

BÁRÁNY ZSOLT BÉLA

Vegyipari ismeretek 3.

oktatási segédanyag

Debreceni Szakképzési Centrum
Vegyipari Szakközépiskolája
2015.

Összeállította és szerkesztette: Bárány Zsolt Béla

Lektorálta: Bárány-Kis Mónika

Ez a képzési segédanyag a 2013-ban elfogadott, a Debreceni Szakképzési Centrum Vegyipari Szakközépiskolája jogelőd intézményében 54 524 02-es számú „Vegyipari technikus” szakképesítésének helyi tantervében megjelenő 10098-12-es azonosító számú „Vegyipari műszaki alapeladatok” megnevezésű szakmai követelménymodulhoz tartozó „Vegyipari ismeretek” tantárgy követelményeinek megfelelően készült.

Jelen segédanyag közoktatási célokra korlátozás nélkül felhasználható, részleges vagy teljes másolat – a forrás megjelenítése mellett – korlátlan számban készíthető.

Minden más jellegű felhasználás, módosítás csak a szerző hozzájárulásával lehetséges.

© Bárány Zsolt Béla, 2015.

A segédanyag formátuma: A/4
Terjedelme: 46 oldal
Ábrák száma: 28 darab

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	3
1. A mennyiségi vizsgálatok	6
1.1. A mennyiségi vizsgálatok műveleti lépései	6
1.1.1. A mintavétel	6
1.1.2. A minta tartósítása.....	8
1.1.3. A minta előkészítése a vizsgálathoz	8
1.1.3.1. A bemérés.....	8
1.1.3.2. A törzsoldat készítése.....	9
1.1.4. Az analízis kémiai módszere	9
1.2. Ellenőrző kérdések, feladatok	9
1.3. Számítási feladatok.....	10
2. A tömeg szerinti elemzés (gravimetria)	11
2.1. A csapadékos módszer	11
2.1.1. A csapadék alak.....	11
2.1.2. A mérési alak.....	12
2.1.3. A lecsapás.....	12
2.1.4. A csapadékok szűrése és mosása.....	14
2.1.4.1. A szűrés	14
2.1.4.2. A csapadékok mosása.....	15
2.1.5. A csapadékok hőkezelése	16
2.1.5.1. A csapadékok szárítása.....	16
2.1.5.2. A szűrőpapír elhamvasztása, a csapadék izzítása	16
2.2. Ellenőrző kérdések, feladatok	17
2.3. Számítási feladatok.....	17
3. A térfogatos elemzés (titrimetria).....	19
3.1. A térfogatos elemzések elve.....	19
3.1.1. A térfogatos módszer alkalmazhatóságának feltételei.....	19
3.2. A térfogatos elemzések csoportosítása	20
3.2.1. Az elektronátmenet nélküli reakciók	20
3.2.2. Az elektronátmenettel járó reakciók.....	20
3.3. A térfogatos elemzések mérőoldatai	20
3.3.1. A mérőoldatok készítése.....	21
3.3.1.1. A mérőoldat koncentrációjának megválasztása.....	21
3.3.1.2. Névleges (közelítően pontos) koncentrációjú mérőoldatok készítése	21
3.3.1.3. Pontos koncentrációjú mérőoldatok készítése.....	21

3.3.2. A mérőoldatok pontos koncentrációjának meghatározása titrálással	22
3.4. A titrálás típusai.....	22
3.4.1. A közvetlen titrálás.....	22
3.4.2. A visszatitrálós módszer	23
3.4.3. A kiszorításos titrálás	23
3.4.4. A közvetett titrálás.....	23
3.4.5. A fordított titrálás	23
3.5. A titráláskor előforduló hibák	24
3.5.1. A titrálás véletlen hibái.....	24
3.5.1.1. A szórás	24
3.5.2. A titrálás rendszeres hibái	26
3.5.2.1. Az eszközökből származó hiba	26
3.5.2.2. A személyi hiba	26
3.5.2.3. A műveletből származó hiba	26
3.5.2.4. A módszer hibái.....	27
3.6. A sav-bázis meghatározások vizes oldatban	27
3.6.1. Az acidi-alkalimetriás titrálási görbék.....	27
3.6.2. Az acidi-alkalimetriás mérőoldatok.....	29
3.6.3. A sav-bázis indikátorok.....	29
3.6.4. Sav-bázis titrálással kapcsolatos számítási feladatok	30
3.7. A csapadékos titrálások	33
3.7.1. A csapadékos titrálások végpontjelzése	33
3.7.1.1. Titrálás külön indikátor nélkül	33
3.7.1.2. Titrálás kálium-kromát-indikátorral, Mohr szerint.....	33
3.7.1.3. Titrálás adszorpciós indikátorral, Fajans szerint	34
3.7.2. A csapadékos titrálások mérőadatai	34
3.7.3. A csapadékos titrálással kapcsolatos számítási feladatok	34
3.8. A komplexometriás titrálások.....	35
3.8.1. A komplexometriás mérőoldatok	35
3.8.2. A komplexometriás indikátorok	36
3.8.3. Komplexometriás titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok	36
3.9. A redoxi titrálások	37
3.9.1. A permanganometriás mérések	38
3.9.2. A kálium-permanganát mérőoldat.....	38
3.9.3. A redoxi titrálásokkal kapcsolatosan gyakran használt reakcióegyenletek	39
3.9.4. Redoxi titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok	40

3.10. Ellenőrző kérdések, feladatok	41
4. Megoldások	42
4.1. Útmutató.....	42
4.2. Számítási feladatok (1.3. fejezet)	42
4.3. Számítási feladatok (2.3. fejezet)	42
4.4. Sav-bázis titrálással kapcsolatos számítási feladatok (3.6.4. fejezet).....	43
4.5. A csapadékos titrálással kapcsolatos számítási feladatok (3.7.3. fejezet)	43
4.6. Komplexometriás titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok (3.8.3. fejezet)	44
4.7. Redoxi titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok (3.9.4. fejezet)	44
5. Irodalomjegyzék.....	45
6. Periódusos rendszer.....	46

1. A mennyiségi vizsgálatok

Az anyagok vizsgálatával az *analitikai kémia* foglalkozik. Ez a vizsgálat kiterjedhet az anyagok alkotórészeinek

- *minőségi felismerésére* (kvalitatív analízis), illetve
- *mennyiségi meghatározására* (kvantitatív analízis).

A mennyiségi vizsgálatok célja tehát az összetett anyagot alkotó komponensek viszonylagos mennyiségének meghatározása. Ez történhet például a tömegszázalékos összetétel megadásával.

A mennyiségi analízis módszere alapvetően kétféle lehet:

- kémiai módszer;
- fizikai, illetve fizikai kémiai módszer.

A **kémiai módszerek** tömeg- és/vagy térfogatmérésen alapulnak. Lényegük, hogy a meghatározandó anyag bemért részletén kémiai változást idézünk elő, és a reakciótermék tömegéből, vagy a maradék nélkül reagáló, ismert koncentrációjú kémszer térfogatából következtetünk az alkotórész mennyiségére.

A kémiai módszernek két területe van:

- a tömeg szerinti (*gravimetriás*) és
- a térfogatos (*titrimetriás*) elemzés.

A **fizikai és a fizikai kémiai módszerek** az anyagok valamilyen fizikai tulajdonságának mérésén alapulnak (például forgatóképesség, fénytörés, elektromos vezetés stb.). Ezeket a vizsgálatokat *műszeres analízisnek* szokás nevezni.

1.1. A mennyiségi vizsgálatok műveleti lépései

Az anyagok kvantitatív elemzése alkalmával minden esetben végre kell hajtánunk bizonyos műveleteket:

- mintavétel a vizsgálandó anyagból,
- a minta tárolása, tartósítása,
- a minta előkészítése a vizsgálathoz,
- az analízis végrehajtása, valamint
- a számolás, az analízis eredményének megadása.

1.1.1. A mintavétel

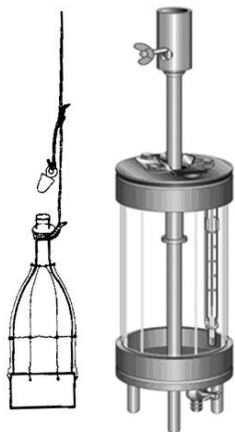
Valamely ismeretlen összetételű anyag vizsgálatakor természetesen nem a teljes anyaggal, hanem annak egy kis részével, az ún. **mintával** végezzük az elemzést.

A mintavétel célja olyan kis mennyiségű anyag elkülönítése nagy tömegekből, amely mind minőségileg, mind alkotói arányában jellemzője a nagy tömegnek. A mintavételkor ügyelni kell arra, hogy a minta összetétele megegyezzen a vizsgált anyag átlagos összetételével, azaz ún. **átlagmintát** kapjunk.

A mintavétel módja sokféle, alkalmazkodik a halmazállapothoz, anyagi tulajdonságokhoz, a vizsgálat céljához stb.

Ha a vizsgált anyag *homogén*, akkor a mintavétel nem okoz problémát: bárhonnan veszünk is ki a vizsgálatához anyagot a rendszerből, annak összetétele mindig egyforma lesz (például gáz- vagy folyadékelegekből való mintavétel).

Inhomogén folyadékokból is viszonylag könnyen tudunk átlagmintát venni. Ha például egy tartályban különböző magasságokban eltérő sűrűségű (koncentrációjú) folyadék van, akkor a mintavételkor úgy járunk el, hogy a mintavevő edénnyel különböző mélységű rétegekből veszünk ki folyadékot, majd ezeket összekeverjük, homogenizáljuk. Az így kapott homogenizált anyag adja majd az átlagmintát, melynek összetétele a tartályban lévő folyadék átlagos összetételével megegyező lesz.

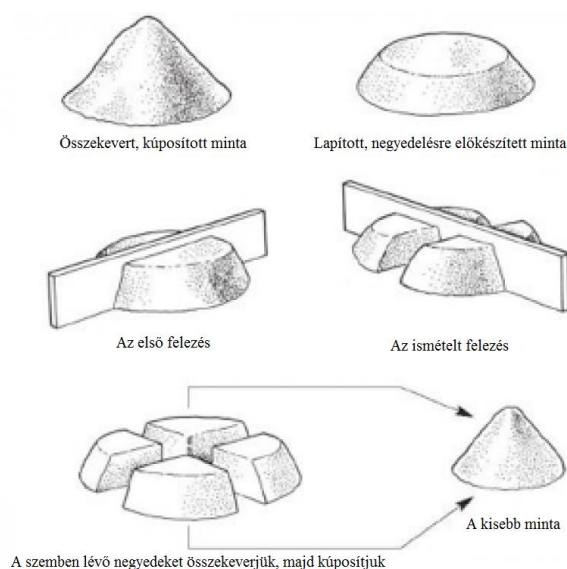


1. ábra - Folyadékminta vételezésére szolgáló edény



2. ábra - Folyadékminta vételezésére szolgáló edények

A *szilárd anyagokból* az átlagminta vétele már nehezebb. A szilárd halmazállapotú keverékek szerkezete mindig inhomogén, így a kivett minta összetétele attól függ, hogy a szilárd anyag melyik részéből származik. Célszerű tehát a mintavételhez a nagyobb mennyiségű szilárd anyag különböző részeiből venni anyagot és ezeket egységesíteni. Az egységesítést (homogenizálást) úgy hajtjuk végre, hogy a különböző helyekről vett mintákat aprítjuk (összetörjük, őröljük, elporítjuk stb.), majd alaposan összekeverjük. Az összekevert mintát egy papírlapon egyenletesen szétterítjük, és a vizsgálatához ebből vesszük ki a szükséges mennyiséget (például az egynegyed részét).



3. ábra - A szilárd minták vételezése negyedeléssel (legalább kétszer el kell végezni)

1.1.2. A minta tartósítása

Ideális esetben a mintavétellel egy időben kellene az anyagok vizsgálatát végezni. A mintavétel és az elemzés közötti időben ugyanis fizikai és kémiai, esetleg biológiai, bakteriológiai változások következhetnek be a mintában.

A minták tartósításának célja az, hogy a vizsgálandó anyag jellemző tulajdonságait a mintavételtől a feldolgozásig ugyanolyan állapotban megőrizzük, mint amilyenben a mintavétel időpontjában voltak.

A tartósítás történhet:

- megfelelően záró mintatároló edény alkalmazásával,
- az adott komponens „fixálásával”, megkötésével,
- megfelelő, az analízist nem zavaró kémiai anyagokkal (sav, lúg, szerves oldószer),
- a minta hűtésével (többnyire $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten), illetve
- kivonat készítésével.

Mivel a tartósítási eljárások sem védik meg tökéletesen a mintákat, ezért a tartósított mintákat a lehető legrövidebb időn belül fel kell dolgozni.

1.1.3. A minta előkészítése a vizsgálatához

1.1.3.1. A bemérés

A vizsgálatokhoz felhasznált mintának pontosan ismernünk kell a tömegét, tehát ezt az elemzés megkezdése előtt – analitikai mérlegen $0,1\text{ mg}$ (négytizedes) pontossággal – meg kell határozni.



Az elemzéshez felhasznált minta tömegét bemérésnek nevezzük.

Ügyelni kell arra, hogy jól válasszuk meg a bemérést. Minél nagyobbra választjuk a bemért minta tömegét, a méréskor relatíve annál kisebb hibát követünk el. A bemérendő tömeget azonban nem célszerű túlságosan nagyra sem választani, mert sok anyaggal nehézkes dolgozni és sokba is kerülnek a vizsgálatban felhasználásra kerülő reagensek.

Szilárd anyagból a bemérést ún. bemérőedényben, papírcsónakban vagy óraüvegen végezzük. Eljárhatunk oly módon, hogy először lemérjük a bemérőedény tömegét üresen, majd az anyaggal együtt, és a két mérés különbségeként kapjuk meg a minta tömegét. Sorozatmérésekhez, amikor több bemérést kell végeznünk, gyakran alkalmazzuk az ún. visszamérési eljárást. Folyadékokból leggyakrabban ilyen visszamérési eljárással határozzuk meg a minta mennyiségét. Folyadékokat csak becsiszolt dugóval ellátott mérőedényben mérhetünk.

Az analitikai vizsgálatoknál soha nem szabad csak egyetlen mérést végezni, hanem ugyanazt a vizsgálatot több párhuzamos méréssel kell végrehajtani. A párhuzamos mérésekhez a bemérést alapvetően kétféleképpen végezhetjük:

- a) minden egyes vizsgálatához külön-külön bemérjük a mintát, vagy
- b) a bemért mintából törzsoldatot készítünk.

1.1.3.2. A törzsoldat készítése



Törzsoldatnak nevezzük azt az oldatot, amely alkalmas arra, hogy belőle pontosan ismert térfogatokat kimérve sorozatméréseket végezhetünk.

A törzsoldattal szemben támasztott követelmények:

- tökéletesen homogén kell legyen,
- pontosan ismert mennyiségű oldott anyagot tartalmazzon,
- a koncentrációja olyan legyen, hogy az analízishez a belőle kipipettázott oldattérfogat megfelelő anyagmennyiségeket tartalmazzon.

A törzsoldat készítésének lépései:

- a vizsgált anyagból bemérést végzünk,
- a bemért mintát feloldjuk,
- a feloldott mintát mérőlombikban pontosan ismert térfogatra töltjük fel az oldószerrel,
- a kapott oldatot homogenizáljuk.

