sugárzás mind atomspektroszkópiai, mind molekuláspektroszkópiai eljárások alapjául szolgálhat.

Az *atomspektroszkópiai* módszerekben első lépésként az anyagot megfelelő módon gőzhalmazállapotba viszik, és (egyidejűleg) atomjaira bontják. Az atomgőz vagy már az atomizálódással egyidejűleg gerjesztődik, vagy azt követően nagyobb energiával hozzák gerjesztett állapotba, és vagy a gerjesztés során elnyelt energiát mérik (atomabszorpció), vagy az alapállapotba való visszatéréskor kibocsátott fényt (optikai emissziós spektroszkópia). Az izolált atomok diszkrét energiaszintjei közti átmenetektől adódóan a kibocsátott sugárzás spektruma éles vonalakkal áll, így sok elem egyidejű azonosítására és mérésére ad lehetőséget.

5.2.2.1. Lángfotometria

A látható sugárzás analitikai alkalmazásának legegyszerűbb módja a lángfestés kvalitatív vizsgálata (l. 3.2. fejezet). Ennek kvantitatív változata a *lángfotometria*, amelynek során megfelelő, szabályozott hőmérsékletű lángba szabályozott porlasztással juttatjuk be a mintaoldatot, és a létrejövő gerjesztett atomgőz által kibocsátott fény intenzitását mérjük. (A láng zavaró saját sugárzását megfelelő szűrők alkalmazásával küszöböljük ki.) A módszer elsősorban az alkáli- és alkáliföldfém-ionok meghatározására alkalmas, kb. 10^{-4} M kimutatási határig. Az atomizálás és a gerjesztés határfoka, így az érzékenység jelentősen függhet az elleniontól és a jelenlevő egyéb komponensektől (mátrixhatás), ezért a kalibrálásra vagy a mintához hasonló összetételű oldatokat kell használni, vagy az ún. *standard addíciós módszert* alkalmazni. Ennek lényege, hogy a mintaoldattal elvégzett mérés után ugyanahhoz adjuk hozzá a vizsgálandó komponenst ismert mennyiségben, és újra megmérjük. A két mérés együttes kiértékeléséből megkaphatjuk az ismeretlen koncentrációt és az adott körülmények közötti érzékenységet is. (Ezt az eljárást más módszereknél is alkalmazzák, minden olyan esetben, ahol jelentős és ismeretlen mátrixhatással kell számolni.)

5.2.2.2. Optikai emissziós spektroszkópia (OES)

Az elemek szélesebb körének vizsgálatához nagyobb energiájú gerjesztésre van szükség. Ennek eszköze lehet az *elektromos ív vagy szikra*, amelyhez az egyik (vagy mindkét) elektród maga a vizsgálandó fém (ötvözet), esetleg megfelelően kiképzett grafit elektród üregében helyezik el a pormintát.

Újabban egyre inkább az *induktív csatolású plazma (ICP)* sugárforrás válik uralkodóvá, amely oldatok vizsgálatára alkalmas. Ennek lényege, hogy áramló argon gázban rádiófrekvenciás elektromágneses tér hozza létre a plazmát (az argon ionizálódik), ebbe ugyancsak argon gázárammal viszik be a mintát, amely 6500-8000 K hőmérsékleten atomjaira bomlik, részben ionizálódik és gerjesztődik.

A kibocsátott sugárzás felbontására régebben kvarcprizmát használtak, manapság kizárólag a jobb és egyenletes felbontást biztosító optikai rácsokat alkalmazzák.

A felbontott spektrum detektálása történhet fényképezőlemezre való lefényképezéssel (ez különösen a kvalitatív összetétel megállapítására egyszerű megoldás megfelelő színeképtáblákkal való összehasonlítás alapján, míg a kvantitatív kiértékelést az egyes színeképvonalak feketedésének a mérése adja), illetve a mérendő elemre jellemző hullámhosszakot kiválasztva a sugárzás intenzitásának közvetlen mérésével (fotoelektron-sokszorozók, fotodiódák segítségével).

Az ICP-OES módszerrel csaknem minden fémes és sok nemfémes elem (a nemesgázok, halogének, oxigén, nitrogén, szén, hidrogén kivételével) mérhető, a kimutatási határ 1-100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Egyetlen hátránya, hogy a készülék maga is és működtetése is – a nagy mennyiségű argon felhasználása miatt – meglehetősen költséges.

Az induktív csatolású plazmát tömegspektrométerhez kapcsolva (*ICP-MS*) további lehetőségek nyílnak elemek (izotópok) azonosítására.

5.2.2.3. Atomabszorpciós spektroszkópia (AAS)

Atomos állapotban az anyagok fényabszorpciója ugyanolyan – vonalas színképnek megfelelő – szűk hullámhossztartományban következnek be, mint amelyet az elem a gerjesztés során kibocsát. Így ha az atomgőzt a vizsgálni kívánt elem jellemző spektrumvonalának megfelelő monokromatikus fényvel világítják meg, az elnyelődés mértéke arányos az adott atomfajta koncentrációjával.

Az atomizálás történhet *lángban* (a lángfotometriához hasonlóan) vagy elektromosan fűtött grafitkémencében (*grafitkemencés* módszer). A grafitkemence előnye, hogy kisebb mintamennyiség szükséges, és kisebb kimutatási határ érhető el, mint a lángos módszernél, ahol a láng fenntartásához és a porlasztáshoz használt gáz a mintát hígítja. Arzén, szelén és antimon meghatározásának az érzékenységet fokozni lehet, ha nem a szokásos oldatporlasztással, hanem előzetesen előállított hidridjük (3.5.2.7.) formájában juttatjuk a lángba.

Fontos, hogy a megvilágító fény megfelelően monokromatikus legyen, mert az abszorpció koncentráció-arányossága (*Lambert-Beer törvény*, l. 5.2.2.4.) csak ekkor érvényes. Ezt ún. vájtkatódlámpák biztosítják, amelyek katódja a vizsgálandó fémből készül, és a kisülési cső gázterébe porlasztódva az adott fémre jellemző sugárzást bocsátja ki. Ebből következik, hogy minden elemhez külön lámpa szükséges.

Az atomabszorpciós módszerrel a legtöbb fém és néhány félfém is mérhető, az érzékenység és a kimutatási határ azonban elemenként nagyon különböző lehet. Néhány példát a 5.2.2.3. táblázat mutat be.

*

Az atomspektroszkópiai módszerek ugyanabból a mintából sok elem egyidejű vagy egymást követő, érzékeny meghatározását teszik lehetővé, de nem adnak felvilágosítást azok kémiai megjelölési formájáról. Legfeljebb a mintaelőkészítés során (pl. az oldatbavitel módja, a szükséges reagensek alapján) nyerhetünk némi tájékoztatást. Ha azonban lényeges a valódi előfordulási formák ismerete (speciáció), akkor az erre inkább jellemző *molekulaspektroszkópiai* módszereket kell alkalmazni, amelyek szintén alkalmasak lehetnek – ha kevésbé érzékenyen is – közvetlen mennyiségi meghatározásokra. Ezek egyike a rutinmódszerként alkalmazható (ugyancsak az ultraibolya-látható tartományban működő *abszorpciós spektrofotometria*, melyet kissé részletesebben a következő (5.2.3.) fejezetben ismertetünk.