A vizsgálatokhoz az így elkészített oldatból veszünk ki pipettával egyenlő és pontosan ismert térfogatú részleteket.

Természetesen a törzsoldat készítésekor annyi anyagot kell bemérni, hogy az egyszeri elemzéshez kipipettázott mintával könnyen és pontosan tudjunk dolgozni.

Leggyakrabban a $0,1\text{--}0,05\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú törzsoldattal dolgozunk.

1.1.4. Az analízis kémiai módszere

A mennyiségi analízis kémiai módszerének mindkét fajtájában közös, hogy a vizsgált mintával valamilyen kémiai változást hajtunk végre, és ennek eredményéből vonunk le következtetést az anyagok összetételére a változást leíró reakcióegyenletek segítségével.

A gravimetriás módszernél ez a változás valamilyen csapadékképződéssel jár, míg a titrimetriás módszernél oldatok között végbemenő bármilyen reakció lehet.



A gravimetriás meghatározás során a meghatározandó alkotórészt ismert összetételű, tömegmérésre alkalmas anyaggá alakítjuk, majd annak tömegéből következtetünk a meghatározandó alkotórész mennyiségére.



A titrimetriás meghatározás során a meghatározandó mintához olyan ismert koncentrációjú kémszer-oldatot adunk, amely egyértelmű, egyirányú reakcióba lép a vizsgált anyaggal, és a reakció végpontjáig adagolt kémszer-oldat térfogatából, a reakcióegyenlet alapján következtethetünk a minta összetételére.

1.2. Ellenőrző kérdések, feladatok

1. Melyek a kvantitatív analízis kémiai módszerei?
2. Melyek egy kvantitatív meghatározás főbb lépései?
3. Hogyan lehet szilárd vizsgálati anyagból mintát venni?

4. Hogyan lehet inhomogén folyadékból mintát venni?
5. Adjon meg legalább 2 lehetőséget a minta tartósítására!
6. Mi a gravimetriás meghatározás alapja?
7. Mi a titrimetriás meghatározás alapja?

1.3. Számítási feladatok

1. Mekkora tömegű ezüst(I)-nitrátra van szükség ahhoz, hogy feleslegben vett nátrium-klorid-oldattal reagálva 20,00 g ezüst(I)-klorid-csapadékot válasszunk le?
2. Mekkora tömegű szilárd nátrium-szulfidra van szükség ahhoz, hogy feleslegben vett kobalt(II)-klorid-oldattal reagálva 32,50 g kobalt(II)-szulfid-csapadékot válasszunk le?
3. Mekkora tömegű csapadék válik le, ha 22,35 g bárium-nitrát báriumionjait feleslegben vett kénsavval reagáltatjuk?
4. Egy 10,00 g tömegű, 2,10 w% szennyezést tartalmazó nátrium-szulfid-mintát vízben oldottunk. Hány g ólom(II)-nitrát szükséges az összes szulfid lecsapásához, ha a szennyeződések reakciójával nem számolunk?
5. 12,55 g tömegű, 5,10 w% szennyezést tartalmazó vízmentes réz(II)-szulfátot vízben oldunk. Hány g nátrium-hidroxid fogja az összes réz(II)-iont csapadékba vinni? A szennyeződések reakciójával nem számolunk.
6. Hány g 3,25 w%-os kálium-szulfid-oldatot szükséges a 80,00 g tömegű, 20,00 w%-os cink-nitrát-oldathoz adni ahhoz, hogy az összes csapadék leváljon?
7. 150,00 cm³ térfogatú, 5,20 w%-os, 1,05 g/cm³ sűrűségű ezüst(I)-nitrát oldatból mekkora tömegű nátrium-bromiddal lehet leválasztani az összes csapadékot?
8. Egy szennyeződések is tartalmazó, 2,00 g tömegű nátrium-szulfát-mintát vízben oldottunk, majd fölös mennyiségű bárium-klorid-oldatot adtunk az oldathoz. Ekkor 1,95 g fehér csapadék keletkezett. Hány w% nátrium-szulfát volt az eredeti mintában, ha tudjuk, hogy a szennyeződés nem lépett a bárium-kloriddal reakcióba?
9. Szennyezett réz(II)-klorid minta 3,50 g-ját feleslegben vett nátrium-karbonát-oldattal hoztunk kölcsönhatásba. A folyamat során 2,85 g tömegű réz(II)-karbonát keletkezett. Hány tömegszázalék réz(II)-kloridot tartalmazott az eredeti minta, ha tudjuk, hogy a szennyeződés nem lépett reakcióba a reagenssel?
10. Egy bárium-kloridot tartalmazó törzsoldat térfogata 100,00 cm³. Ennek a törzsoldatnak a 20,00 cm³-es részleteit fölös mennyiségű kálium-szulfát-oldattal kezelve átlagosan 2,45 g tömegű csapadék vált le. Hány g bárium-kloridot tartalmazott a törzsoldat? Milyen volt a törzsoldat mol/dm³-ben kifejezett koncentrációja bárium-kloridra nézve?
11. 250,00 cm³ térfogatú, ezüst(I)-nitrát-törzsoldat 10,00 cm³-es részleteit fölös mennyiségű kálium-klorid-oldattal reagáltatva átlagosan 1,75 g tömegű fehér csapadék vált le. Hány g ezüst(I)-nitrát volt oldva a törzsoldatban? Adjuk meg a törzsoldat ezüst(I)-nitrát-koncentrációját!
12. 500,00 cm³ térfogatú, cink-nitrát-törzsoldat 25,00 cm³-es részleteit fölös mennyiségű nátrium-szulfid-oldattal reagáltatva átlagosan 6,25 g tömegű csapadék vált le. Hány g cink-nitrát volt oldva a törzsoldatban? Adjuk meg a törzsoldat cink-nitrát-koncentrációját mol/dm³-ben!
13. Egy ólom(II)-nitrátot tartalmazó törzsoldat 200,00 cm³ térfogatú. Ennek a törzsoldatnak a 25,00 cm³-es részleteit fölös mennyiségű kálium-szulfát-oldattal kezelve átlagosan 3,68 g tömegű csapadék vált le. Hány g ólom(II)-nitrátot tartalmazott a törzsoldat? Milyen volt a törzsoldat mol/dm³-ben kifejezett koncentrációja?

2. A tömeg szerinti elemzés (gravimetria)

A gravimetriás meghatározásokat az alkalmazott módszerek szerint csoportosíthatjuk. Megkülönböztetjük

- **a csapadékos módszert**, melynek lényege, hogy a meghatározandó alkotórész vizes oldatából alkalmas lecsapószerrel rosszul oldódó csapadékot választunk le, és annak tömegét mérjük;
- **a kioldásos módszert**, melynek során egy arra alkalmas eljárással a meghatározandó alkotórész mellől az idegen alkotórészeket kioldjuk, és a maradék csapadék tömegét mérjük;
- **az elpárologtatásos módszert**, melynek alkalmazásakor a meghatározandó alkotórészt elpárologtatjuk, és az elpárologtatott anyagot vagy a visszamaradt anyagot mérjük;
- **az elektrogravimetriás módszert**, amely szerint a meghatározandó alkotórészt elektromos egyenáram hatására leválasztjuk, és a leválasztott anyag tömegét mérjük.

A gravimetriás mérések előnye, hogy igen pontos meghatározást tesznek lehetővé, hiszen a tömeget 0,1 mg pontossággal tudjuk az analitikai mérlegen mérni, hátránya viszont, hogy a meghatározások időigényesek, a sok részfolyamat sok hibalehetőséget rejt magában, továbbá az, hogy tökéletesen oldhatatlan anyag nincs, így ez a meghatározásoknál hibaként jelentkezik.

2.1. A csapadékos módszer

A csapadékos módszer során a következő egymás utáni műveletet kell végrehajtani:

- a vizsgált anyagból mintát kell venni, majd azt elő kell készíteni a vizsgálatához;
- a vizsgált anyagból a meghatározandó alkotórészt valamilyen rosszul oldódó vegyület formájában le kell választani, csapadék alakba kell vinni;
- a leválasztott csapadékot mérésre alkalmassá kell tenni, ún. mérési alakba kell hozni;
- a mérési eredményből a sztöchiometria törvényei szerint következtetni kell a meghatározandó alkotórész mennyiségére.

2.1.1. A csapadék alak

A csapadék kiválasztásánál arra kell törekednünk, hogy a kivált anyag, az ún. csapadék vízben való oldhatósága elhanyagolható legyen (az oldhatóság 0,1 mg/dm³ koncentrációnál nem lehet nagyobb!).

Például a Ba²⁺-ionokat BaSO₄, a Ca²⁺-ionokat kalcium-oxalát – Ca(COO)₂ –, a Fe³⁺-ionokat Fe(OH)₃ stb. csapadék alakba vihetjük, mert ezek oldhatósága vízben elhanyagolhatóan kicsi.



Azt a vízben gyakorlatilag oldhatatlan vegyületet, amelyet a meghatározandó ion (alkotórész) lecsapásával alakítunk ki, csapadék alaknak nevezünk.

Ha a csapadék alak állandó és általunk pontosan ismert összetételű, akkor a rendszerből kiszűrve, kimosva, megszáritva mérhető, és a mérés eredményeiből a számítás elvégezhető.

Nem minden csapadék alak alkalmas azonban arra, hogy közvetlenül mérjük, és a mérési eredményből következtethessünk a vizsgált alkotórész mennyiségére. Így például a vas(III)-hidroxid leválásakor több-kevesebb vizet ragad magával, így a pontos összetétel ismeretlenné válik

számunkra. Ráadásul a vas(III)-hidroxid-csapadék összetétele állás közben megváltozhat. Ez a csapadék tehát alkalmatlan a közvetlen mérésre.

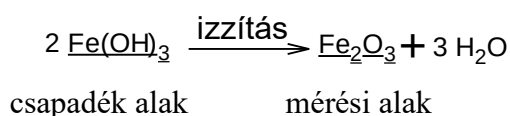
2.1.2. A mérési alak

Ha a csapadék összetétele nem egyértelmű, általunk nem pontosan ismert, akkor át kell alakítani ún. mérési alakká.



Az olyan csapadékot, amely pontosan ismert, állandó összetételű (nem bomlékony, nem illékony, nem higroszkópos, nem tartalmaz zárványokat), mérésre alkalmas, mérési alaknak nevezzük.

Az előzőekben említett vas(III)-hidroxid-csapadékot izzítani kell, ezáltal stabil, levegőn állandó és ismert összetételű, mérésre alkalmas vas(III)-oxid keletkezik belőle:



Általában kívánatos, hogy a csapadékot lehetőleg alacsony hőmérsékleten lehessen mérési formára alakítani, vagyis az, hogy a felületén kötött nedvességet könnyen el lehessen távolítani. Kívánatos továbbá az is, hogy a mérési alak moláris tömege a benne foglalt meghatározandó alkotórész moláris tömegéhez képest nagy legyen, mert így az egyes hibák az analízis eredményében kisebb hibát okoz.

2.1.3. A lecsapás

A gravimetriás meghatározások során nagy gondot kell fordítanunk arra, hogy a meghatározni kívánt alkotórészhez a csapadékkialakítás céljából megfelelő lecsapószeret válasszunk.

Olyan lecsapószerre van szükség, amely biztosítja, hogy

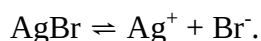
- a leválás teljes legyen,
- a csapadék gyakorlatilag oldhatatlan legyen,
- a csapadék jól kezelhető legyen (jól szűrhető, jól mosható),
- a csapadék összetétele feleljen meg a képletének, szennyező anyagokat ne tartalmazzon,
- könnyen mérési alakba hozható legyen.

A lecsapás tökéletessé tétele érdekében a lecsapószeret kis feleslegben kell alkalmazni.

A lecsapószer feleslegben való hozzáadásával a csapadékkal közös iont juttatunk valamilyen jól oldódó elektrolit formájában az oldatba.

A tömeghatás törvénye szilárd–folyadék heterogén egyensúlyi rendszerekre is kiterjeszthető. Ezt az teszi lehetővé, hogy *minden szilárd test egyensúlyban van az oldatában található ionjaival, ha a telített oldattal érintkezik.*

Induljunk ki a vízben nagyon rosszul oldódó ezüst(I)-bromid elektrolitból. A vízben annyi oldódik belőle, mint amennyi az oldhatósága. Ez adott hőmérsékleten állandó: $[\text{AgBr}] = \text{állandó}$. Ugyanakkor az oldott ezüst(I)-bromid ionjaira disszociál:



A tömeghatás törvényének alkalmazásával:

$$K_c = \frac{[Ag^+][Br^-]}{[AgBr]}$$

Az $[AgBr]$ = állandó, így az bevonható a K_c egyensúlyi állandóba. Az új állandót L -el jelölve:

$$L = [Ag^+][Br^-].$$

Az így kapott L ionszorzatot nevezzük az ezüst(I)-bromid **oldhatósági szorzatának**.

Tetszőleges összetételű B_mA_n összegképlettel felírható, nehezen oldódó só esetén:

$$L = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Általánosítva megállapíthatjuk, hogy



kevésbé oldódó elektrolitok telített oldatában az elektrolit ionjai megfelelő hatványon vett koncentrációinak szorzata állandó hőmérsékleten állandó számot, az oldhatósági szorzatot adja.

Az oldhatósági szorzattal kapcsolatban meg kell jegyezni:

- A fenti összefüggés megközelítően érvényes, mert csak akkor alkalmazható, ha a telített oldat híg.
- A telített oldatban csak az ionkoncentrációk szorzata állandó; az egyes ionfajták koncentrációi állandó hőmérsékleten is változhatnak. Ha például bárium-szulfát telített vi-
zes oldatához bárium-klorid-oldatot adunk, akkor bárium-szulfát válik ki. A megnöve-
kedett báriumion-koncentráció miatt ugyanis a szulfácion-koncentrációnak csökkennie
kell. Ez pedig az oldhatóság csökkenését jelenti. Általánosítva:



minden elektrolit oldhatósága csökken, ha oldatához közös iont tartalmazó elektrolitot kis mennyiségben hozzáadunk.

- Az oldhatósági szorzat, és így az oldhatóság is növekszik a hőmérséklet emelésekor.

Az oldhatóság az anyagi minőségen és a hőmérsékleten kívül a jelenlévő elektrolit tulajdonsá-
gától is függ.

Saját iont

- kis koncentrációban tartalmazó elektrolit jelenlétében csökken és
- nagy koncentráció alkalmazása esetén pedig növekszik vagy csökken az oldhatóság.

Idegen ionokat tartalmazó elektrolitok jelenlétében

- nem változik az oldhatóság, ha annak koncentrációja kicsi és
- növekszik az oldhatóság értéke, ha azt töményebb oldatban alkalmazzuk.

A csapadékok tulajdonságai (tisztaságuk, szűrhetőségük, moshatóságuk) analitikai szempont-
ból döntő jelentőségűek, ezért a csapadékok kialakításakor, a lecsapás művelete során úgy kell
megválasztani a körülményeket, a lecsapás módját, hogy minél könnyebben kezelhető csapa-
dékot kapjunk.

A cél

- kristályos szerkezetű,
- nem túl apró szemcsés,

- zárványokat, elegykristályt nem tartalmazó csapadék leválasztása.

A lecsapás műveletét a következő általános szabályok szerint végezzük:

- a) A minta, illetve a lecsapószer koncentrációját helyesen válasszuk meg!
Nem célszerű túl tömény oldatokkal dolgozni, mert
 - apró szemcsés csapadék keletkezhet,
 - a tömény mintából kis térfogatot kivéve a térfogatmérésnél elkövetett hiba százalékosan nagyra adódik, ha viszont nagyobb térfogatot veszünk ki, túl sok csapadék keletkezik, amit mosni, szűrni, szárítani, izzítani nagyon nehéz,
 - a túl tömény lecsapószerből kis feleslegben adagolni nehéz.Ha nagyon híg a rendszer, akkor a csapadékból túl sok feloldódik.
- b) A lecsapást kis túltelítettség mellett célszerű végezni.
A lecsapószeret ennek érdekében cseppenként, állandó kevergetés közben adjuk a mintához.
- c) A csapadék leválasztását – ha lehet – forrón (az oldat forráspontja közelében) végezzük.
- d) A lecsapószer kis feleslegben alkalmazzuk!
A lecsapószer nagy feleslege sóhatás vagy komplexképződés miatt megnövelheti a csapadék oldhatóságát.
- e) A lecsapás befejezése után célszerű a csapadékot az anyalúggal állni hagyni, hogy eközben a leválás teljes legyen.
- f) Ha a csapadék mégis olyan mennyiségű szennyezést tartalmaz, amely mosással nem távolítható el, a kissé kimosott csapadékot feloldjuk és ismét leválasztjuk.
- g) A csapadék leválasztását mindig homogén rendszerből végezzük.

2.1.4. A csapadékok szűrése és mosása

2.1.4.1. A szűrés

A csapadéknak az oldattól való elválasztását a csapadék további feldolgozásától függően szűrőpapíron vagy szűrőtégelyen (üvegszűrőn) végezzük.

Szűrés szűrőpapíron

A tömeg szerinti analízis céljaira ásványi anyagoktól megtisztított „kvantitatív szűrőpapírt” használunk, amely mérhető hamu visszamaradása nélkül ég el.

Szűrőpapírt főként kocsonyás csapadékokhoz, valamint olyan csapadékokhoz alkalmazunk, amelyeket mérés előtt izzítani kell. A szűrőpapír higroszkóposága miatt a csapadékot nem mérhetjük a szűrőpapíron, hanem a papírost a mért tömegű tégelyben el kell hamvasztani és a visszamaradt csapadék tömegét mérni. Ezért fontos, hogy a szűrőpapír a mérést meghamisító tömegű hamut ne hagyjon vissza.

Szűrés szűrőtégelyen

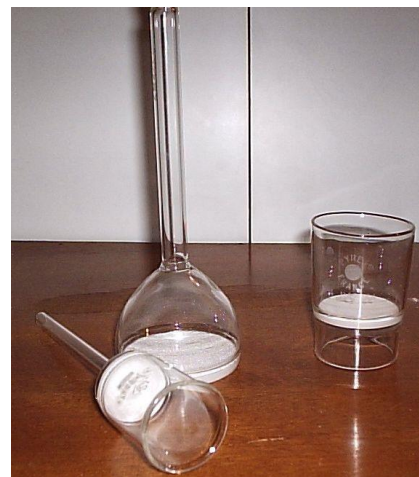
A szűrőtégelyek a modern gravimetriának igen kényelmes eszközei, mert a szűrő, a tölcser és a tégely előnyeit egyesítik magukba.

Előnyeik a szűrőpapírral szemben:

- szerves anyagot nem tartalmaznak,
- tömegük állandó,
- nem higroszkóposak.

Legáltalánosabban használt alakjuk:

- az üveg szűrőtégely (üvegszűrő) (4. ábra),
- a porcelán szűrőtégely,
- a Gooch-tégely,
- az üvegből készült szűrőtölcsér.



4. ábra - Üvegszűrők

Az üvegszűrők szűrőrétege pórusos üvegrétegből áll, amely üvegpor sajtolása útján készül. Előnyük, hogy átlátszóak, tisztaságuk könnyen ellenőrizhető és a csapadékot a szárítás után közvetlenül a szűrőn mérhetjük. A szűrőrétegük adszorpcióra kevésbé hajlamos, így biztosabban kimosható. Az üres szűrővel ugyanazokat a mosási és szárítási műveleteket kell elvégeznünk, mint a csapadékot tartalmazó szűrővel!

Hátrányuk, hogy nem izzíthatók, a pórusok közt maradt csapadéknymokat csak kémiai oldószerekkel távolíthatjuk el, így a tisztításuk körülményes.

Az üvegszűrők 160 °C-ra fűtött szárítószekrényből közvetlenül a hideg exsikkátorba tehetők, az elrepedés veszélye nélkül. Óvatos melegítéssel akár 450 °C-ig is felhevíthetők. Erős lúgok, illetve a foly sav megtámadja.

A porcelán szűrőtégelyek mázas falú, pórusos fenéklemezű, hőálló tégelyek. Beforrasztott és ráforrasztott fenéklemezzel készülnek. Előnyük, hogy izzíthatók, pórusnagyságuk egyenletesebb, mint az üvegszűrőké, tömegállandóságuk nagyobb, lúgokkal szemben ellenállóak. Izzítási közvetlen lángon nem szabad, izzítókemencét célszerű alkalmazni. Hátrányuk, hogy érzékenyek a gyors hőmérséklet-változásra, illetve könnyen repednek a szűrőréteg beforrasztása mentén.

A szűrőtégelyeken mindig vákuum segítségével szűrünk.

2.1.4.2. A csapadékok mosása

Mosáskor a csapadék mellől el kell távolítanunk az idegen anyagokat, amelyek a csapadék tömegét megzavarják.

A csapadékok mosására a tiszta víz a gyakorlatban csak ritkán alkalmazható mosófolyadék. Vízzel való mosáskor ugyanis a következő hibák léphetnek fel:

- a csapadék vízben való oldhatósága nem elhanyagolható,
- a kolloid szerkezetű csapadékok felületéről a víz kimossa az adszorbeált ionokat és ez a peptizációt elősegíti,
- a víz a gyenge savak és bázisok sóinak hidrolízisét elősegíti, megváltoztatja a csapadék összetételét, illetve a kimosandó só bázisos só alakjában kicsapja.

Éppen ezért mosófolyadéknak legtöbbször híg elektrolitoldatot használunk. Az ezzel szemben támasztott követelmények:

- a mosófolyadék a csapadékok hőkezelése során maradéktalanul eltávozzon,
- a levegőre érzékeny csapadékok mosására alkalmazott mosófolyadékok akadályozzák meg a csapadék oxidációját.

A mosófolyadékokat aszerint csoportosíthatjuk, hogy alkalmazásukkal milyen egyéb célt akarunk elérni:

- a csapadék oldhatóságát csökkentő, illetve
- a hidrolízist megakadályozó mosófolyadékok.

A csapadékmosás művelete igen nagy figyelmet igénylő analitikai művelet. Kétféleképpen végezhetjük:

- dekantálással, illetve
- szűrőn történő mosással.

2.1.5. A csapadékok hőkezelése

A szűrőre gyűjtött és kimosott csapadékot hőkezeléssel hozhatjuk mérhető alakba.



A hőkezelésnek az a célja, hogy a csapadékból a fizikailag, illetve kémiaiilag kötött nedvességet eltávolítsa, illetve a nem sztöchiometrikus összetételű, levegőn nem állandó csapadék alakot mérési alakká változtassuk (kémiaiilag átalakítsuk).

2.1.5.1. A csapadékok szárítása

A csapadéknak mérésre való előkészítése során szárítási műveletet akkor alkalmazunk, ha:

- az izzítás hőmérséklete alatt is stabil formába hozható a csapadék, azaz a csapadék alak egyben mérési alak is,
- a csapadékot nem szűrőpapíron szűrtük.

A szárítás művelete elvégezhető:

- szobahőmérsékleten, illetve
- szárítószekrényben (80 – 240 °C hőmérséklet-tartományban).

Szobahőmérsékleten a szárítást (légszáraz állapotba hozást) úgy végezzük, hogy a szűrőtégelyben lévő csapadékot alkohollal jól átmossuk, majd kb. 30-40 percig levegőt szívattunk át rajta. A szárítószekrényben a csapadékot az analitikai előírásban megadott hőmérsékleten kell tömegállandóságig szárítani.

A szűrési művelet előtt az üres tégellyel ugyanezeket a műveleteket el kell végezni!

A csapadék tömegét a csapadékkal teli és az üres tégely tömege közötti különbség adja.

2.1.5.2. A szűrőpapír elhamvasztása, a csapadék izzítása

Amennyiben a csapadékot szűrőpapíron szűrtük le, mérés előtt a szűrőpapírt el kell hamvasztani.

Amikor csak lehetséges, a szűrőpapírt szárazon hamvasztjuk el. A nedves szűrőpapírt a tölcserből csipesszel kivesszük, szélét a csapadékra hajtogatjuk, és a kis, zárt szűrőpapírhengert lefelé fordítva, az előre kiizzított és lemért tégelybe állítjuk. A tégelyt függőleges helyzetben igen kis lángon melegítjük, majd a láng erősítésével és a tégely süllyesztésével a papírost elszenesítjük, vigyázva arra, hogy a fejlődő gázok ne lobbanjanak lángra, mert a keletkező légörvények csapadékszemcséket ragadhatnak magukkal.

Igen fontos, hogy a szűrőpapír szenesedése lehetőleg alacsony hőmérsékleten menjen végbe, és laza szerkezetű szén keletkezzen.

Miután a gázfejlődés megszűnt, a tégelyt ferdére állítjuk, hogy a levegő akadálytalanul cirkulálhasson a tégelyben, az égéstermékek viszont ne jussanak bele. A lángot egészen a tégely falához közelítjük, és a szén eléégése után kiizzítjuk a tégely falát is, hogy a ráakódott korom teljesen elégjen.

A szűrőpapír teljes elhamvasztása után a csapadék izzítása következik. Az izzítást gázégővel vagy elektromos kemencében végezhetjük.

2.2. Ellenőrző kérdések, feladatok

1. Melyek a gravimetriás mérések előnyei és hátrányai?
2. Mi a csapadékos módszer előnye?
3. Melyek a csapadékos módszer főbb lépései?
4. Miben különbözik a csapadék- és a mérési alak?
5. Hogyan kell a lecsapószer adagolni?
6. Mi egy jó lecsapószer 3-4 fontosabb tulajdonsága?
7. Adja meg a bárium-szulfát oldhatósági szorzatát!
8. Mi az üvegszűrőn történő szűrés előnye?
9. Milyen mosófolyadékot szokás a csapadék mosására alkalmazni?
10. Hogyan lehet a csapadékot szárítani?

2.3. Számítási feladatok

1. Nátrium-klorid-oldatból a kloridiont ezüst(I)-klorid alakjában leválasztottuk. A csapadék tömege a szárítás után 0,5025 g volt. Számítsuk ki az oldat konyhasótartamát!
2. Vas(III)-ionokat tartalmazó oldatból – megfelelő kezelés után – 0,2564 g kiizzított vas(III)-oxid-csapadékot kaptunk. Hány mg volt az oldat vas(III)-tartalma?
3. Valamely ezüst(I)-ionokat tartalmazó oldatból az Ag^+ -ionokat AgBr alakjában választottuk le. Az ezüst(I)-bromid tömege a szárítás után 0,6968 g. Hány mg ezüst(I)-iont tartalmazott az oldat?
4. Báriumionokat tartalmazó oldatból a Ba^{2+} -ionokat bárium-szulfát alakjában leválasztottuk. A kapott csapadék tömege 0,0275 g volt. Hány mg az oldat bárium-tartalma?
5. Egy kloridokat tartalmazó, 0,666 g tömegű szennyezett minta elemzésekor 0,531 g PbCl_2 -csapadék választható le. Hány w% a minta kloridion-tartalma?
6. 1,350 g szennyezett kálium-kloridot vízben oldottunk, majd fölös mennyiségű ezüst(I)-nitrátot adtunk hozzá. Ekkor 2,521 g csapadék válik le. Mennyi volt a minta tömegszázalékos KCl -tartalma?
7. Egy oldat 345,0 mg Fe^{3+} -iont tartalmaz. Hány milligramm kiizzított Fe_2O_3 -csapadék nyerhető ki az oldatból 98,00 w%-os hatékonyságot feltételezve?
8. 1,054 g Al^{3+} -ot tartalmazó oldatból mennyi kiizzított Al_2O_3 -ot kapunk, ha a meghatározást az oldat 1/5-éből végezzük? Hány g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -nak felel meg az oldat alumínium-tartalma?
9. Hány mg kiizzított vas(III)-oxid-csapadék nyerhető ki 120,00 g tömegű, 2,00 w%-os FeSO_4 -oldat 1/10-ed részéből?
10. Hány cm^3 1,00 w%-os kálium-klorid-oldatra ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$) van szükség ahhoz, hogy a 75,0 g tömegű, ezüst(I)-ionokat 0,150 w%-ban tartalmazó ércből az összes ezüstöt leválasszuk úgy, hogy a reagenst 20,0 % feleslegben alkalmazzuk?

11. Egy mangánionokat tartalmazó ércminta tömege 1,4814 g. Ezt a mintát salétromsavban főzve a mangán(III)-nitrát képződik. A lehűtést követően az oldat savasságát megszüntetjük, majd kén-hidrogén-gázt vezetünk bele. Ekkor 0,3451 g Mn_2S_3 csapadék válik le. Hány tömegszázalék mangánt tartalmazott az érc?
12. Egy mészkőminta 1,800 g-ját sósavban teljesen feloldjuk. A keletkezett kalciumionokat $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ (ammónium-oxalát) feleslege segítségével $\text{Ca}(\text{COO})_2$ (kalcium-oxalát) formájában lecsapjuk. A kivált csapadék a szárítást és szűrést követően 2,187 g tömegűnek adódott. Határozzuk meg a minta w%-os kalcium-tartalmát!
13. Egy üres izzítótégely tömege 14,686 g. A tégelybe kristályvizet magnézium-szulfátot is helyezve, majd a tömeget ismételtén megmérve 15,472 g-ot kaptunk. A tégely tartalmát kiizzítva, majd az együttes tömeget újból megmérve 15,072 g-nyi mennyiséget határoztunk meg. Mi a kristályvizet só képlete?
14. Egy kristályvizet bárium-halogenid képlete a következő: $\text{BaX}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ahol az X a halogenidiont jelöli. A kristályvizet bárium-halogenid, 0,292 g tömegű mintáját 225 cm^3 vízben feloldottunk, majd fölös mennyiségű kénsavval kezeltük. Az így kapott csapadékos oldatot 45 percig főztük, majd a bárium-szulfátot leszűrtük, mostuk és szárítottuk. A kivált csapadék tömege 0,279 g volt. Melyik halogenidiont tartalmazta a minta?
15. Egy 0,993 g tömegű, nátrium-kloridot és kálium-kloridot tartalmazó porkeveréket ezüst(I)-nitráttal kezeltünk. A levált csapadék 2,140 g tömegűnek adódott. Adjuk meg a porkeverék w%-os összetételét!
16. 0,9668 g-ot lemértünk vegytiszta CaCO_3 és SrCO_3 keverékéből, majd fölös mennyiségű kénsavat adtunk hozzá. A kiizított stroncium-szulfát- és kalcium-szulfát-csapadék együttes tömege 1,2558 g. Határozzuk meg a keverék tömegszázalékos összetételét!
17. Egy 1,000 g tömegű keverék higany(I)-kloridot (Hg_2Cl_2) és higany(I)-bromidot (Hg_2Br_2) tartalmaz. A keverékből kinyerhető fém tömege 0,750 g. Hány w% higany(I)-kloridot tartalmazott az eredeti keverék?
18. Vegytiszta CaCO_3 és SrCO_3 keverékének elemzése céljából lemértünk 0,8254 g-ot, és kiizzítottuk. A keverék tömege a kiizzítás után 0,5262 g volt. Adjuk meg a keverék w%-os összetételét!
19. Egy 6,000 g tömegű Sn–Pb ötvözetet salétromsavban oldottunk fel. Ezután tömény kénsav hatására 3,380 g tömegű PbSO_4 csapadék vált le. Hány w% ónt tartalmazott a minta, ha feltételezzük, hogy az összes ólom lecsapódott?
20. Egy 1,500 g tömegű porkeverék 75,00 w% kálium-szulfátot, illetve 25,00 w% MSO_4 -ot tartalmaz. A mintát feloldva, majd fölös mennyiségű bárium-nitrát-oldattal kezelve 2,235 g tömegű bárium-szulfát csapadékot eredményez. Mi lehet a fémion az ismeretlen fém-szulfátban?