5.2.2.3. táblázat. Néhány elem AAS jellemzése

| elem | hullámhossz (nm) | kimutatási határ | |
|------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| | | lángos ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) | grafitkemencés (ng) |
| Ag | 328,1 | 0,9 | 0,0005 |
| Al | 309,3 | 300 | 0,001 |
| As | 193,7 | 100 | 0,02 |
| Ca | 422,7 | 1 | 0,005 |
| Cd | 228,8 | 0,5 | 0,0003 |
| Cr | 357,9 | 2 | 0,001 |
| Fe | 248,3 | 3 | 0,002 |
| Hg | 253,6 | 200 | 2 |
| K | 766,5 | 2 | 0,002 |
| Mg | 285,2 | 0,01 | 0,0004 |
| Na | 589,0 | 0,2 | <0,05 |
| Pb | 283,3 | 10 | 0,005 |
| Zn | 213,9 | 0,8 | 0,0001 |

5.2.3. Abszorpciós spektrofotometria

Az *ultraibolya-látható* tartományban ($\lambda = 200\text{-}800\text{ nm}$) az elektromágneses sugárzás (a “fény”) a molekula legkülső (“kötő” vagy “vegyérték”) elektronjaival lép kölcsönhatásba. A fény abszorpciója miatt, a gerjesztés hatására egy alacsonyabb energiaállapotú molekulapályáról az elektron egy magasabb energiaállapotú szintre kerül (pl. $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$).

A molekulaszpektrum az atomspektrummal (l. 5.2.2. fejezet) szemben nem vonalas, hanem sávós, mert az atomoknak (különbön az infravörös spektrumban megjelenő) molekulán belüli mozgása, és a molekula egészének (a mikrohullámú spektrumot kiváltó) mozgása szuperponálódik a külső (kötő) elektronok alap- és gerjesztett állapotai közötti energiaátmenetekre.

A fényelnyelés mértékét a hullámhossz (λ) függvényében mérve és ábrázolva az illető anyag *spektrumát* kapjuk [konstans koncentráció (c) és rétegvastagság (l), valamint hőmérséklet mellett]. Minthogy a fényelnyelés az adott vegyület elektroneloszlásától függ, a hullámhossz függvényében észlelhető maximumok (és minimumok) a vizsgált anyag szerkezetére (és esetleg szennyezettségére) utalhatnak, tehát minőségi következtetések levonását teszik lehetővé.

A *fényabszorpció* kvantitatív analitikai felhasználására az ad lehetőséget, hogy egy adott hullámhosszon az abszorpció és az abszorbeáló anyag koncentrációja között összefüggés van, és ez a Lambert-Beer-törvénnyel jellemezhető:

$$A = \varepsilon c \cdot l, \quad A = \lg \frac{I_0}{I},$$

ahol A a mért *abszorbancia*, ε a *moláris abszorbancia* (konstans), c a koncentráció, l a rétegvastagság, I_0 a beeső (a gyakorlati mérések szempontjából az összehasonlító oldaton áthaladt), míg I a mérendő oldaton átjutott fény intenzitása. Megfelelő érzékenység elérése érdekében az abszorpciós spektrofotometriában a spektrum maximumainak megfelelő λ_{\max} hullámhosszakon célszerű mérni.

Mivel az ε moláris abszorbancia a körülményektől (oldószer, pH, hőmérséklet stb.) függően változhat, pontos mennyiségi mérésekhez a mérendő anyagot több különböző, ismert koncentrációban tartalmazó oldatokkal (pontosan azonos körülmények között, ugyanazon a készüléken, azonos beállítás mellett) kalibráló sorozatot kell mérni, és az abból szerkesztett *kalibráló görbéről* (mely jó esetben *egyenes*) olvashatjuk le a vizsgálandó minta koncentrációját.

Egyszerű szerves ionok moláris abszorbanciája kicsi, komplexképződés során (amikor lehetőség nyílik a d héjon elhelyezkedő elektronok közötti energiaátmenetre is) jelentősen megnő. Komplexképzőként általában megfelelő donoratomokkal rendelkező szerves kelátképző ligandumokat alkalmazunk.

Megfelelő szerkezetű (pl. telítetlen kötési rendszerrel rendelkező) szerves vegyületek rendszerint közvetlenül vizsgálhatók spektrofotometriáson. 220 nm környékén a legtöbb szerves vegyületnek van kisebb-nagyobb fényelnyelése, ennek alapján a $\lambda=220$ nm-nél mért abszorbanciát szokás az oldatok (pl. szennyvizek) összes szennyezésére tájékoztató adatként kezelni.

Sav vagy bázis tulajdonságú vegyületek abszorpciós spektruma jelentősen függ a pH-tól, hiszen a sav disszociációja, illetve a bázis protonálódása lényegesen megváltoztatja a molekula elektronrendszerét. Ezért ilyen vegyületek mérésekor feltétlenül gondoskodni kell a megfelelő (állandó) pH biztosításáról, vagy ha erre nincs lehetőség, azon a hullámhosszon kell mérni, ahol a protonált és a protonálatlan forma moláris abszorbanciája megegyezik (a két forma spektruma metszi egymást: ez az ún. *izobesztikus pont*).

A pH-függés kihasználható a szelektivitás javítására is. Pl. ha egy szerves sav és egy disszociációra nem képes vegyület spektruma hasonló, a pH növelésével a sav disszociál, és

elnyelési maximuma eltolódhat olyan, nagyobb hullámhosszak felé, ahol a másik komponens nem zavar.

5.2.3.1. Vas(II)ionok spektrofotometriás meghatározása

A vas(II)ionok semleges közegben a kétfogú 2,2'-dipiridil (α,α' -bipiridin) ligandummal intenzív vörös színű [tris(dipiridil)-vas(II)] komplexet képeznek, melynek fényelnyelését $\lambda=520$ nm-en mérve μg -nyi vasmennyiséget (akár vitamintartalmú készítményekben) tudunk spektrofotometriásan meghatározni. A vas(III)ionokat előzetesen redukálni kell, sőt az eljárás során célszerű végig redukzív környezetet biztosítani aszkorbinsavval.

Kémszerek:

kristályos aszkorbinsav,

1 %-os α,α' -dipiridin-oldat (etanolban),

20%-os ammónium-acetát-oldat,

vas(II) törzsoldat ($1,00 \text{ mg/cm}^3$),

1+9 hígítású sósavoldat (1 térfogat tömény HCl + 9 térfogat víz).

Multivitamin tabletták előkészítése:

A tablettát porcelánmozsárban elporítjuk, majd analitikai pontossággal a várható vastartalomtól függően 0,1-0,3 g-ot mérünk be 25 cm^3 -es főzőpohárba. Hozzáadunk 10 cm^3 1+9 hígítású sósavoldatot, és 2-3 percig forraljuk. A pohár tartalmát ezután vattapamatot tartalmazó tölcséren keresztül kvantitatívan $100,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba mossuk (a tablettá vízben oldhatatlan töltőanyaga a vattán marad), majd desztillált vízzel jelre töltjük. Az így elkészített törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletét pipettázzuk $50,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba.

Az ismeretlen vastartalmú oldat előkészítése:

$100,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikban az ismeretlen összetételű, feltételezeten 0,1-2,0 mg vasat tartalmazó oldatot 10 cm^3 sósavval savanyítjuk, majd desztillált vízzel jelig töltjük. Ennek a törzsoldatnak $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletét $50,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba pipettázzuk.