3. A térfogatós elemzés (titrimetria)

3.1. A térfogatós elemzések elve

A klasszikus mennyiségi elemzésnek az egyik legjelentősebb módszere a **térfogatós elemzés**, vagy idegen szóval a titrimetria.

Az eljárás lényege, hogy a vizsgált anyag oldatához olyan kémszert adunk, amely gyors, általunk ismert, egyértelmű, egyirányú reakcióba lép a meghatározandó alkotórésszel. Amennyiben a kémszer koncentrációját ismerjük, és mérni tudjuk, a reakció teljes lejátszódásához szükséges reagens oldat térfogatát, a sztöchiometria szabályai szerint következtetni tudunk a keresett alkotórész mennyiségére.



Mérőoldatnak nevezzük azt az ismert koncentrációjú kémszert, amelynek a reakció teljes lejátszódásához szükséges térfogatából következtetünk a vizsgált anyag mennyiségére.



A mérőoldatot addig kell a vizsgált komponenst tartalmazó oldathoz adagolni, amíg az egyenértékpontot el nem érjük, azaz, amíg a reagens (mérőoldat) és a vizsgált anyag maradék nélkül, ekvivalens mennyiségben el nem reagál egymással. A reakció végpontjában, az egyenértékpontban sem a mérőoldat, sem a vizsgált alkotórész nem maradhat feleslegben!

A műveletet titrálásnak nevezzük.

A reakció végpontjának a jelzésére – ha ezt az oldat színének a megváltozása külön nem jelzi – általában **indikátorokat** (jelzőket) használunk, amelyek a reakció befejezését, az egyenértékpont elérését élénk színváltozással jelzik.

Ez a végpontjelzés meglehetősen szubjektív módszer, a szemünk színérzékelő hatásán alapszik. A végpontjelzés megoldható objektív módszerrel is, amikor valamilyen elektromos műszer jelzi a titrálási művelet befejezését.

3.1.1. A térfogatós módszer alkalmazhatóságának feltételei

A térfogatós elemzés során – hasonlóan a gravimetriás eljárásokhoz – a vizsgált anyag egy általunk ismert, pontosan bemért részletén hajtunk végre kémiai változást. A lejátszódó folyamatok egyszerű kémiai reakcióegyenlettel leírhatóak, teljesen végbemenő, sztöchiometriailag egyértelmű reakciók.

Ha találunk is olyan reagenst, amely a fenti feltételek szerint reagál a mintánk vizsgált anyag-tartalmával, ez a reagens csak akkor használható mérőoldatként, ha a mintához való adagolása eredményeképpen

- a reakció végpontjában a vizsgált anyag tulajdonságaiban ugrásszerű változás következik be (például a kémhatás savasból lúgosba csap át, megváltozik a rendszer elektromos vezetése stb.), illetve
- a reakció végpontját alkalmas indikátorral vagy műszerrel jelezni tudjuk.

A titrimetria előnye a gravimetriával szemben a gyorsaságában rejlik, hátránya viszont, hogy kevésbé pontos, mivel térfogatmérésen alapul, a térfogatmérés pontossága pedig kisebb, mint a tömegmérésé. Emellett a módszer hibája is nagyobb, mint a gravimetriás meghatározásoké.

E hátránya ellenére a titrimetria igen elterjedt. Kiválóan alkalmas például a gyors, üzemi ellenőrzésre, és mindenütt alkalmazzák, ahol nem a túlzott pontosság, hanem a gyorsaság a fő követelmény.

3.2. A térfogatos elemzések csoportosítása

A térfogatos elemző eljárásokat a mérőoldat és a vizsgált alkotórész között végbemenő reakció típusa szerint csoportosítjuk.

Alapvetően a kémiai reakciók két típusba sorolhatók: **elektronátmenet** (vagyis oxidációs szám változás) **nélküli**, valamint **elektronátmenettel járó** (redoxi) **reakciókat** ismerünk.

3.2.1. Az elektronátmenet nélküli reakciók

Ezekben a folyamatokban a rendszerben lévő szabad ionok ütközésének eredményeképpen disszociálatlan molekulák, illetve ion- vagy atomrácsos szerkezetű csapadékok keletkeznek. Ezekre a reakciókra jellemző, hogy pillanatszerűen mennek végbe, hiszen a szabad ionok valamennyi ütközése hasznos ütközés.

Reakciótípus szerint megkülönböztetünk:

- semlegesítési- (sav-bázis meghatározásokat),
- csapadékképződési- (csapadékos titrálásokat), illetve
- komplexképzési folyamatokat (komplexometriás méréseket).

3.2.2. Az elektronátmenettel járó reakciók

A vizsgált alkotórész és a mérőoldat között végbemehet az oxidációs számok változásával járó reakció is. Az ilyen reakciók során az egymásra ható anyagok atomjai elektronokat adnak le (oxidálódnak), illetve vesznek fel (redukálódnak). Ilyen redoxi folyamat is lehet alapja a térfogatos elemző meghatározásoknak. Ezt a módszert redoximetriának nevezzük.

A titrimetria alkalmazhatóságát megszabó feltételek között fontos kikötés, hogy a mérőoldat és a mért anyag között gyors reakció játszódjék le. A redoxi titrálásoknál ezt csak abban az esetben biztosíthatjuk, ha a mérőoldat erélyes oxidáló vagy redukáló tulajdonságú anyag, és a vizsgált anyag is könnyen vihető redoxi folyamatba.

A redoximetriás meghatározásokat tovább csoportosíthatjuk, így a titrálás során használt mérőoldat alapján megkülönböztetünk:

- permanganometriát (a mérőoldat KMnO_4),
- bromatometriát (a mérőoldat KBrO_3),
- kromatometriát (a mérőoldat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
- cerimetriát (a mérőoldat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), illetve
- jodometriát (a mérőoldat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, illetve jódooldat).

A felsorolt mérőoldatok közül az első négy oxidálószer, tehát redukáló hatású anyagokat tudunk mérni velük, míg a nátrium-tioszulfát-mérőoldat redukáló hatású, így azzal oxidálószer meghatározhatók meg.

3.3. A térfogatos elemzések mérőoldatai

A térfogatos elemzésben csak olyan kémszer alkalmas mérőoldatként való felhasználásra, amely eleget tesz az alábbi követelményeknek:

- a meghatározandó alkotórésszel gyors, sztöchiometriásan egyértelmű, egyirányú reakcióba lép,
- lehetőleg vízoldható, vagy alkalmas oldószerben könnyen oldódik,
- tisztán áll rendelkezésünkre,

- nem bomlékony, nem illékony, oldata állás közben viszonylag állandó koncentrációjú marad,
- lehetőleg olcsó.

3.3.1. A mérőoldatok készítése

3.3.1.1. A mérőoldat koncentrációjának megválasztása

A mérőoldatok koncentrációjának megválasztásában arra kell törekedni, hogy a végpontot minél nagyobb pontossággal tudjuk megállapítani. A végpont észlelése akkor a legpontosabb, ha:

- a titrálás kb. $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú anyagi rendszerben megy végbe;
- a meghatározáshoz egyszeri bemérésre a mérőoldatból $20\text{--}35 \text{ cm}^3$ fogy, mert a bürettáról ekkora térfogatot lehet a legpontosabban meghatározni. Ha kisebb a fogyás, például 10 cm^3 alatti, a végpontban elkövetett leolvasási hiba százalékosan a megengedett hibahatárnál többnek fog adódni.

A fenti követelmények biztosítására célszerű a mérőoldat koncentrációját $1,0\text{--}0,05 \text{ mol/dm}^3$ töménységűre választani. Ha ennél töményebb mérőoldattal dolgozunk, a titrálás során elkövetett hiba a mérőoldat adagolásában még egyetlen csepp esetén is jelentős lehet. Az $0,05 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációnál kisebb koncentrációjú mérőoldat sok esetben azért nem jó, mert a végpontot nem tudjuk pontosan észlelni a felhígult rendszerben.

3.3.1.2. Névleges (közelítően pontos) koncentrációjú mérőoldatok készítése

Adott térfogatú és koncentrációjú mérőoldat készítéséhez könnyen ki tudjuk számítani, hogy mennyi hatóanyagra van szükségünk. A legtöbb esetben azonban a leggondosabb méréssel sem tudunk pontos koncentrációjú oldatot készíteni, mert az alapanyagunk

- nem kellő tisztaságú, vagy
- levegőn nem állandó a tömege, mert higroszkópos, elfolyósodik, karbonátosodik, oxidálódik, redukálódik, párolog stb.

Ilyen esetben nincs értelme a készítendő oldathoz a szilárd alapanyagot analitikai mérlegen mérni, illetve az oldatot mérőlombikban készíteni, hiszen úgyis csak közelítő pontossággal tudjuk az adott koncentrációjú oldatot elkészíteni. Az így elkészített oldatnak csak a **névleges koncentrációját** ismerjük. Az ilyen névleges koncentrációjú oldat pontos koncentrációját titrálással kell meghatározni. Ezt a műveletet régebben **faktorozásnak** nevezték.

Ilyen helyzettel találkozunk például a NaOH-, KOH-, a HCl-, az oxálsav-, a KMnO_4 -mérőoldatok esetében.

3.3.1.3. Pontos koncentrációjú mérőoldatok készítése

Adott térfogatú és koncentrációjú mérőoldat készítésekor a számított mennyiségű alapanyagot be tudjuk mérni, és pontos koncentrációjú oldatot tudunk készíteni, ha

- a mérőoldat hatóanyaga tisztán áll rendelkezésünkre (nem tartalmaz zárványokat, változó mennyiségű kristályvizet, az összetétele pontosan ismert),
- a levegőn állandó, vagyis nem higroszkópos, nem karbonátosodik, nem oxidálódik, nem redukálódik, nem bomlékony, nem illékony.

Ha a mérőoldat alapanyaga eleget tesz a fenti feltételeknek, akkor beméréssel pontos koncentrációjú oldatot készíthetünk belőle. Ez esetben a bemérést analitikai mérlegen, $0,1 \text{ mg}$ pontossággal kell elvégezni, és a folyadék térfogatmérésére is pontos térfogatmérő eszközöket (mérőlombikot, bürettát, pipettát) kell használnunk. Így készítjük például AgNO_3 -mérőoldatot.

3.3.2. A mérőoldatok pontos koncentrációjának meghatározása titrálással

Ha a mérőoldat hatóanyaga nem mérhető be pontosan, az oldat pontos koncentrációjának meghatározásához segédanyagot kell igénybe venni. Ez a segédanyag ugyanolyan típusú reakcióba lép a mérőoldattal, mint a titráláskor a vizsgálandó anyaggal.

A segédanyag lehet

- valamilyen pontosan ismert koncentrációjú oldat, vagy az úgynevezett
- titeralapanyag.

Titeralapanyagként olyan vegyületeket használhatunk, amelyek

- tisztán rendelkezésünkre állnak,
- nem higroszkóposak, nem karbonátosodnak, nem tartalmaznak zárványokat, nem bomlanak, nem oxidálódnak, nem illékonyak,
- könnyen bemérhetők (lehetőleg szilárd halmazállapotúak),
- jól oldhatók,
- a mérőoldattal gyors, sztöchiometrikus reakcióba lépnek,
- esetében a reakció végpontja indikálható,
- lehetőleg nagy moláris tömegűek.

Az alkalmas titeralapanyag pontosan ismert tömegét reagáltatjuk a mérőoldattal, majd a számolt anyagmennyiségek alapján, a végbement reakció alapján következtetünk az oldat koncentrációjára.

Ilyen titeralapanyagot használunk például

- sav-: KHCO_3 , vízmentes Na_2CO_3 ;
- lúg-: $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
- KMnO_4 -mérőoldat esetén: $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{COO})_2\text{Na}_2$.

A titeralapanyaggal való koncentráció-meghatározásnál a titeralapanyagból annyit mérünk be analitikai mérlegen – 0,1 mg pontossággal –, hogy a mérőoldatból egyszeri titrálásra hozzávetőlegesen 20-25 cm³ fogyjon.

A bemérést elvégezhetjük külön-külön minden egyes titráláshoz, de készíthetünk a bemért titeralapanyagból törzsoldatot is. Az előbbi előnye, hogy pontosabb meghatározást tesz lehetővé, de lényegesen időigényesebb. A törzsoldat készítésekor ugyanis csupán egyszer kell a titeralapanyagból bemérést végezni, és az elkészített törzsoldatból több párhuzamos titrálást is végre lehet hajtani. Ennek a módszernek a hátránya, hogy a beméréssel elkövetett hiba minden titrálásnál jelentkezik, valamint az egyes titrálásokhoz kivett oldat mennyiségét csak kisebb pontossággal tudjuk mérni az alkalmazott térfogatmérő eszközzel.

Természetesen, ha törzsoldatot akarunk készíteni a titeralapanyagból, a bemérésnél ezt figyelembe kell venni. Célszerű annyi titeralapanyagot bemérni, hogy a vizsgált mérőoldatból a fogyás a törzsoldat egyszeri titrálásához kivett részletére 20-25 cm³ legyen.

3.4. A titrálás típusai

3.4.1. A közvetlen titrálás

A térfogatós elemzések legáltalánosabban használt módja a közvetlen titrálás. Ezt azokban az esetekben alkalmazzuk, ha a rendelkezésre álló mérőoldat a vizsgált anyaggal közvetlenül képes olyan gyors, egyértelmű, sztöchiometrikus reakcióba lépni, amely reakciónak a végpontját jelezni is tudjuk.

Közvetlen titrálást alkalmazhatunk:

- savak meghatározására lúg mérőoldattal,
- lúgok meghatározására sav mérőoldattal,
- redukáló tulajdonságú anyagok mérésére oxidálószerekkel,
- oxidáló hatású anyagok mérésére redukálószerekkel,
- fémionok mérésére alkalmas komplexekkel,
- fém-, illetve anionok mérésére mérőoldatként is használható lecsapószerekkel.

A közvetlen titrálások során a mérőoldat ekvivalenciapontig fogyott térfogatából közvetlenül egy lépésben következtethetünk a vizsgált alkotórész mennyiségére a sztöchiometria szabályai szerint.

3.4.2. A visszatitrálási módszer

A visszatitrálási módszer esetén a vizsgált anyaghoz ismert térfogatú reagenst adunk feleslegben. A reagens egy része a meghatározandó anyaggal elreagál. A fennmaradó, el nem reagált reagenst alkalmas mérőoldattal megmérjük. A hozzáadott és a titrálással meghatározott reagens mennyiségeinek különbsége megadja a vizsgált anyaggal egyenértékű reagens mennyiségét. A reakcióegyenlet ismeretében ezen adat birtokában a vizsgált anyagtartalmat számítani tudjuk. A visszatitrálási módszer gyakori meghatározási módszer a permanganometriában.

3.4.3. A kiszorítási titrálás

Ha valamilyen gyenge savnak erős bázissal alkotott sójára erős sav hat, a gyenge sav felszabadul sójából, miközben az erős savnak az erős bázissal alkotott sója keletkezik. Az erős sav tehát a gyenge savat a sójából kiszorítja.

A sav mérőoldatoknak KHCO_3 -ra, illetve Na_2CO_3 titralapanyagokra történő faktorozásakor a sav nem szabad bázisra, hanem a szénsav sójára hat, miközben ezt a sójából kiszorítja. Az ilyen titrálásokat kiszorítási titrálásoknak nevezzük.

Hasonló módon titrálhatók a gyenge bázishoz kötött erős savak is erős bázis mérőoldattal.

A titrálás sikerének feltétele, hogy az alkalmazott indikátor a kiszorított gyenge savra, illetve gyenge bázisra ne legyen érzékeny. Ha a kiszorított gyenge sav/bázis az oldatból nem távolítható el, az indikátorra gyakorolt hatását titráláskor tekintetbe kell venni. Az egyenértékponthoz tartozó pH-érték tehát nem $\text{pH} = 7$ lesz.

3.4.4. A közvetett titrálás

A közvetett titrálás lényege, hogy a vizsgált anyag mért mennyiségéhez olyan segédanyagot adunk feleslegben, amely reakcióba lép a meghatározandó alkotórésszel. A reakció eredményeképpen a vizsgált alkotórésszel ekvivalens mennyiségben olyan anyag keletkezik, amit a mérőoldattal meg lehet határozni. A mérőoldat tehát nem közvetlenül a mérendő anyaggal reagál. Ez utóbbira így csak közvetve, a segédanyag hatására felszabaduló elem vagy vegyület mennyiségéből következtethetünk.

Ilyen vizsgálatot végzünk jodometriás titrálás esetén is.

3.4.5. A fordított titrálás

A fordított titrálás kémiai lényegét tekintve a közvetlen titrálási módszerrel egyezik, a különbség csak a kivitel módjában van.

A titráláskor általában a mérőoldatot a bürettából engedjük a titrálólombikban lévő, ismert térfogatú (mennyiségű) mintához. Előfordulhat azonban, hogy olyan anyagot kell mérnünk, amely

a mérés során elillanhat, a levegő hatására elbomolhat. Ha az ilyen tulajdonságú anyagot titrálólombikba tesszük, és a titrálás során a gyorsabb reakció lejátszódása érdekében állandóan kevergetjük, rázogatjuk, a végbemenő bomlás, illetve a párolgás jelentős hibát okozhat. Ilyen esetben úgy helyes eljárunk, hogy az anyagok elhelyezését megfordítjuk: a titrálandó anyagot tesszük a bürettába, a mérőoldat ismert térfogatú részét mérjük a titrálólombikba.

3.5. A titráláskor előforduló hibák

A titrálás is egy mérés, s mint minden ilyen, bizonyos hibával jár. Így amennyiben ugyanabból a mintából a titrálást többször, egymás után megismétljük, nem pontosan ugyanazt a fogyást kapjuk, hanem az eredmények bizonyos szórást mutatnak.

Az eredményeink megítélése szempontjából fontos az **észlelési hiba** nagyságának ismerete.



Az észlelési hiba két részből tevődik össze: a szubjektív okokra visszavezethető véletlen hibából, és az objektív okokra visszavezethető rendszeres hibából.

3.5.1. A titrálás véletlen hibái

A véletlen hibák érzékszerveink tökéletlenségéből, az észlelő pillanatnyi fáradtságából, és a kísérleti feltételek kismértékű ellenőrizhetetlen ingadozásaiból származnak.

Ha a rendszeres hibákat kiküszöböljük, vagy legalábbis állandónak tartjuk (például ugyanazzal a bürettával, mérőoldattal és indikátorral végezzük a mérést), a többször megismételt titrálások eredményei a mért mennyiség valódi értékei körül szórást mutatnak. Ez onnan származik, hogy a véletlen hibák hol növelik, hol csökkentik az eredményt. A valódi értéket az észlelések számtani középértéke közelíti meg legjobban.

Egyetlen titrálás véletlen hibája elméletileg végtelen nagy, vagyis közel nulla a valószínűsége, hogy egyetlen titrálással a meghatározást pontosan elvégezhessük. A titrálásoknál tehát minél több, de legalább 3 párhuzamos mérést kell végezni. Fontos, hogy az átlagolt értékek száma páratlan legyen.

3.5.1.1. A szórás

Az egyes mérési adatsorok jellemzéséhez az átlagon kívül azt is fontos ismerni, hogy ezekhez viszonyítva hogyan helyezkednek el az adatok, azaz milyen a szóródásuk. A szóródásnak négyféle mutatóját szoktuk megkülönböztetni. Ezek:

- a terjedelem,
- a középeltérés,
- az átlagos abszolúteltérés, és
- a szórás.

A szórás azt méri, hogy az értékek a várható értéktől (középértéktől) milyen mértékben térnek el. A szórás kiszámításának a lépései:

1. Kiszámítjuk az adatok számtani közepét.
2. Kiszámítjuk az adatok eltérését a számtani középtől (az adatból kivonjuk a számtani közepet).
3. Kiszámítjuk a 2. lépésben kapott eltérések négyzetét.
4. Kiszámítjuk az „eltérés négyzeteknek” a számtani közepét.
5. Az eredményből négyzetgyököt vonunk.

Egy konkrét példa egy titrálás esetében

Legyen egy elméleti sav-bázis titrálás esetén a 3 párhuzamos fogyás a következő: 20,14 cm³, 20,26 cm³, illetve 20,08 cm³.

1. Kiszámítjuk a fogyások számtani közepét. ($A = a$ fogyások számtani közepe)

$$A = (20,14 + 20,26 + 20,08)/3 = 20,16 \text{ (cm}^3\text{)}$$
2. Kiszámítjuk a fogyások eltérését a számtani középtől (a fogyásokból kivonjuk a számtani közepet).
 A fogyások eltérése a számtani középtől:

$$20,14 - 20,16 = -0,02 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$20,26 - 20,16 = 0,10 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$20,08 - 20,16 = -0,08 \text{ (cm}^3\text{)}$$
3. Kiszámítjuk a 2. lépésben kapott eltérések négyzetét.

$$-0,02^2 = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$0,10^2 = 0,01$$

$$-0,08^2 = 6,4 \cdot 10^{-3}$$
4. Kiszámítjuk az „eltérés négyzeteknek” a számtani közepét.

$$(4 \cdot 10^{-4} + 0,01 + 6,4 \cdot 10^{-3})/3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$$
5. Az eredményből négyzetgyököt vonunk.

$$\sqrt{5,6 \cdot 10^{-3}} = 7,48 \cdot 10^{-2}$$

A szórás számításának képlete

$$D(A) = \sqrt{\frac{(x_1 - A)^2 + (x_2 - A)^2 + (x_3 - A)^2 + \dots + (x_n - A)^2}{n}}$$

ahol

A	a fogyások számtani közepe
x_i	az egyes fogyások értékei
n	a mérések száma

A szórás számítása számítógéppel

A legtöbb irodai táblázatkezelő szoftver segítségével nagyon egyszerűen kiszámolható a szórás. Alkalmas erre például a Microsoft® Excel, illetve a LibreOffice® Calc szoftvere is.

A számolás menete:

1. Vigyük fel egy oszlopba a fogyásértékeket.
2. Írjuk be az utolsó adat alá a következő utasítást, majd nyomjunk egy Enter-t.

$$=\text{szórásp(szám1:szám2)}$$

Itt a szám1, valamint a szám2 az első, illetve az utolsó mérési eredményt tartalmazó cella jele.

(Figyelj oda, hogy a *szórás* és a *szórásp* utasítások NEM ugyanazt az eredményt adják!)

3.5.2. A titrálás rendszeres hibái

A titrálás rendszeres hibái az alkalmazott módszer sajátos hibáin (például a nem teljesen végbemenő reakció) és a mérlegelési hibán kívül

- az eszközökből származó,
- a személyi,
- a műveletekből származó és
- a módszer hibáiból tevődnek össze.

A rendszeres hibák nem okoznak szórást, hanem többnyire állandó értékkel hamisítják meg a mérési eredményt. A reprodukálhatóság magában véve tehát nem mértéke az abszolút pontosságnak!

A rendszeres hibák felkutatását gyakran megkönnyíthetjük azzal, hogy egymástól lényegesen eltérő beméréseket ugyanazzal a mérőoldattal és indikátorral párhuzamosan titrálunk.

3.5.2.1. Az eszközökből származó hiba

Ide sorolhatjuk a mérőeszközök kalibrációs hibáit, amelyeket ismételt ellenőrzéssel küszöbölhetünk ki. A leolvasási hibát többszöri parallaxismentes leolvasással csökkenthetjük.

A térfogatmérő eszközök utánfolyási hibája a kalibrációkor mért kifolyási és utánfolyási idők pontos betartásával csökkenthető.

Nem célszerű úgy titrálni, hogy egy titráláshoz a bürettát többször fel kelljen tölteni.

Ide soroljuk a fentiekén kívül még a vegyszerek szennyeződéseiből, valamint az üvegből kioldódó zavaró anyagok által okozott hibákat is.

3.5.2.2. A személyi hiba

A kísérletező személyiségéből, egyéni adottságaiból származó hibák sorolhatók ide. Sokan például az indikátorok színváltozásait nem képesek helyesen észlelni annak ellenére, hogy nem minősíthetők „színvakoknak”.

A személyi hiba különös fajtája az „előítéletből” származó hiba. Ennek az a lényege, hogy a mérési eredmények megállapításánál hajlamosak vagyunk előző méréseink eredményei által befolyásoltatni magunkat. Így a második, vagy harmadik párhuzamos titráláskor hajlamosak vagyunk a bürettafogyást figyelni inkább, és kisebb figyelmet fordítunk az indikátor színátcsapására.

3.5.2.3. A műveletből származó hiba

Ebbe a csoportba sorolhatók azok a hibák, amelyek a helytelenül vagy gondatlanul végzett műveletekből adódnak. Ilyen hibák okozója lehet például a hulló por, a gázfejlődéskor vagy forraláskor bekövetkező fröccsenés, a túl nagy edény használata, a levegőből abszorbeálódott széndioxid, a mesterséges fénynél végzett titrálás. Ezek a hibák gondos, körültekintő munkával, a műveletek begyakorlásával és a munkakörülmények helyes megválasztásával kiküszöbölhetők.

3.5.2.4. A módszer hibái

Ezt a hibafajtát az alkalmazott módszer körülményei szabják meg. E hibát okozhatják a nem teljesen végbemenő folyamatok, a mellékfolyamatok, a csapadékos reakciókban a csapadék oldódása stb. A térfogatoss elemzéseknél majdnem mindig jelentkező hiba a csepphiba és az indikátorhiba.

A csepphiba

A titráláskor a mérőoldatot addig adagoljuk a meghatározandó anyaghoz, amíg az utoljára hozzáadott részlet – rendszerint 1 csepp – jól észlelhető változást (színváltozást, zavarosodást) idéz elő. Ilyenkor azonban valószínű, hogy ezzel az utolsó cseppel az oldatot már túltitráltuk. A csepphibát a megfelelő koncentrációjú mérőoldattal, óvatos titrálással és a csepp tört részeinek adagolásával csökkenthetjük.

Az indikátorhiba

Onnan származik, hogy a reakció végpontját jelző indikátor nem pontosan az egyenértékpontban jelez. Az indikátorhiba tisztán a lejátszódó kémiai folyamatától és az alkalmazott indikátor természetétől függ, nem csökkenthető tetszés szerint.

3.6. A sav-bázis meghatározások vizes oldatban

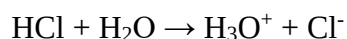
3.6.1. Az acidi-alkalimetriás titrálási görbék



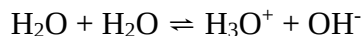
Az acidi-alkalimetriás titrálási görbékről nyomon követhetjük a pH-változást a mérőoldat adagolása függvényében.

Ha egy $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl-oldatot titrálunk $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-mérőoldattal, a kezdeti pH-érték 1 lesz.

A sósav erős sav, így a vízzel történő protonátadási folyamat erősen eltolódik az H_3O^+ -keletkezés irányába (teljes a disszociáció):



A mérőoldat adagolásával a rendszer pH-értéke mindaddig számottevően nem változik, amíg az E-pont (egyenértékpont) közelébe nem érünk (5. ábra). Ebben az E-pontban a rendszer pH-ját a víz protolitikus egyensúlya állítja be:

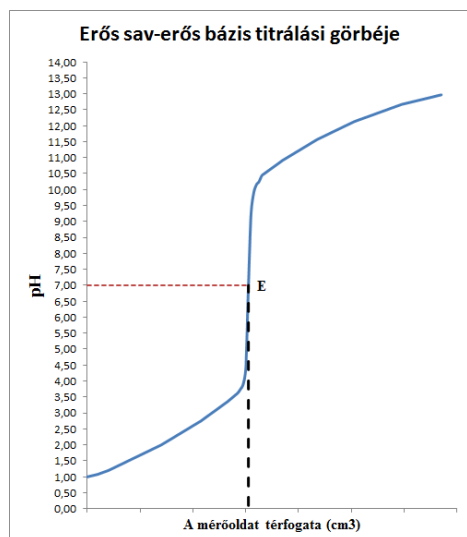


Az E-ponthoz tartozó pH-érték tehát 7 lesz.

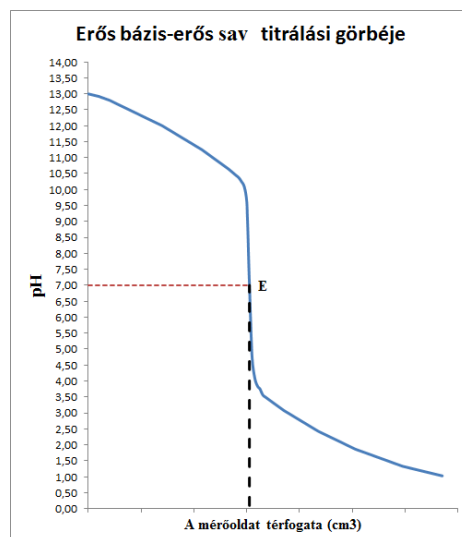
Az ekvivalenciapont közelében a rendszer igen érzékeny a sav, illetve a lúg hatására. A mérőoldat 1 cseppjének hatására is már ugrásszerűen lecsökken az H_3O^+ -koncentráció. Az E-ponttól kezdve a további lúgadagolás a protolitikus egyensúlyt erősen befolyásolja. A rendszerhez jutott lúg a víz autoprotolízisével keletkező oxóniumionokat köti meg, ami a OH^- -koncentráció rohamos emelkedését eredményezi.