A kalibráló sorozat oldatainak elkészítése:

Az $1,000 \text{ mg/cm}^3$ vas(II)ion-tartalmú törzsoldat készítése: analitikai pontossággal mért 0,7020 g kristályos vas(II) ammónium-szulfátot $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $100,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikban 50 cm^3 10%-os kénsavban oldunk, és vízzel jelig kiegészítünk. A tízszeres hígítást ($0,10 \text{ mg/cm}^3 \text{ Fe}^{2+}$) a felhasználás napján, míg a kalibráló görbe felvételéhez szükséges következő tízszeres hígítást ($0,01 \text{ mg/cm}^3 = 10 \mu\text{g/cm}^3 \text{ Fe}^{2+}$) közvetlenül a mérés előtt végezzük.

A kalibráló görbe felvételéhez először a $0,100 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{cm}^3$ koncentrációjú törzsoldatból ($100,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikban) tízszeres hígítást készítünk. Az így kapott

oldatból ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^3 \text{Fe}^{2+}$) készítjük a hitelesítő sorozatot: a bürettából rendre 5,00; 7,50; 10,00; 15,00 és 20,00 cm^3 -es részletét mérjük 50,00 cm^3 -es mérőlombikokba (míg az elsőt üresen hagyjuk az összehasonlító oldat készítéséhez).

Az eljárás leírása:

Az 50,00 cm^3 -es mérőlombikokban lévő, megfelelően előkészített (az ismeretlen mintából készített törzsoldatrészletet, a kalibráló sorozatot stb. tartalmazó) oldatokhoz 0,02 g aszkorbinsavat adunk, és szórt fényen 20 percig állni hagyjuk. [Ilyen módon az összes vastartalmat tudjuk megmérni. Ha csak vas(II)-tartalmat kívánunk meghatározni, ez a művelet kimarad. Ekkor ajánlatos a Fe^{3+} állapot stabilizálása érdekében előzetesen 1 cm^3 20%-os foszforsavat adni a lombikba.] Ezt követően mindegyik mérőlombikba 0,4 cm^3 dipiridiloldatot, majd 5 cm^3 20%-os ammónium-acetát oldatot öntünk, és vízzel jelíg kiegészítjük. Gondos összekeverés után félóráig állni hagyjuk az oldatokat.

Összehasonlító oldatként ún. "reagens vakot" használunk, mivel a felhasznált reagensek (pl. az ammónium-acetát) vasszennyeződése okozhatná a meghatározás legnagyobb hibáját. (Készítése megegyezik a kalibráló sorozat oldataival, azzal az eltéréssel, hogy értelemszerűen nem adjuk hozzá a Fe^{2+} törzsoldatrészletet.)

A várakozási idő letelte után az oldatokat – a küvettákat többször átöblítve – 1,00 cm-es küvettákba töltjük (az első küvettába az összehasonlító oldatot), majd kívülről óvatosan tökéletesen tisztára töröljük, és 520 nm hullámhosszra beállított spektrofotométerbe helyezük.

Ezt követően a műszerhez mellékelt kezelési útmutatást gondosan betartva az összehasonlító oldattal szemben meghatározzuk a mérendő oldat(ok) abszorbanciáját.

A kalibráló sorozat mérésekor kapott abszorbanciaértékeket a koncentráció függvényében ábrázoljuk, és az oldatok vastartalmát a mért abszorbancia alapján grafikusán értékeljük.

5.2.3.2. Foszfortartalom spektrofotometriás meghatározása

A molibdátion a foszfáttal dodekamolibdáto-foszfát-ionok képződése közben reagál:



és a komplex aszkorbinsavval szelektíven kék színű, molibdén(V)-öt tartalmazó terméké redukálható:



A redukció mértéke gyakorlatilag nem befolyásolja a termék fényelnyelését, n értéke 1 és 5 között változhat. A kék anyag mennyisége spektrofotometriásan (720 és/vagy 666 nm hullámhosszon) mérhető.

Kémszerek:

1 N kénsavoldat,
1+2 hígítású sósav (1 térfogat tömény HCl + 2 térfogat víz),
kristályos aszkorbinsav,
2%-os ammónium-molibdát oldat,
0,1 M aszkorbinsavoldat (frissen készítve),
foszfor tartalmú törzsoldat (0,100 mg P/cm³).

Ha a vizsgálandó minta 0,2-2 mg foszfornak megfelelő foszfátiont tartalmaz, előzetesen 100,0 cm³-es mérőlombikban törzsoldatot készítünk, és az oldat 10,00 cm³-es részletét pipettázzuk 50,0 cm³-es mérőlombikba. Kisebb koncentrációk esetén a mintaoldat megfelelő részleteit közvetlenül használhatjuk.

A kalibráló sorozat oldatainak előkészítése:

A 0,100 mg P/cm³ törzsoldat készítése: az analitikai pontossággal mért 0,1156 g kristályos dinátrium-hidrogén-foszfátot [Na₂HPO₄·12H₂O] 100,0 cm³-es mérőlombikban vízben oldjuk, majd jelig kiegészítjük. A kalibráló görbe felvételéhez szükséges tízszeres hígítást 100,0 cm³-es mérőlombikban frissen készítjük a 0,100 mg P/cm³ tartalmú törzsoldatból. A 10 µg P/cm³ oldatból rendre (0,0 – ez a vak;) 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 és 12,5 cm³-es részletet mérünk 50,0 cm³-es mérőlombikokba.

Az eljárás leírása:

Az 50,0 cm³-es mérőlombikban lévő, előkészített oldatokhoz 20 cm³ 1 N kénsavat, 5 cm³ 2%-os ammónium-molibdátot, majd 5 cm³ 0,1 M aszkorbinsavoldatot adunk. Jelig töltés után alaposan rázzuk össze a lombikok tartalmát, és mivel a szín kifejlődése időreakció, 30 percig hagyjuk állni az oldatokat. A várakozási idő letelte után 720 és/vagy 666 nm hullámhosszon mérjük az oldat(ok) abszorbanciáját valamennyi reagenst tartalmazó (*reagens vak*) oldattal szemben.

A kalibráló sorozattal felvett abszorbanciaértékeket a koncentráció függvényében ábrázoljuk, és a mintaoldatok foszfortartalmát a mért abszorbancia alapján grafikusán határozzuk meg.

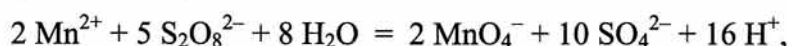
Pl. Tojánhéj-minta előkészítése:

Néhány tojást törjük fel, héját mossuk le alaposan vízzel, és egy napi szárítás után törjük össze mozsárban apró darabokra. A tojánhéjból kb. 0,5 g-ot porcelántégelyben hamvasszunk 700 °C-on 12 órán át kemencében. Amikor lehűlt, 50 cm³-es pohárba mérjük be analitikai pontossággal mintegy 0,28 g-ot, és oldjuk

fel 3 cm³ 1+2 hígítású sósavban. (Vigyázat, erősen pezseg!) A pezsgés megszűnte után az oldatot kvantitatívan mossuk át 100,0 cm³-es mérőlombikba, és e törzsoldat 10,00 cm³-es részletét pipettázzuk 50,0 cm³-es mérőlombikba.

5.2.3.3. Mangánionok spektrofotometriás meghatározása

A mangán(II)ionok savas közegben ezüstion katalizátor jelenlétében peroxo-diszulfáttal intenzív színű permanganátionokká oxidálhatók:



mely 525 nm-es abszorpciós maximumon mérhető.

Salétromsav 0,3 N koncentráció felett zavarja a meghatározást. Kloridionok zavaró hatása higany(II)-szulfáttal [stabilis dikloro-higany(II) komplex képződik], a reagensekben (desztillált víz stb.) szennyeződésként jelenlévő vas(III)ionoké foszforsavval küszöbölhető ki.

Kémszerek:

kénsavas 0,1 N kálium-permanganát oldat (az edények tisztításához),

ammónium-(vagy kálium-) peroxo-diszulfát (szilárd),

0,4 M kénsav,

speciális mangánreagens (75 g HgSO₄-ot 1000 cm³-es mérőlombikban 400 cm³ tömény HNO₃ és 200 cm³ desztillált víz

elegyében feloldunk, az oldathoz 200 cm³ 85 %-os foszforsavat és 0,5 g kristályos AgNO₃-ot adunk, majd vízzel jelig

töltjük),

1,00 mg/cm³ Mn²⁺-tartalmú MnSO₄ törzsoldat (100,0 cm³-es mérőlombikban 0,2748 g (kristályvízmentes)

MnSO₄-et 1-2 csepp

kénsavval megsavanyított vízben oldunk, és az oldatot jelig kiegészítjük).

Az eljárás leírása:

A kb. 1 mg mangánt tartalmazó ismeretlen oldathoz (gondosan kitisztított, esetleg kénsavas KMnO₄-tal, majd desztillált vízzel kimosott) 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikban 5 cm³ speciális mangánreagenst, 25 cm³ desztillált vizet és kevés horzsakövet adunk. Az oldatot forrásig melegítjük, majd a melegítést megszakítva apró részletekben 1 g kálium-peroxo-diszulfátot szórunk hozzá. A reakcióelegyet ezután 2 percig forraljuk (szükség esetén az elpárolgó vizet pótolva). A peroxo-diszulfát feleslegének elbomlása (a gázfejlődés megszűnése) után az oldatot lehűtjük, majd redukáló anyagokat nyomokban sem tartalmazó desztillált vízzel teljesen tiszta (kénsavas KMnO₄-tal, majd desztillált vízzel alaposan kimosott) 100,0 cm³-es mérőlombikba öblítjük. (A horzsakő ne kerüljön a mérőlombikba! A redukció elkerülése érdekében csapzsírt sem használhatunk!).

A kalibráláshoz azonos módon készített 3 pontot veszünk fel: a 10,00 μg/cm³ mangán(II)iont tartalmazó oldatból (melyet a 1,00 mg/cm³ Mn²⁺-tartalmú MnSO₄ törzsoldatból a felhasználás előtt hígítással készítünk) 5,0; 10,0 és 15,0 cm³-t mérünk be bürettából, és az előbbivel azonos módon oxidáljuk, majd 100,0 cm³-re töltjük fel.

Az abszorbanciát 525 nm-nél mérjük, összehasonlítóként 0,4 M kénsavat használunk (esetleg magát a vizsgálandó, peroxo-diszulfáttal nem oxidált oldatot).

A kalibráló sorozattal felvett abszorbanciaértékeket a koncentráció függvényében ábrázoljuk, és az ismeretlen oldat mangántartalmát a grafikonról olvassuk le.

5.2.3.4 Fémionok, ill. anionok (és természetes minták) színösszehasonlításon alapuló félkvantitatív meghatározása ionesztekkel

A forgalomban lévő ionesztekkel (pl. a Merck cég *Merckoquant* sorozatával) szelektív és érzékeny színreakciók alapján gyors, félkvantitatív eredmény érhető el. Ha a gyári csomagban mellékelt előiratokban megadott körülmények között (optimális pH jú oldatokban) a megadott koncentráció-tartományban a tesztpapírt a vizsgálandó oldatba mártjuk, a reakcióidő eltelte után (max. 2 perc) a reakciózónán jellegzetes színváltozás lép fel. A koncentrációval arányos színváltozás mértékét a mellékelt színskálával hasonlítjuk össze.

A színskála lépcsőzetes koncentrációértékeket képvisel, általában az egyes ionok 0, 40, 100, 150, 200 és 250 mg ion/dm³ értékeinek megfelelően. A vizsgált ion koncentrációja az összehasonlító, egymás melletti két színlépcső koncentrációtartományába besorolható.

Az eljárás a megfelelő tesztcsik, a mellékelt utasítás és az összehasonlító színskála birtokában ionok vizsgálatára alkalmas: pl. Al³⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, K⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Sn(II), Zn²⁺, továbbá Cl⁻, CN⁻, CrO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, H₂O₂, SO₄²⁻, SO₃²⁻ ionok, valamint vizek összes keménységének vizsgálatát végezhetjük el.

A tesztpapírok természetes minták ion- és hatóanyagtartalmának (pl. gyümölcsök, zöldségfélék aszkorbinsav-tartalmának) félkvantitatív meghatározására is alkalmasak.

5.2.4. Infravörös (IR) spektroszkópia

Az infravörös sugárzás abszorpciójának mérésére szolgáló készülékek elvi felépítése hasonló az UV-látható spektrofotométerekéhez csak a sugárforrás, az optikai elemek anyaga és az érzékelés módosul megfelelően. (A jobb teljesítőképességük miatt egyre inkább uralkodóvá váló ún. Fourier-transzformációs elven működő készülékek ettől eltérnek, de a végeredményként kapott spektrum ugyanolyan.)

Az infravörös sugárzás energiája az atomok molekulán belüli rezgéseinek és a kötések deformációjának (molekulán belüli forgás) energiatartományába esik, így az elnyelési maximumokhoz tartozó frekvenciák a molekulák szerkezetére jellemzőek. Egyes funkciós csoportok jól elkülönülő, jellemző abszorpciós sávokat adnak. Ennek megfelelően az infravörös spektroszkópia elsősorban szerves vegyületek szerkezetfelderítésére, illetve szerkezet szerinti azonosításra szolgál.

Természetesen megfelelő körülmények között az abszorpció mértéke kalibráció alapján mennyiségi meghatározásra is használható. (A környezeti analitikában így lehetséges pl. kőolaj és kőolajszármazékok, illetve növényi olajok megkülönböztetése és meghatározása stb.)

Speciális, hosszú fényutat biztosító, átáramlásos küvetták alkalmazásával egyes gázok (SO_2 , CO , CO_2 , NH_3) is meghatározhatók jellemző infravörös abszorpciójuk alapján. Ezt használják ki részben a légszennyezésmérő monitorok, és a szerves széntartalom meghatározása is visszavezethető a teljes égetés során képződött CO_2 mérésére.