Az ilyen típusú titrálási görbével rendelkező rendszerek végpontjelzése könnyen megoldható, az egyenértékpont helye igen pontosan meghatározható.

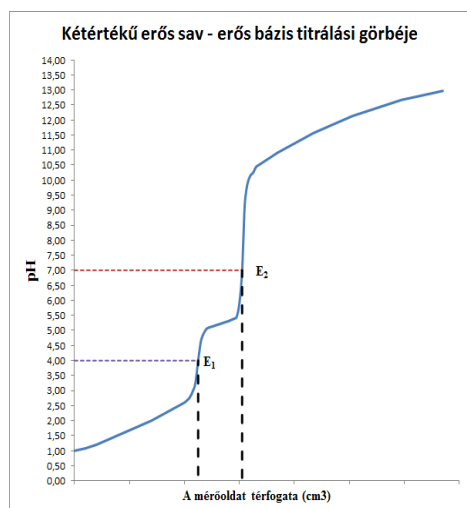
Ismerünk olyan savakat, illetve bázisokat is, amelyekben a protoncsere nem egy lépésben megy végbe. Ezek az ún. többértékű savak, illetve bázisok. A 7. ábra egy kétértékű savnak, a kénsavnak a NaOH-mérőoldattal való titrálását ábrázolja. A két lépcsőhöz két egyenértékpont is tartozik. Természetesen az első egyenértékpont még a savas tartományba esik, jelezve, hogy a hidrogén-szulfát-ion a tiszta vízzel szembe savként képes viselkedni. A második egyenértékpont viszont pont a semleges pH-értékre esik.



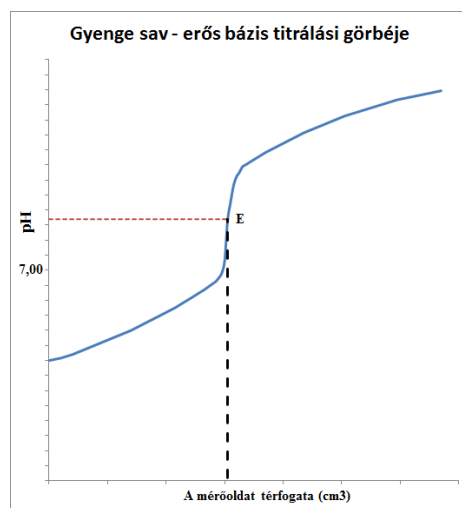
5. ábra - A kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú HCl-oldat koncentrációjának meghatározása NaOH-mérőoldattal



6. ábra - A kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldat koncentrációjának meghatározása HCl-mérőoldattal



7. ábra - Kétértékű erős sav titrálási görbéje



8. ábra - Gyenge sav mérése erős bázissal

A 8. ábrán egy gyenge savnak erős bázissal végzett titrálási görbéje látható. A titrálás kezdetén a kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú gyenge sav pH-ja lényegesen nagyobb 1-nél. Ez azt jelenti, hogy a gyenge sav protonátadó képessége a vízhez képest kisebb, az oxóniumion-koncentráció nem nagy. Az erős lúg adagolása a kis H₃O⁺-koncentrációban már kezdetben is jelentősebb változást idéz elő.

Az E-pont a lúgosan hidrolizáló só megjelenése miatt a lúgos pH-tartományba esik.

Természetesen, ha nem savakat titrálunk lúggal, hanem fordítva, akkor a görbék lefutása is fordított értelmű lesz, de ez sem az ekvivalenciapont helyén, sem a pH-ugrás nagyságán nem változtat (6. ábra).

3.6.2. Az acidi-alkalimetriás mérőoldatok

A sav-bázis titrálások mérőoldataként csupán erős elektrolitokat alkalmazhatunk.

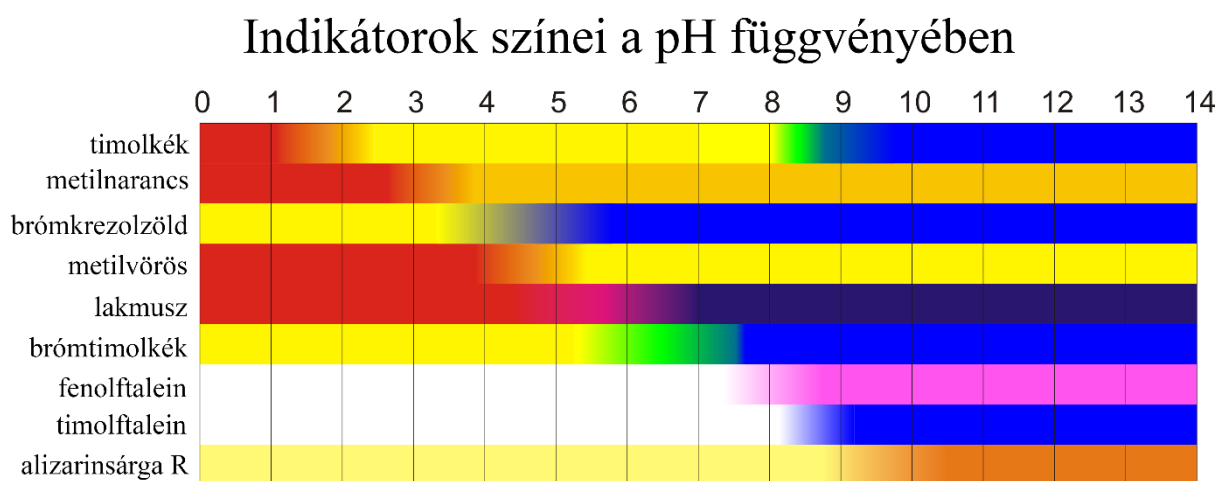
A leggyakrabban használt sav mérőoldatok a sósav és a kénsav. Lúg mérőoldatként NaOH-ot, illetve ritkábban KOH-ot használunk a gyakorlatban.

A sav mérőoldatok pontos koncentrációját KHCO_3 -tal, illetve vízmentes Na_2CO_3 -tal állapítjuk meg. A lúgoldatok pontos koncentrációját általában oxálsavval határozzuk meg.

3.6.3. A sav-bázis indikátorok

A sav-bázis titrálások egyenértékpontjában az oldat pH-értéke ugrásszerűen változik. Ennek a végpontnak a jelzésére legegyszerűbb módszer a sav-bázis indikátorok használata. Ezek olyan, általában szerves vegyületek, amelyek a pH-nak megfelelően színváltást mutatnak. A színváltó indikátorok gyenge szerves savak vagy bázisok. Vannak egyszínű indikátorok, amelyeknek vagy csak a savas, vagy csak a lúgos formája színes. A kétszínű indikátoroknál mindkét forma saját színnel bír.

Szemünk színérzékenysége nem tökéletes a fiziológiás sajátosságok miatt. Az indikátorok átcsapási pontját szemünk nem tudja észlelni, hanem csak az ún. átcsapási tartományt, amelyben szemünk a keverékszínt látja.



9. ábra - Néhány sav-bázis indikátor színe a pH függvényében

A végpont jelzésére az ekvivalenciaponthoz tartozó pH-érték alapján kell az indikátort kiválasztani.

Az indikátorok színátcsapását befolyásoló tényezők:

- az indikátorkoncentráció,
- a hőmérséklet,
- a sóhatás,
- az oldatok alkoholtartalma, valamint
- az oldatok szén-dioxid-tartalma.

3.6.4. Sav-bázis titrálással kapcsolatos számítási feladatok

1. Milyen koncentrációjú az a HCl-oldat, amelynek 10,00 cm³-ét 13,55 cm³ 0,1000 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat semlegesíti?
2. Egy sósav 20,00 cm³-ét 12,34 cm³ 0,1786 mol/dm³-es KOH-oldattal lehet semlegesíteni. Hány mol/dm³ a sósav koncentrációja?
3. 10,00 cm³ sósavat titrálunk 0,1003 mol/dm³-es NaOH-oldattal. A mérés során a lúgoldatból átlagosan 12,10 cm³ fogy. Mi a HCl-oldat koncentrációja?
4. Milyen koncentrációjú az az ecetsavoldat, amelynek 10,00 cm³-éhez 14,25 cm³ 0,0965 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat fogy?
5. Határozzuk meg annak a limonádénak a citromsav-tartalmát (2-hidroxi-propán-1,2,3-trikarbonsav), amelynek 25,00 cm³-e 16,55 cm³ 0,01670 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal közömbösíthető!
6. Mennyi a koncentrációja annak a citromsav-oldatnak (2-hidroxi-propán-1,2,3-trikarbonsav), amelynek 16,00 cm³-e 31,25 cm³ térfogatú 0,2000 mol/dm³-es nátrium-hidroxid-oldattal közömbösíthető?
7. Hány g Aspirin® (az összegképlete: C₉H₈O₄; egyértékű gyenge sav) szükséges ahhoz, hogy 25,00 cm³-nyi 0,125 mol/dm³ koncentrációjú kálium-hidroxid-oldatot közömbösítsünk?
8. Egy keverék indikátor mellett történő titrálás során 25,00 cm³ térfogatú NaOH-oldat 19,50 cm³-nyi 0,0503 mol/dm³ koncentrációjú kénsavval semlegesíthető. Számítsuk ki a lúgoldat koncentrációját!
9. Mennyi annak a kálium-hidroxid-oldatnak a pontos koncentrációja, amelynek 15,00 cm³-ét 17,50 cm³ 0,123 mol/dm³ koncentrációjú sósav semlegesíti?
10. Határozzuk meg annak a kénsavoldatnak a pontos koncentrációját, melynek 20,00 cm³-es részletét 22,10 cm³ 0,0998 mol/dm³-es NaOH-oldat semlegesíti!
11. Hány mol/dm³-es az a kénsavoldat, amelynek 30,0 cm³-éhez 12,0 cm³ 0,211 mol/dm³ koncentrációjú KOH-oldatot kell adni, hogy semlegesítődjön?
12. Milyen koncentrációjú az az oxálsavoldat – (COOH)₂ –, amelynek 10,00 cm³-ét 10,20 cm³ 0,112 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldat közömbösíti?
13. Foszforsav-oldat 20,00 cm³-es részleteit 0,0989 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal titráltunk meg. Az ekvivalenciapont eléréséig (amikor mindhárom proton lecserélődött) 21,05 cm³ lúgoldat fogyott. Határozzuk meg a foszforsav-oldat pontos koncentrációját!
14. Egy laboráns azt a feladatot kapta, hogy pH = 2,25-ös sósavat készítsen. Ehhez rendelkezésre állt 100,0 cm³ olyan sósav, amelynek 10,00-10,00 cm³-ét – három párhuzamos mérésben – 0,1025 mol/dm³-es nátrium-hidroxid-oldattal megtitrolta: az átlagfogyás 12,75 cm³. Mekkora térfogatú pH = 2,25-ös savoldat volt elkészíthető a titrálás után megmaradt sósavból?
15. 2,00 dm³ pH = 12,5-jú NaOH-oldatot szeretnénk készíteni. Ehhez olyan nátrium-hidroxid-oldat áll rendelkezésre, amelynek 20,00 cm³-ét 0,107 mol/dm³ koncentrációjú HCl-oldattal megtitrolva 22,55 cm³ átlagfogyást mérünk. Hogyan készíthető el a pH = 12,5-jú oldat?
16. Mekkora térfogatú 11,8-as pH-jú oldat készíthető abból a 300,0 cm³ KOH-oldatból, melyből előbb – a pontos koncentráció meghatározásához – háromszor 20,00 cm³-t elhasználtunk a 0,102 mol/dm³-es sósavval történő titráláshoz: a mérés során 18,55 cm³-es átlagfogyást tapasztalunk?
17. 4,00 cm³ 2,00 mol/dm³ koncentrációjú sósavat 100 cm³ -re hígítottunk, majd az oldat 25,0 cm³-ét NaOH-dal közömbösítettük. Hány cm³ 0,0998 mol/dm³-es NaOH-oldat szükséges a 25,0 cm³ hígított sósav közömbösítéséhez?

18. $25,00\text{ cm}^3$ $1,00\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavat 250 cm^3 -re hígítottunk, majd az oldat $20,0\text{ cm}^3$ -ét KOH-dal semlegesítettük. Hány cm^3 $0,0968\text{ mol/dm}^3$ -es KOH-oldat szükséges a $20,0\text{ cm}^3$ hígított salétromsav semlegesítéséhez?
19. $60,0\text{ cm}^3$, $60,0$ tömegszázalékos, $1,380\text{ g/cm}^3$ sűrűségű salétromsavat vízzel hígítottunk. A keletkezett oldat $1,00\text{ cm}^3$ -ét $33,50\text{ cm}^3$, $0,100\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat közömbösíti.
 - a) Mekkora tömegű salétromsavat tartalmazott a hígított oldat $1,00\text{ cm}^3$ -e?
 - b) Számítsuk ki a hígított oldat anyagmennyiség-koncentrációját!
 - c) Számítsuk ki a hígított oldat térfogatát!
20. Ismeretlen koncentrációjú ecetsavoldat $10,00\text{ cm}^3$ -ét $200,0\text{ cm}^3$ -re hígítjuk. Ebből a törzsoldatból pontosan $10,00\text{ cm}^3$ -es részleteket titrálunk $0,09560\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal: a fogyott térfogatok átlaga $13,70\text{ cm}^3$ volt.
 - a) Milyen volt a törzsoldat koncentrációja?
 - b) Mekkora tömegű ecetsavat tartalmazott a mintánk?
 - c) Határozzuk meg a vizsgált minta koncentrációját!
21. Ismeretlen koncentrációjú kénsavoldat $10,00\text{ cm}^3$ -ét $150,0\text{ cm}^3$ -re hígítjuk. Ebből a törzsoldatból $10,00\text{ cm}^3$ -es részleteket titrálunk $0,09691\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal: a fogyott térfogatok átlaga $19,20\text{ cm}^3$ volt.
 - a) Milyen volt a törzsoldat molaritása?
 - b) Mekkora tömegű kénsavat tartalmazott a mintánk?
 - c) Határozzuk meg a vizsgált minta koncentrációját!
22. A fenol telített oldatának sűrűsége bizonyos hőmérsékleten $1,06\text{ g/cm}^3$. Az oldat $10,00\text{ cm}^3$ -ét $23,25\text{ cm}^3$ $0,385\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat közömbösíti. Számítsuk ki a fenol oldhatóságát az adott hőmérsékleten!
23. Egy mustminta $40,00\text{ cm}^3$ -éből $200,0\text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk. Ennek $25,00\text{ cm}^3$ -es részleteit $0,1002\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal titráltuk. Átlagosan $10,65\text{ cm}^3$ fogyott a lúgoldatból. Mekkora a vizsgált must savtartalma g/dm^3 -ben, ha feltételezzük, hogy a must savasságát csak a borkósav (2,3-dihidroxibutándisav) okozza?
24. $6,50\text{ dm}^3$ $\text{pH} = 1,90$ -jú HCl-oldatra volt szükségünk. Ehhez rendelkezésre állt $2,50\text{ dm}^3$ ismeretlen koncentrációjú sósav. Ennek pontos koncentrációját úgy határoztuk meg, hogy $20,0\text{ cm}^3$ -éből $100,0\text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk, majd a törzsoldat $10,00$ - $10,00\text{ cm}^3$ -ét $0,1008\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-oldattal titráltuk: az átlagfogyás $10,12\text{ cm}^3$. Számítsuk ki, hogyan kell elkészíteni a $6,50\text{ dm}^3$ térfogatú $\text{pH} = 1,90$ -jú sósavat!
25. $3,250\text{ g}$ oxálsavból desztillált vízzel $250,0\text{ cm}^3$ oldatot készítettünk. Az így nyert oldatból $10,00\text{ cm}^3$ -t megtitrálva $20,35\text{ cm}^3$ $0,1008\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-oldat fogyasztottuk. Mi a kristályvíztartalmú oxálsav képlete?
26. Kristályos szóda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot X\text{ H}_2\text{O}$) $12,53\text{ g}$ -jából $1,000\text{ dm}^3$ oldatot készítettünk. Az oldat $25,00\text{ cm}^3$ -es részleteivel az ekvivalenciapontig $21,95\text{ cm}^3$ térfogatú $0,100\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl-oldat reagált. Mi a kristályos szóda képlete?
27. Kristályos oxálsav – $(\text{COOH})_2 \cdot X\text{ H}_2\text{O}$ – $1,2635\text{ g}$ -nyi mennyiségét vízben oldottuk, majd mérőlombikban $250,00\text{ cm}^3$ -re egészítettük ki. Az oldat $25,00\text{ cm}^3$ -es részletei $20,04\text{ cm}^3$ $0,100\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot fogyasztottak a titrálás során. Mi a kristályos oxálsav képlete?
28. Kristályvizét részlegesen elvesztett szóda $1,122\text{ g}$ -jából $100,0\text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk. Ennek $20,00\text{ cm}^3$ -ét $24,05\text{ cm}^3$ térfogatú $0,0998\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl-oldat semlegesítette. Mi a vizsgált szóda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot X\text{ H}_2\text{O}$) képlete?
29. Egy kétértékű karbonsav $1,066\text{ g}$ -jából $100,0\text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk. A törzsoldat $10,00\text{ cm}^3$ -es részleteire $18,15\text{ cm}^3$ $0,0995\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-oldat fogyott. Mi a kétértékű karbonsav összegképlete, illetve mi lehet a szerkezete?