5.3. Analitikai elválasztástechnikák

Az analitikai kémia gyakori feladata sok komponensű elegyek vizsgálata, melyek során az egyes anyagok egymás kimutatását, meghatározását zavarják, lehetlenné teszik. Már a fejlődés korai szakaszában kialakultak az egyes részecskefajták elválasztására szolgáló módszerek, pl. a *csapadékleválasztás* (l. precipitációs gravimetria) vagy annak ellentettje, a *kioldás* [*szilárd-folyadék extrakció*, melynek során különböző szerves oldószereket, vagy vizes közegben megfelelő reagenseket (pl. savakat) alkalmazhatunk]. Az ún. *kollektoros elválasztás* során az oldhatóságeltéréseken túl a specifikus adszorpció (az, hogy a leváló csapadék felületén hogyan kötődnek meg a mikrokomponensek) is szerepet kap.

Az *ioncserés elválasztás* (l.: 4.2.9.) segítségével nem csupán kationokat tudunk elválasztani az anionoktól, hanem – ha az ioncserélő gyanta kevésbé savas [pl. $-\text{PO}_3\text{H}_2$ vagy $-\text{COOH}$] ill. kevésbé bázikus [$-\text{NR}_2$ vagy $-\text{NHR}$] funkciós csoportot tartalmaz – lehetőség nyílik a speciális adszorpciós különbségek kihasználásával csoporton belüli elválasztásokra is (“ioncserés kromatográfia”).

A *desztilláció* a rendszer komponenseinek eltérő tenzióját használja ki: melegítés során a nagyobb tenziójú komponensek a gázfázisba kerülnek, és annak lehűtésével ismét cseppfolyósíthatók. (A desztillációs technikának számtalan változatát ismerjük, pl. fracionált, vákuum stb. desztilláció – ezeket azonban inkább a preparatív és ipari elválasztástechnikák alkalmazzák.)

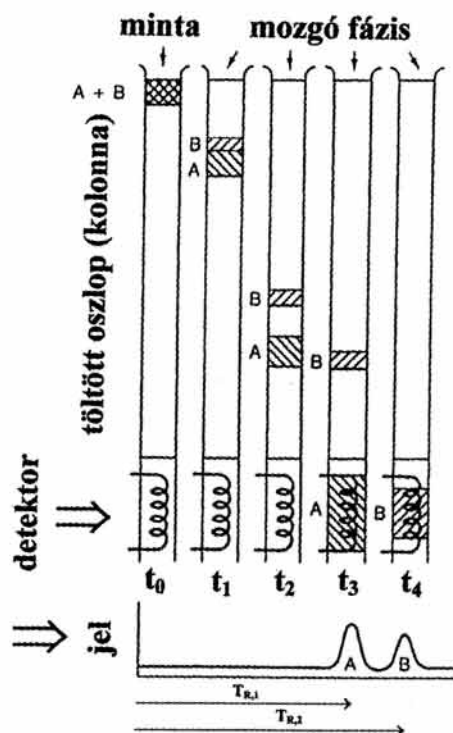
Az *extrakció* (melyet a technikai kivitelezés alapján szokás *kirázásként* is említeni) a folyadék-folyadék megoszlás jelenségén alapul: ha egy oldatot egy vele nem elegyedő másik oldószerezrel rázunk össze, az oldott anyag egy része átoldódik az új fázisba. Az adott komponens megoszlását a két fázis között a megoszlási hányadossal jellemezhetjük:

$$D = \frac{c_1}{c_2} \left(= \frac{c_1^0}{c_2^0} \right),$$

(ahol c_1 és c_2 az adott anyag koncentrációja a két fázisban, míg a c^0 a megfelelő oldószerben mutatott telítési koncentrációt jelzi). Ismert példákat említve: a barna színű elemi jód ibolya színnel átrázható kloroformba, vagy vas(III) tiocianátionok jelenlétében vörös $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ formájában átoldható dietil-éterbe. A két példa rögtön jelzi a további lehetőségeket (vagy határokat) is: a vas(III)-komplex természetesen nem különíthető el, ha nincsenek jelen SCN^- -ionok, vagy nagy jodidion-koncentrációval (I_3^- komplex képződése miatt) megakadályozható a I_2 kioldása. Az extrakció, a folyadék-folyadék megoszlás tehát befolyásolható komplexképzéssel, de emellett a vizes oldat pH-jának változtatásával, ionpároképzéssel stb. (E jelenségek igen nagy szerepet kapnak napjaink legfontosabb elválasztástechnikájában, a *kromatográfiai módszerekben*.)

5.3.1. Kromatográfiai módszerek

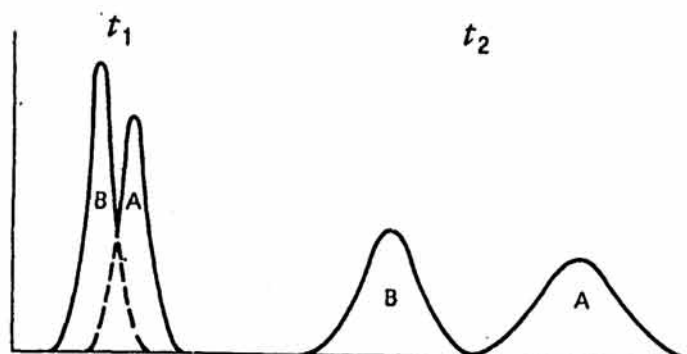
A különböző (döntően szerves) eredetű komponensek elválasztására, azonosítására és mennyiségük meghatározására szolgáló *kromatográfiai módszerek* mindegyikében *egy álló és egy mozgó fázist* találunk, és a mozgó fázisban oldott (eloszlatott) minta komponensei hosszabb-rövidebb időre kölcsönhatásba lépnek az állófázis anyagával. [A kölcsönhatás azt jelenti, hogy az egyes részecskefajták adszorpció révén megkötődnek az állófázis felületén, illetve megoszlanak a mozgófázis és az állófázis folyadékkomponensei között. Az állófázis ugyanis mindig kétkomponensű: egy szilárd hordozóból és annak felületén adszorpcióval (vagy kovalens kötésekkel) megkötött folyadékból áll.] Minthogy a kölcsönhatás mértéke (konstans álló és mozgó fázis esetén) az adott komponens egyedi tulajdonságaitól függ, az egyes komponensek időben elkülönülve hagyják el az álló fázist. Felvéve egy hagyományos (napjainkban főleg preparatív célokra alkalmazott, Al_2O_3 -dal stb. töltött) oszlopot, és több időpillanatban megvizsgáljuk a rajta áthaladó *A* és *B* komponens helyzetét (l. 5.3.1. ábra), azt tapasztaljuk, hogy t_0 kezdeti időpontban a két komponens azonos helyet foglalt el. A folyamatosan adagolt mozgó fázis hatására egy következő (t_1) időpillanatban az oszlop felső szakaszán már megfigyelhető a két komponens kezdődő elválása, mely t_2 -nél (még mindig az oszlopon belül) teljessé válik. A további kromatografálás során az állófázishoz kevésbé kötődött (mondjuk *A*) komponens t_3 időpontban megjelenik az oszlophoz csatlakozó detektor látóterében, melyet aztán a t_4 -kor az állófázishoz jobban kötődött *B* is követ.



5.3.1. ábra. Lépések a kromatográfia során. (Alul: kromatogram.)

Ha az idő függvényében az elkülönült fázisok megjelenését (valamilyen módon) detektáltjuk és ábrázoljuk, a *kromatogramot* kapjuk, ahol a maximumok időbeli elhelyezkedése (visszatartási, *retenciós idő*: t_R) az anyag minőségére lesz jellemző, míg az (ideális esetben a Gauss-jellegű) görbe alatti terület pedig mennyiségével lesz arányos.

A görbe alakja igen sok tényezőtől függ. Ha (képzeletben) kiragadjuk az előbb említett t_1 és t_2 időpillanatban az A és B komponens elhelyezkedését az oszlopon (l. 5.3.2. ábra), azt tapasztalhatjuk, hogy a t_1 állapotban a két komponens sávja még nem vált el, de alakjuk (karcúságuk) előnyös, ezzel szemben a t_2 helyzetben alapvonalig terjedő szétválás mellett



5.3.2. ábra. A sávszétválás és a sávkiélezés szemléltetése.

jelentős sávkiszélesedés észlelhető. A *szétválás* és a *sávkiszélesedés* igen sok bonyodalmat kiváltó ellentéte az állófázist felépítő részecskék méretére vezethető vissza: ha csökkentjük ezek átmérőjét (a kezdeti 2-300 μm -ról napjaink 1-5 μm -ére), jó elválás mellett jól kiértékelhető kromatogram nyerhető. Igen ám, de ezzel arányosan nagyon megnő az állófázis ellenállása a mozgó fázis áthaladásával szemben, azt – folyadék esetében – csak nagy nyomás (~200 atm) alkalmazásával lehet biztosítani.

*

Az oszlop (kolonna) hatásfokának jellemzésére a desztilláció elméletéből átvett “elméleti tányérszámot” szokás használni, mely azt tételezi fel, hogy az adott komponens álló- és mozgófázisbeli koncentrációja közötti (az adszorpció vagy megoszlás miatti) különbség egy vékony rétegben alakulna ki. (A tökéletes elváláshoz azonban sok ilyen réteg szükséges.)

Az “elméleti tányérmagasság/vastagság” (nemzetközi betűszóként HETP, rövidítésben H) összefüggése a gyakorlati adatokkal:

$$H = \frac{L}{N} = \frac{LW}{16t_R^2} \quad \text{és} \quad N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2,$$

ahol L az oszlop hossza, N a tányérszám, t_R az adott komponens retenciós ideje, W pedig jelének (sávjának, az alapvonalon mért) szélessége.

Annál jobb az oszlop, ill. a töltet, minél nagyobb a tányérszám, ill. minél kisebb a tányérmagasság. Gázkromatográfiában nem ritka a 300000-es tányérszám (N), míg a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiában a “tányér vastagsága” (H , HETP) akár a 0,01 mm-t sem éri el.

*

A különböző kromatográfiákat csoportosíthatjuk térbeli kivitelezésük [“kétdimenziós”: planáris (papír- és vékonyréteg-), és “háromdimenziós”: oszlop (ill. kolonna) kromatográfia], valamint a mozgófázis halmazállapota [gáz- (GC) és folyadék- (LC) kromatográfia] alapján. Mivel az állófázis mozgófázissal szembeni ellenállása a planáris és a gázkromatográfiában elhanyagolható, könnyen megérthető, hogy ezek fejlődése korábban indult.

5.3.1.1. Papír- és vékonyréteg-kromatográfia

A *papírkromatográfiában* az állófázis megfelelő minőségű (és alakú) szűrőpapír (cellulóz). Az általában követett eljárás során a szűrőpapír alsó szélétől 1-2 cm-re mikropipettával felcseppentik a vizsgálandó mintá(ka)t (a későbbiekben ezt tekintjük startvonalnak), majd a foltok beszárítása után (még a futtatás előtt, zárt térben) telítik az egész

rendszer a mozgófázis (megfelelő oldószer vagy oldószerkelet) gőzeivel. (Ezek adszorpcióval megkötődnek a szűrőpapíron, és a továbbiakban az állófázis folyadékkomponenseként viselkednek.) A következőkben az előkészített rendszert a startvonal alatt bemelegítik a mozgófázist tartalmazó edénybe. A mozgófázis a szűrőpapír rostjai közötti kapillárisokon keresztül szívódik fel, és a felvitt foltok komponenseivel kölcsönhatásba lépve megindul a kromatográfiákra jellemző egyensúlyrendszer az oldott részecskefajta, az állófázis és a mozgófázis között. (Megjegyzésre érdemes, hogy a mozgó- és az állófázis közötti kicserélődésben a megoszlásos folyamatok játszanak döntő szerepet.)

A kromatogram kifejlesztését addig folytatják, míg a folyadékfront meg nem közelíti a szűrőpapír felső végét. Ekkor megszakítják a kromatografálást, és az eredményt szárítással befagyasztják (fixálják). Ha a vizsgált anyag valamennyi komponense színes volt, a "kromatogram" közvetlenül tanulmányozható, ha nem, akkor az elmozdult foltokat valamilyen módon láthatóvá kell tenni: elő kell hívni. Szerencsés esetben a komponensek ultraibolya fény hatására fluoreszkálni kezdenek, így helyzetük pontosan kijelölhető. Ha ez sem áll fenn, az "előhívásra" valamilyen megfelelő színreakciót adó reagenset kell alkalmazni.

A foltok egymáshoz viszonyított helyzetét nyilván az szabja meg, hogy az adott komponens mennyire kötődött az állófázishoz. Ha a mozgófázis képtelen volt kimozdítani, a startvonalon maradt, ha viszont együtt haladt a mozgófázissal (az adott komponens gyakorlatilag semmilyen kölcsönhatásba nem lépett az állófázissal), az oldószerfront vonalán lehet találni. Az egyes anyagokra jellemző viselkedést (minthogy a planáris kromatográfiában értelmezhetetlen a retenció idő) éppen a start (0 állapot) és a front között elfoglalt helyzet alapján definiálhatjuk: ha lemérjük a startvonal és az előhívott folt középpontja közötti távolságot, majd osztjuk a start- és a frontvonal (ugyancsak mm-ben mért) távolságával, a *retenció faktor*nak (R_f) nevezett viszonyozást kapjuk.

Szigorúan azonos körülmények között az R_f értékek reprodukálhatók, és az adott anyag minőségére jellemzőek, tehát azonosításra használhatók. Ugyanakkor a folt nagysága az illető komponens mennyiségével van arányban, ezt valamilyen módszerrel (planimetriáson: területméréssel, vagy denzitometriáson: reflexiós spektrofotometria segítségével) meghatározva a koncentráció akár $\pm 5-10\%$ pontossággal mérhető.

A *vékonyréteg-kromatográfia* (VRK vagy angol betűszóval TLC) elvében, kivitelezésében és kiértékelésében teljesen a papírkromatográfiára hasonlít. Az állófázis üveglapra, alumínium- vagy műanyagfóliára 0,1-0,5 mm vastagon felhordott Al_2O_3 , szilikagél, kovaföld (amelyhez – mint majd a későbbiekben látjuk – kovalens kötéssel valamilyen olyan szubsztituenst kapcsolnak, mely az állófázis folyadékkomponenseként viselkedik) stb. lehet,

melyhez kis mennyiségben valamilyen szilárdító komponenst kevernek, és általában hőkezeléssel aktiválnak.