30. Egy dikarbonsav a következő szerkezeti képlettel írható le: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. 4,067 g dikarbonsav pontosan $50,00 \text{ cm}^3$ $1,563 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal közömbösíthető. Mennyi az n értéke a szerkezeti képletben?
31. $1,00 \text{ g}$ kréport (a fő komponense a kalcium-karbonát) $125,00 \text{ cm}^3$ térfogatú $1,000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavban (feleslegben) oldottunk fel. Az így kapott oldatból mérőlombikban $250,00 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk. A törzsoldat $25,00 \text{ cm}^3$ -e $10,60 \text{ cm}^3$ térfogatú $1,000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid mérőoldattal semlegesíthető. Hány tömegszázalék kalcium-karbonát volt a vizsgált kréporban?
32. $10,00 \text{ cm}^3$ ismeretlen koncentrációjú ammóniaoldathoz $30,00 \text{ cm}^3$ $0,1025 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavat mértünk, majd a savfelesleget $0,0996 \text{ mol/dm}^3$ -es nátrium-hidroxid-oldattal titráljuk: az átlagfogyás $13,75 \text{ cm}^3$. Számítsuk ki az ammóniaoldat koncentrációját!
33. $30,00 \text{ cm}^3$ ismeretlen koncentrációjú metil-amin-oldathoz $50,00 \text{ cm}^3$ $0,1122 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavat mértünk, majd a sav feleslegét $0,0978 \text{ mol/dm}^3$ -es nátrium-hidroxid-oldattal titráljuk: az átlagfogyás $14,10 \text{ cm}^3$. Számítsuk ki a metil-amin-oldat koncentrációját!
34. Egy kalcium-karbonát-minta $0,8116 \text{ g}$ -ját lombikba tettük, majd $60,00 \text{ cm}^3$ $1,000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavat adtunk hozzá. A reakció után kapott oldatot mérőlombikba áttöltve $250,0 \text{ cm}^3$ -re töltöttük fel és homogenizáltuk. A törzsoldat $20,00 \text{ cm}^3$ -ét $0,1155 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxiddal semlegesítettük. Hány cm^3 lúgoldat fogyott a mérés során?
35. Egy $0,4684 \text{ g}$ tömegű M_2CO_3 -mintából $100,0 \text{ cm}^3$ oldatot készítettünk. Az oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -éhez $41,85 \text{ cm}^3$ $0,1101 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavat adtunk. A reakció végbemenetele után az oldatot $22,50 \text{ cm}^3$ $0,1665 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH -oldat semlegesítette. Melyik fém karbonátját tartalmazta a minta?
36. $40,0 \text{ cm}^3$ térfogatú, kénsavat és hidrogén-kloridot egyaránt tartalmazó oldatot $4,21 \text{ cm}^3$ $10,0 \text{ w\%-os}$ $1,05 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű nátrium-hidroxid-oldat közömbösít. Az így kapott oldathoz feleslegben bárium-nitrát-oldatot öntve $0,746 \text{ g}$ fehér, bárium-szulfát csapadékot kapunk. Határozzuk meg a kiindulási oldat anyagmennyiség-koncentrációját a benne oldott savakra nézve!
37. $2,000 \text{ g}$ vízmentes kálium-karbonátból és nátrium-karbonátból álló keveréket vízben oldunk, majd mérőlombikban a térfogatot $200,0 \text{ cm}^3$ -re állítjuk be. Ennek az oldatnak a $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit $15,75 \text{ cm}^3$ $0,1050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósav titrálja. Számítsuk ki a keverék $\text{w\%-os}$ összetételét!
38. Egy $3,710 \text{ g}$ tömegű, kalcium-oxidból és bárium-oxidból álló porkeveréket $280,0 \text{ cm}^3$ $0,5000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavban oldottunk fel. A reakció után $300,0 \text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk a rendszerből. Ennek $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit $18,65 \text{ cm}^3$ $0,1000 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH -oldat semlegesíti. Hány tömegszázalék kalcium-oxidot tartalmazott a minta?
39. Kálium-karbonátból és kálium-hidrogén-karbonátból álló keverék $0,9306 \text{ g}$ -ját $10,00 \text{ cm}^3$ $1,011 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsavoldatban oldottuk, majd az oldatból $100,0 \text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk. Ennek $25,00 \text{ cm}^3$ -ét $23,25 \text{ cm}^3$ $0,1008 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH -oldat közömbösíti. Határozzuk meg a keverék $\text{w\%-os}$ összetételét!
40. Kristályos szódából ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) és vízmentes nátrium-hidrogén-karbonátból álló keverék $2,201 \text{ g}$ -ját $44,05 \text{ cm}^3$ $1,002 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl -oldatban oldottuk fel. A reakció után az oldatból $200,0 \text{ cm}^3$ törzsoldatot készítettünk. Ennek $10,00 \text{ cm}^3$ -ét $9,85 \text{ cm}^3$ $0,0985 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH -oldat semlegesíti. Határozzuk meg a keverék $\text{w\%-os}$ összetételét!

3.7. A csapadékos titrálások



A csapadékos titrálások során a vizsgálandó oldathoz ismert koncentrációjú, megfelelő csapadékképző anyagot adva a csapadék teljes leválásához szükséges oldat mennyiségéből következtetünk a vizsgálandó alkotórész mennyiségére.

E célra azonban csak olyan csapadékos reakciók használhatók fel, ahol a csapadék gyorsan és sztöchiometrikusan válik le, rosszul oldódik, és a reakció végpontja megfelelő indikátorral jelezhető.

A csapadékos titrálások közvetlen és közvetett úton valósíthatók meg. Ha a fenti követelmények teljesülnek, akkor a közvetlen módszereket alkalmazzuk, de ha például a képződött csapadék oldhatósága nem megfelelő, vagy a csapadékos reakció nem elég gyors, a visszatitrálásos módszerekhez folyamodunk.

A csapadékos titrálások egyenértékpontját a kivált csapadék oldhatósági szorzata szabja meg. Az oldhatósági szorzattal a 2.1.3. fejezetben már találkoztunk.

3.7.1. A csapadékos titrálások végpontjelzése

3.7.1.1. Titrálás külön indikátor nélkül

A csapadékos titrálások végpontjának jelzésére elvileg a legegyszerűbb módszer az lenne, hogy a mérőoldatot kis részletekben addig adjuk a meghatározandó alkotórészt tartalmazó oldathoz, amíg a csapadék felett levő tiszta oldat újabb mérőoldatrészlet hozzáadására már nem ad csapadékot. Ez a módszer azonban csak ritkán alkalmazható, mert a csapadékos folyadék az ekvivalenciapont közelében rendszerint nem tisztul fel annyira, hogy a csapadékkiválás elmaradását minden kétséget kizárólag megállapíthassuk.

3.7.1.2. Titrálás kálium-kromát-indikátorral, Mohr szerint

Ha a titrálás folyamán kiváló csapadék fehér vagy csak gyengén színezett, a végpont jelzésére olyan indikátort használhatunk, amely a meghatározandó ionnal vagy a lecsapószer feleslegével élénk színű, nehezen oldható csapadékot ad. Jó példa erre a halogenidionok titrálása ezüst(I)-nitrát mérőoldattal kálium-kromát jelenlétében. Ha például valamilyen klorid oldatát az indikátor jelenlétében titráljuk, akkor előbb az ezüst(I)-klorid-csapadék válik ki, mivel az AgCl oldhatósága kisebb, mint az ezüst(I)-kromát-csapadéké. Ha azonban az oldatban levő összes kloridiont már lecsaptuk, a mérőoldat első feleslegétől vörösbarna Ag_2CrO_4 -csapadék válik le, ami az ezüst(I)-klorid-csapadék mellett zsemleszínként fog látszani. A meghatározás CSAK semleges közegben sikeres!

Az indikátortól tehát megköveteljük, hogy

- színes csapadékot képezzen az ekvivalenciapontban,
- az indikátorcsapadék kissé jobban oldódjék, mint a vizsgált alkotórészszel alkotott csapadék, illetve
- az indikátorcsapadék az ekvivalenciapont elérését követően azonnal kezdjen leválni.

Az adagolt indikátor mennyiségére ügyelni kell! Az 5 w%-os kálium-kromát-oldatból 100 cm^3 titrálandó oldatra 2 cm^3 -t kell adagolni, hogy pontos legyen a titrálás végpontjelzése.

3.7.1.3. Titrálás adszorpciós indikátorral, Fajans szerint

Az adszorpciós indikátorok módszere azon alapszik, hogy bizonyos festékek a kolloidálisan kiváló csapadékok felületén színváltozás közben adszorbeálódnak. Ilyen indikátornak csak olyan festékek alkalmasak, amelyeknek adszorpciója és deszorpciója közvetlenül az egyenértékpont környezetében következik be.

Az adszorpciós indikátorok alkalmazásánál is ügyelni kell az oldat kémhatására. Fluoreszcein indikátor kloridion meghatározására csak semleges közegben használható, míg az eozin indikátor bromidok, jodidok, rodanidok meghatározására savas közegben is alkalmazható.

Az adszorpciós indikátorokkal a titrálásokat csak gyenge, szórt napfényben szabad végezni, mert a csapadéokra adszorbeált festékion az ezüst(I)-halogenidek fényérzékenységét, így bomlásveszélyét növeli.

3.7.2. A csapadékos titrálások mérőoldatai

A csapadékos titrálásokhoz a leggyakrabban használatos mérőoldatok a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-klorid-, ezüst(I)-nitrát- és ammónium-rodanid-oldat (NH_4SCN).

A nátrium-kloridból közvetlen beméréssel pontos koncentrációjú oldatot készíthetünk, amelyet tetszés szerinti ideig változás nélkül eltarthatunk. Az oldat kiválóan alkalmas ezüstionok meghatározására, valamint az AgNO_3 -mérőoldat beállítására, ellenőrzésére.

Az ezüst(I)-nitrátból szintén közvetlen beméréssel készíthetünk igen pontos mérőoldatot. Az oldatot a portól és közvetlen napfénytől védve, sötét színű, üveg dugós üvegben tetszőleges ideig eltarthatjuk. Az igen pontos méréseknél az oldat pontos koncentrációját nátrium-klorid-oldattal állítjuk be.

3.7.3. A csapadékos titrálással kapcsolatos számítási feladatok

1. Milyen koncentrációjú az a nátrium-klorid-oldat, melynek $10,00 \text{ cm}^3$ -ét $11,00 \text{ cm}^3$ $0,09550 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ezüst(I)-nitrát-oldat titrálja?
2. Milyen koncentrációjú az a kálium-klorid-oldat, melynek $20,00 \text{ cm}^3$ -ét $21,20 \text{ cm}^3$ $0,09682 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ezüst(I)-nitrát-oldat titrálja?
3. Mennyi annak az ezüst(I)-nitrát-oldatnak a koncentrációja, melyet $0,04925 \text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációjú NaCl -mérőoldattal titrálva a bemért NaCl -oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -ére az ezüst(I)-nitrátból $10,25 \text{ cm}^3$ fogyott?
4. 100 cm^3 térfogatú szennyvizet $0,106 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ólom(II)-nitrát-oldattal titráltunk meg. Az összes kloridion leváláshoz $6,25 \text{ cm}^3$ mérőoldat fogyott. Mennyi volt a szennyvíz kloridion-koncentrációja?
5. Hány g/dm^3 nátrium-kloridot tartalmaz az az oldat, amelynek $25,00 \text{ cm}^3$ -es részletei átlagosan $12,05 \text{ cm}^3$ $0,09890 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ezüst(I)-nitrát-oldattal titrálhatóak?
6. Hány mg/cm^3 magnézium-kloridot tartalmaz az az oldat, amelynek $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletei átlagosan $21,35 \text{ cm}^3$ $0,1006 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ezüst(I)-nitrát-oldattal titrálhatóak?
7. $10,00 \text{ g}$ szennyezett kálium-nitrát minta kálium-klorid-tartalmát csapadékos titrálással határoztuk meg. Ehhez a mintát $100,0 \text{ cm}^3$ vízben feloldottuk, majd $25,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit $0,01011 \text{ mol/dm}^3$ -es AgNO_3 -mérőoldattal megtitráltuk. Az átlagos fogyás $6,05 \text{ cm}^3$ -nek adódott. Hány $\text{w}\%$ szennyezést tartalmazott a minta?
8. Készítettünk egy oldatot úgy, hogy összekevertünk $125,0 \text{ cm}^3$ $0,125 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaCl -, illetve $225,0 \text{ cm}^3$ $0,1782 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú MgCl_2 -oldatokat. A kapott oldatból $25,00 \text{ cm}^3$ -es részleteket AgNO_3 -oldattal titráltunk meg. Számítsuk ki, hány cm^3 $0,1851 \text{ mol/dm}^3$ ezüst(I)-nitrát-oldat szükséges a $25,00 \text{ cm}^3$ térfogatú mintákból a kloridionok leválasztásához?

9. Egy kálium-bromidot és nátrium-bromidot tartalmazó porkeverék 0,5862 g-ját 50,00 cm³ vízben oldottuk fel, majd ennek 10,00 cm³-es részleteit kálium-kromát-indikátor mellett 0,1119 mol/dm³-es ezüst(I)-nitrát-oldattal végpontig titráltuk. A titrálás során átlagosan 8,85 cm³ mérőoldat fogyott. Határozzuk meg a porkeverék tömegszázalékos összetételét!
10. KCl–KBr porkeverék összetételét Mohr szerint, indirekt módszerrel határoztuk meg. Az elporított ismeretlen 1,500 g-jából 200,0 cm³ törzsoldatot készítettünk. Ebből a törzsoldatból 20,00 cm³-es mintákat 0,1011 mol/dm³ koncentrációjú AgNO₃-mérőoldattal titráltunk. Az átlagos fogyás 18,60 cm³ volt. Milyen a minta tömegszázalékos összetétele?