Az előkészített (vagy gyárilag előállított) lapokat – a papírkromatográfiához hasonlóan – zárt térben telítik a mozgófázis gőzeivel, felviszik rá a vizsgálandó oldat néhány μl -es (mm^3 -es) részletét, majd beszárítás után megkezdődhet a futtatás. A vékonyréteg-kromatográfia előnye már itt is megmutatkozik, mert a papírkromatográfiához képest aránytalanul rövidebb idő szükséges a kromatogram kifejlesztéshez, és ez az előny tovább fokozódik azzal, hogy sokkal több, esetleg agresszív reagens is alkalmazható a foltok előhívásához.

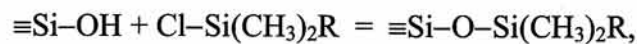
Az eredmény kvalitatív kiértékeléséhez ugyancsak az R_f -ek használhatók, a kvantitatív eredmény a folt nagyság, még inkább a foltban eloszlott anyag (denzitometriás) mérése alapján kapható meg. A VRK kifejezetten előnyösen alkalmazható pl. szennyező mikrokomponensek kimutatására, valamint a jóval drágább folyadékkromatográfiai módszerek (minthogy azonos állófázisok használhatók) előzetes tesztelésére, megfelelő mozgófázis-összetétel kipróbálására.

5.3.1.2. Gázkromatográfia

A *gázkromatográfiai* (GC) módszereknél valamilyen gáz a mozgó- (vivő) fázis, az állófázis pedig oszlopban (kolonnában) helyezkedik el. A *töltött normál kolonna* 2-4 mm belső átmérőjű, 2-3 m hosszú üveg- vagy acélcső (felcsévél formában), melyben a megfelelő mechanikai szilárdságú töltet (maga az állófázis) aktív szén, alumínium-oxid stb. lehet. Leginkább használatos a diatomaföld, mely elpusztult egysejtű ősi kovamoszatok tiszta szilícium-dioxidból álló és igen finom mintázatú, mikroszkópikus méretű vázát tartalmazza. [A finom, áttört mintázat miatt a specifikus felület rendkívül nagy ($\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$),] Osztályozás (esetleg Na_2CO_3 -tal való hevítés) után egységesen 150-170 vagy 170-250 μm átmérőjű részecskéket préselnek belőlük, és így töltik meg az oszlopot. Egyre inkább elterjednek azonban az *üres* (töltetlen) *kapilláris kolonnák*, melyek ömlesztett kvarcból (SiO_2) készülnek, így belső felületük magát az állófázist jelenti. Készültek kb. 0,3 mm belső átmérővel és 25-30 m (természetesen felcsévél) hosszúságban is, de legújabbban a tömegspektrometriás detektáláshoz jobban illeszkedő 0,05 mm belső átmérőjű, 2,5 m hosszú kolonnák terjednek el).

Az állófázis felületén történő adszorpció játssza a döntő szerepet a gázok (pl. nemesgázok, O₂, CO) vizsgálatára kiváló gáz – szilárd típusú kromatográfiában (*adszorpciós GC*), de a kromatogram kifejlesztése igen elnyúlik, ha poláros vegyületek elválasztására kerül sor. [Ennek az az oka, hogy az állófázisként szolgáló szilícium-dioxid háromdimenziós szerkezetében (melyben minden oxigén két Si atomot köt össze, és minden szilíciumot négy O vesz körül) a felületen ≡Si–OH (ún. szilanol-) csoportok alakulnak ki, amelyek kemisorpcióval (hidrogénkötésekkel) kötik meg a mozgófázisban elosztatott poláros molekulákat, emiatt azok igen hosszú időre is oda kötődhetnek.]

Sokoldalúbb a gáz – folyadék megoszláson alapuló kromatográfia (*GLC*), melyben az állófázis (rendszerint kovaföld) folyadékkomponense valamilyen nem illékony (de az adott körülmények között cseppfolyós) makromolekula (C₃₀H₆₂ összetételű szénhidrogén, polietilén-glikol, polisziloxán stb.). A kromatografálás során a vizsgálandó komponensek szelektíven ki- és visszaoldódnak a gázfázisból, és ez eltérő retenciós időkben mutatkozik meg. Minthogy azonban a folyadékkomponens csak adszorptívan kötődik a szilárd hordozóhoz, időben lassan csökken mennyiségük, romlik a reprodukálhatóság. Emiatt előnyösebb, ha a folyadékfázist kovalens kötésekkel rögzítik az állófázison valamilyen dimetil-klór-szilán származék segítségével:



ahol a továbbiakban a felület tulajdonságait döntően az *R* szubsztituens tulajdonságai szabják meg.

A *gázkromatográf* lelkét jelentő kolonna termosztátban helyezkedik el, melynek ellenőrzött hőmérséklete ±0,1 °C pontossággal szabályozható. Közvetlenül csatlakozik hozzá a 100 - 400 °C-ra fűthető mintafogadó, míg előtte a vivőgáz (N₂, Ar, H₂ vagy He) tartálya, a mozgófázis nyomását szabályozó és regisztráló berendezés helyezkedik el. A központi egység után a kolonnához a detektor, a detektorjelet rögzítő és kijelző egység, valamint az egész rendszert összefogó számítógép kapcsolódik.

A felfűtött beviteli egységbe (mintafogadóba) a minta oldatának néhány μl-es mennyiségét fecskendezik be, mely azonnal elpárologva a vivőgázzal együtt áthalad a kolonnán, és eljut a detektorhoz. A *gázkromatográfiában* korábban főleg hővezetésen alapuló vagy az ún. lángionizációs (FID) detektorokat alkalmazták, újabban egyre inkább az igen nagy érzékenységet és szelektivitást biztosító tömegspektrometriás módszert (*GC-MS*) alkalmazzák.

A *gázkromatográfia* segítségével nagyszámú komponens választható el, főleg akkor, ha a kolonna működési hőmérséklete közel azonos a komponensek forráspontjaival. Ez a felbontóképesség tovább növelhető azonban az ún. hőmérséklet-programozással, amikor a

kolonnatér hőmérsékletét konstans sebességgel folyamatosan emelik. Az elválasztott komponensek kvalitatív azonosítására a retenciós idő (t_R) szolgál, míg a jel nagyságából (kalibráció segítségével a görbe alatti területből) a mennyiségre lehet következtetni.

A gázkromatográfia hátránya, hogy csak az adott hőmérsékleti határok között gázfázisba vihető és ott hőhatásra nem bomló anyagok vizsgálatára használható. Számos vegyületnél ezek a feltételek előzetes származékképzés segítségével viszonylag egyszerűen biztosíthatók, és így kihasználhatóvá válik a gázkromatográfia viszonylagos olcsósága, gyorsasága és nagy felbontóképessége (pl. szénhidrátok vizsgálata során). Alkoholos és fenolos hidroxilcsoportokból acilezéssel, szililezéssel vagy éterképzéssel állítható elő megfelelő tulajdonságú származék; a karboxilcsoport aktivitása észter- (szililészter) képzéssel, míg az aminoké acilezéssel, szililamid-származék előállításával csökkenthető, szüntethető meg.

5.3.1.3. Folyadékkromatográfia

A cseppfolyós mozgó fázist alkalmazó kromatográfiákat több szempont alapján csoportosíthatjuk. Makromolekulák (ha a vizsgálandó anyag molekulatömege meghaladja a 10^4 daltont) kromatográfias elválasztása esetén méretkizárásos kromatográfiáról szokás beszélni, és az al csoportoknál az adott anyag polaritását vehetjük figyelembe. A viszonylag polárosabb makromolekulák (pl. fehérjék) méretkizárásos kromatográfiáját sokszor gélkromatográfiának vagy gélszűrésnek is említik, míg az apolárosabbakét gélpermeációnak.

Kisebb molekulatömegű (10^4 D alatti) vizsgálandó anyagok kromatográfias elválasztását egyszerűen folyadékkromatográfiának (LC) szokás említeni, és ismét a vizsgálandó anyagcsoport polaritását vehetjük figyelembe az al csoportok kialakításánál. A legpolárosabb anyagok legjobb elválasztását az ioncserés (vagy az ionpárképződéses) kromatográfia, míg a határozottan apoláros anyagokét az adszorpciós kromatográfia biztosítja.

A két szélső eset (az ioncserés és az adszorpciós kromatográfia) között helyezkedik el a *nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)*, amelynek – a feladatok tökéletesebb megoldása érdekében – létezik a viszonylag polárosabb molekulák elválasztására szolgáló normál fázisú (NP), és a kevésbé poláros molekulák vizsgálatánál előnyösebben használható ún. fordított fázisú (RP) változata. A normál fázisú HPLC-re az jellemző, hogy az állófázis polárosabb molekulákból áll, mint a mozgófázis, míg a fordított fázisú HPLC-ben az állófázis apolárosnak tekinthető, és így mindenképpen a mozgófázis polárosabb.

Az állófázis kovalensen kötött folyadékkomponense szabja meg, hogy normál vagy fordított fázisúként viselkedik-e az oszlop. Ha a kovaföld szilanolcsoportjaival reagáltatott dimetil-klór-szilán:



negyedik funkciós csoportja poláros (valamilyen propil-amin, -észter, -nitril stb), akkor normál fázisú az oszlop, ha apoláros (pl. oktil-, dodecil- vagy oktadecil-csoport), akkor fordított fázisú.

A definíciónak megfelelően a normál fázisú rendszer kialakításához természetesen szükséges az állófázisnál kevésbé poláros mozgófázis alkalmazása. Ilyen szempontból az általánosan elfogadott oldószerpolaritási-sorrend: szénhidrogének < olefinek < aromás szénhidrogének < halogénezett szénhidrogének < éterek < nitrovegyületek < észterek < aldehidek \approx ketonok < alkoholok < aminszármazékok < karbonsavak < víz.

A normál fázisú HPLC során a vizsgálandó rendszer tulajdonságait figyelembe véve főleg e sorozat első felében elhelyezkedő oldószereket (azok elegyét) lehet alkalmazni mozgó fázisként, míg a fordított fázisú HPLC-ben a víz, vizes oldatok is komoly szerephez jutnak. (Ez utóbbi esetben pl. a pH beállításával jelentős elválasztást lehet elérni.) Végiggondolva a lehetséges kölcsönhatásokat, nyilvánvalónak tűnik, hogy a normál fázisú LC-ben mindig a legkevésbé poláros komponens jelenik meg elsőként a kromatogramban, míg a fordított fázisú rendszerben a leginkább poláros. Az elválasztás tovább finomítható a mozgófázis összetételének a programozott változtatásával, az ún. *gradiens elúció* segítségével.

A HPLC felbontóképességében, a műszer elvi felépítésében és az elválasztás elméleti hátterében a gázkromatográfiához, a kolonna kinézetében viszont az oszlopkromatográfiához hasonlít. Az oszlop azonban lényegesen kisebb, még a normálnak nevezett is csupán 10-30 cm hosszú 4-10 mm belső átmérővel. Az állófázis 5-10 μm nagyságú kovaföld-részecskékből áll (az elméleti tányérszám 40000-60000/m), és ez akkora ellenállást jelent a mozgó fázissal szemben, hogy legyőzésére a gravitáció helyett (mely az oszlopkromatográfia hajtóerejét jelentette) többszáz atm ($\sim 10^7$ Pa) nyomást kell kifejteni. (Ennek biztosítására – a zavaró lüktetést elkerülendő – ún. perisztaltikus pumpát kell alkalmazni.) Ugyanezek a problémák jelentkeznek a mikrokolonnáknál (hossz: 3-7,5 cm; ϕ : 1-4,6 mm; állófázis részecskemérete: 3-5 μm ; HETP: < 0,01 mm), de gyors munkát, igen jó felbontást biztosítanak.

A kolonna konstans hőmérsékletű termosztátban helyezkedik el. Előtte vannak az oldószer-tartályok, a mozgófázis kialakításához szükséges keverő stb. egységek, amit az egyenletes nyomást biztosító pumpa követ. A mintaadagoló - mintabevivő rendszer közvetlenül csatlakozik a kolonnához (és a nagy nyomás miatt speciális kialakítású). Ezekhez

csatlakozik a kromatogram felvételéhez szükséges detektor (valamint az egész rendszert ellenőrző és irányító számítógép).

A mozgófázisban megjelenő komponensek detektálására igen sok módszert használnak fel. Legáltalánosabban alkalmazható (de kevésbé érzékeny: $\sim 10^{-7}$ g/cm³) az áramló fázis törésmutatójának, refrakciójának kimutatása. Bár elvileg nem általános, mégis igen gyakran alkalmazott az uv-látható abszorpció (10^{-9} – 10^{-10} g/cm³) nyomon követése. (Mindkét említett módszer, valamint számos egyéb, fizikai-kémiai tulajdonságon alapuló módszer alkalmazásának feltétele, hogy megfelelő standardokkal a kromatogramot minőségileg és mennyiségileg is hitelesíteni, ellenőrizni kell.)

Mint minden kromatográfiában, az adott komponens azonosságára, minőségére a retenció idő (t_R) lesz jellemző, míg mennyisége a görbe alatti területtel arányos. (Azonos görbe alatti terület nem jelent azonban szükségszerűen azonos koncentrációt. A kiértékeléshez megfelelő kalibráció szükséges.)

Általánossága és rendkívüli érzékenysége ($\sim 10^{-10}$ g/cm³) miatt egyre kedveltebb a tömegspektrometriás (MS) detektálás. (Igen nagy technikai kihívást jelent azonban a nagynyomású rendszer összekapcsolása a tömegspektroszkópiához szükséges nagy vákuummal.)

A jegyzet az analitikai kémiának a Környezettan szak tantervét és igényeit figyelembe vevő válogatását tartalmazza.

Olyan formában tárgyalja az alábbi témákat, hogy a könyv mind a vizsgára való felkészüléshez, mind a laboratóriumi gyakorlatokhoz praktikumként használható:

- az analitikai és a környezetkémiában egyaránt fontos kémiai egyensúlyokat, és a gyakorlathoz közel álló példákon ezek számszerű leírásának módját;
- a környezetkémiai szempontból fontos elemek megjelenési formáit, ionjaik reakcióit;
- a mennyiségi kémiai analízis megfelelő módszereit;
- végül röviden áttekinti a legfontosabb, illetve általánosabban hozzáférhető műszeres eljárásokat.

A jegyzet érdekes lehet azok számára is, akik részletes kémiai előtanulmányok nélkül, csak érintőlegesen szeretnék az analitikai kémia alapjaival megismerkedni.