3.8. A komplexometriás titrálások

A komplexometriás titrálások elterjedését számos előnye igazolja. Segítségével viszonylag egyszerűen és gyorsan több alkotóelem meghatározható egymás mellett.



A komplexometriás titrálások lényege, hogy a komplexképzésre hajlamos mérőoldat a vizsgált anyaggal megfelelő stabilitású komplex vegyületet alkot, és a reakció végpontja alkalmas indikátorral jelezhető.

3.8.1. A komplexometriás mérőoldatok

Komplexek képzésére sok vegyület alkalmas, azonban nem mindegyik felel meg a térfogatos elemzés feltételeinek. Komplexometriás mérőoldat csak olyan reagens lehet, amely eleget tesz az alábbi feltételeknek:

- a komplex reakció sztöchiometrikus és gyors, illetve
- a reakció végpontja jól észlelhető.

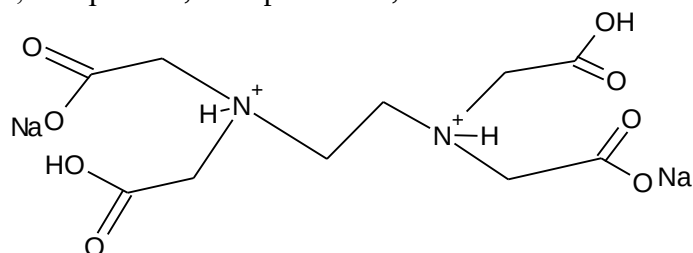
Ehhez szükséges, hogy

- a komplex stabilitása elég nagy legyen,
- a komplexképzés lehetőleg egy lépésben menjen végbe,
- a titrálást ne zavarják mellékreakciók,
- a titrálás során ne váljon ki csapadék.

Ezeket a követelményeket csak néhány komplexképző vegyület elégíti ki.

A komplexometriás mérőoldatok közül a legjelentősebbek az ún. **kelát-komplexek** kialakítására alkalmas vegyületek. Kelát komplexképzők azok a vegyületek, amelyek a komplexképzés szempontjából többfunkciós ligandummal rendelkeznek.

Ilyen kelát komplexképző vegyület például az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE, EDTA, Selecton B, Komplexon II, Titriplex II). Az analitikai vizsgálatok során EDTE helyett gyakran annak dinátrium sóját alkalmazzák, melyet a következő nevekkal illetnek: EDTA-dinátrium só-2 hidrát, Selecton B2, Titriplex III, Komplexon III, Trilon B.



10. ábra - A Na₂H₂EDTA szerkezeti képlete

Az EDTA vízben kevésbé oldódó, négyértékű sav. A savas hidrogének közül kettő könnyen, a másik kettő nehezen disszociál, ezért kétértékű savként középerős sav. A dinátrium só nagy előnye, hogy lényegesen jobb a vízoldhatósága.

Az EDTA-val való mérést megkönnyíti, hogy 1 mol komplex 1 mol fémionnal reagál a fémion vegyértékétől függetlenül.

3.8.2. A komplexometriás indikátorok

Az EDTA-val végzett titrálás közben, ha a rendszer pH-értékét megfelelően választottuk meg, a fémion-koncentráció a komplexképzés következtében eleinte lassan, később pedig erősen változik, míg végül az ekvivalenciapontban ugrásszerűen igen kis értékre csökken.

Az egyenértékpont jelzésére olyan vegyületek alkalmasak, amelyek:

- a fémionnal szintén hajlamosak komplexképzésre, és ennek az indikátor-fémkomplexnek a színe eltérő a fémionmentes indikátor színétől,
- a színreakció érzékeny és lehetőleg szelektív,
- az indikátor és az indikátor-fémkomplex színe megfelelően kontrasztos,
- az indikátor-fémkomplex stabilis.

A titráláshoz valamennyi feltétel egy kedvező pH-érték mellett teljesül, ahol a mérőoldattal kialakított komplex stabilitása a legnagyobb.

A legelterjedtebben használt komplexometriás indikátor az eriokrómfekete-T és a murexid.

Az **eriokrómfekete-T** savas közegben ($\text{pH} \leq 6,3$) piros, lúgos közegben ($\text{pH} \geq 11,5$) narancsszínű. Az indikátor $\text{pH} = 6,3 - 11,5$ között kék színű. Ebben az intervallumban használva indikálásra a kék forma a fémionokkal piros színű komplexet képez.

A titrálásokra legalkalmasabb a $\text{pH} = 9 - 10$ intervallum, amit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -pufferral könnyen beállíthatunk. Az indikátor vizes oldatban lassan bomlik, ezért szilárd formában, kálium-nitráttal keverve tárolják.

A murexid erősen lúgos közegben ($\text{pH} \geq 12$) ibolyaszínt mutat. Fémionok hatására lazaacvörös komplexet ad. A titrálás során az EDTA kivonja a fémiont ebből a komplexből, és a murexid saját színe előtűnik.

Az indikátor szilárd alakban kálium-nitráttal keverve használható. A lúgos közeget nátrium-hidroxiddal biztosíthatjuk.

3.8.3. Komplexometriás titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok

1. Analitikai mérlegen kimértünk 0,3126 g kristályvizes nikkel(II)-szulfátot ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), majd $100,0 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk belőle. Az így kapott oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit átlagosan $13,45 \text{ cm}^3$ EDTA-mérőoldat mérte. Mennyi az EDTA-mérőoldat pontos koncentrációja?
2. Kimértünk 1,225 g kristályvizes nikkel(II)-szulfátot ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), majd $250,0 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk belőle. Az így kapott oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit átlagosan $21,25 \text{ cm}^3$ EDTE-mérőoldat titrálta végpontig. Mennyi az EDTE-mérőoldat pontos koncentrációja?
3. Analitikai mérlegen kimértünk 0,5071 g kristályvizes kobalt(II)-kloridot ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), majd $100,0 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk belőle. Az így kapott oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit átlagosan $16,30 \text{ cm}^3$ EDTA-mérőoldat titrálta. Mennyi az EDTA-mérőoldat pontos koncentrációja?

4. Egy oldat $2,365 \text{ g/dm}^3$ oldott vízmentes kobalt(II)-kloridot tartalmaz. Határozzuk meg, hány cm^3 $0,08456 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Komplexon III-mérőoldat szükséges a CoCl_2 -oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletének végpontig történő titrálásához!
5. Kristályvizes nikkel(II)-szulfát $0,8557 \text{ g}$ -jából $100,0 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk. Ennek $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit $0,01511 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú EDTE-mérőoldattal titráltuk. A mérések során az átlagos fogyás $20,16 \text{ cm}^3$ volt. Mi a kristályvizes nikkel(II)-szulfát ($\text{NiSO}_4 \cdot X \text{ H}_2\text{O}$) képlete?
6. Egy minta Ca^{2+} - és Mg^{2+} -tartalmát komplexometriás módszerrel határoztuk meg. A kiadott mintából $100,0 \text{ cm}^3$ oldatot készítettünk. Ebből $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteket titráltunk $0,01011 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú EDTA-oldattal. Az átlagos fogyás murexid indikátor mellett $11,20 \text{ cm}^3$, eriokrómfekete-T indikátor mellett $10,25 \text{ cm}^3$ volt. Mennyi az eredeti minta kalcium- és magnéziumion-tartalma mg -ban kifejezve?
7. A vas(III)-ion meghatározás egyik leghatékonyabb módszere, hogy az ionokat tartalmazó mintához fölös mennyiségű EDTA-mérőoldatot adunk, majd a felesleget visszamérjük. $500,0 \text{ mg}$ vas(III)-ionokat tartalmazó mintát feloldottuk, majd $40,00 \text{ cm}^3$ $0,05000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú EDTA-oldatot adtunk hozzá. A mérőoldat feleslegét $14,50 \text{ cm}^3$ térfogatú $0,02102 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú réz(II)-ionokat tartalmazó oldat titrálta. Hány $\text{w}\%$ Fe_2O_3 volt az eredeti mintában?
8. Egy minta Al^{3+} -tartalmát komplexometriás módszerrel határoztuk meg. A kiadott mintából $200,0 \text{ cm}^3$ oldatot készítettünk. A törzsoldat $20,00 \text{ cm}^3$ -es részleteihez $20,00$ - $20,00 \text{ cm}^3$ $0,01021 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -mérőoldatot adtunk. A komplex kialakulása után a $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -mérőoldat feleslegét $0,01000 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú cink-nitrát-mérőoldattal visszatitráltuk metiltimolkék indikátor mellett. A fogyások átlaga $12,60 \text{ cm}^3$. Mennyi az eredeti minta alumíniumion-tartalma mg -ban kifejezve?
9. Egy minta réz- és cinkion-tartalmát komplexometriás módszerrel határoztuk meg. A kiadott mintából $250,0 \text{ cm}^3$ oldatot készítettünk. Ebből először $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteket titráltunk $0,01033 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Komplexon III-oldattal. Az átlagos fogyás murexid indikátor mellett $16,55 \text{ cm}^3$. Ezután az rézionokat CuSCN -csapadék alakjában leválasztottuk, majd az oldat $10,00 \text{ cm}^3$ -ét metiltimolkék indikátor mellett a $0,01021 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Komplexon III-oldattal megtitráltuk. Az átlagos fogyás $7,75 \text{ cm}^3$. Mennyi az eredeti minta réz- és cinkion-tartalma mg -ban kifejezve?
10. Egy csapvíz elemzése során a vízminta $50,00 \text{ cm}^3$ -ére $12,22 \text{ cm}^3$ $0,01029 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -mérőoldat fogyást mértünk. Számítsuk ki a vízminta kalciumion-tartalmát mg/dm^3 -ben! Mennyi a vízminta német keménységi fokban megadott keménysége (NK°)? Feltételezzük, hogy a vízminta magnéziumionokat nem tartalmaz! ($1 \text{ NK}^\circ = 10 \text{ mg CaO/dm}^3$)

3.9. A redoxi titrálások



Azokat a térfogatoss eljárásokat, amelyek során a mérőoldat és a vizsgált alkotórész között elektronsere játszódik le, és így a folyamat oxidációs szám változásával jár, redoxi titrálásoknak nevezzük.

A redoxi titrálásokat két csoportra oszthatjuk:

- oxidimetriára és
- reduktometriára.

Az oxidimetriás meghatározásokban a használt mérőoldat oxidálószer, vagyis ilyen módon redukáló tulajdonságú anyagok határozhatók meg. A reduktometriás meghatározásokban a használt mérőoldat redukálószer, így az oxidáló anyagok mérhetők.

A reduktometria lényegesen kisebb jelentőségű, mert a mérőoldatként alkalmas erős redukálószeres vizes oldatban a levegő oxigénjére nagyon érzékenyek. Reduktometriás mérőoldatként az As_2O_3 , az oxálsav, az ón(II)-, a titán(III)-vegyületek és az aszkorbinsav terjedt el. A reduktometriánál sokkal nagyobb jelentőségűek az oxidimetriás meghatározások: a permanganometria, a kromatometria, a bromatometria és a cerimetria.

A redoxi titrálások külön csoportjába sorolhatók a jodo-, illetve a jodimetriás meghatározások. Mindkettővel egyaránt meghatározhatók oxidáló és redukáló anyagok.

3.9.1. A permanganometriás mérések

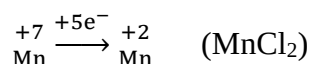


Permanganometriának nevezzük az olyan oxidimetriás elemzést, amelynél mérőoldatként KMnO_4 -oldatot használunk.

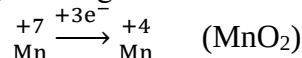
A kálium-permanganát-oldat a térfogatoss analízisben a legrégebben alkalmazott oxidáló mérőoldat. Mivel redukciója több lépésben megy végbe, a permanganát főleg a szerves elemzésben alkalmazható eredményesen, a szerves elemzésben való használata a mellékreakciók zavaró hatása miatt nem előnyös.

A KMnO_4 oxidáló hatása nagymértékben függ az oldat oxóniumion-koncentrációjától:

- erősen savas közegben:



- gyengén savas vagy semleges közegben:



- lúgos közegben:



A legelterjedtebben savas közegben alkalmazzák a KMnO_4 -oldatot oxidálószerként. Savanyításra rendszerint kénsavat használunk. A sósav a klórgáz képződése, a salétromsav a redukálószer feloxidálása miatt nem használható.

A permanganometriás meghatározásoknak igen nagy előnye, hogy a permanganát-ionok intenzív színe miatt indikátorra nincs szükség, indikátorhiba nem befolyásolhatja a mérést. Hátránya, hogy az oldat még $0,02 \text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációban is olyan sötét, hogy a bürettában a meniszkusz alsó pontját nem tudjuk észlelni, így a leolvasást a folyadéknívó felső határánál végezzük. Hátránya még, hogy a mérőoldat vizes közegben a legcsekélyebb szerves szennyezés következtében is bomlik.

Abban az esetben, ha a reakció sebessége nem túl nagy, visszatitrálós módszert alkalmazunk.

3.9.2. A kálium-permanganát mérőoldat

A permanganometriás titrálásokhoz leggyakrabban savas közeget és $0,02 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú mérőoldatot használunk. Annak ellenére, hogy a kereskedelemben kapható KMnO_4 meg lehetőségen tiszta, közvetlen beméréssel nem készíthető belőle pontos és állandó koncentrációjú mérőoldat. Ennek az az oka, hogy a készítményben, valamint a desztillált vízben levő szerves

szennyezések, porrészekcskék, esetleg ammóniumsók a KMnO_4 egy részét redukálják. A keletkező mangán(IV)-oxid ráadásul a permanganát bomlására katalizátorként hat.

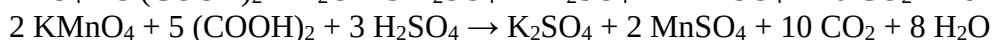
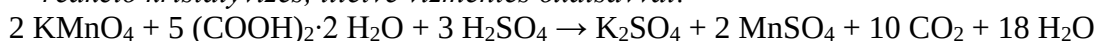
Ennek figyelembevételével a mérőoldat készítésénél úgy járunk el, hogy táramérlegen lemérjük a szükséges szilárd KMnO_4 -mennyiséget, majd felforralt és visszahűtött desztillált vízben feloldjuk, és a kívánt térfogatra feltöltjük. Az így kapott oldatot kb. 1 órán át a forráspont közelében tartjuk (de nem forraljuk!), majd lehűlés után finom pórusú üvegszűrőn, vagy porcelánszűrőn keresztül (szűrőpapír nélkül!) króm-kénsavval megtisztított, vízzel és mérőoldattal öblített, üveg dugós palackba szűrjük.

A kész mérőoldatot portól és a laboratóriumi gőzöktől elzárva, fénytől óvott helyen tartjuk.

3.9.3. A redoxi titrálásokkal kapcsolatosan gyakran használt reakcióegyenletek

Permanganometria

- reakció kristályvizes, illetve vízmentes oxálsavval:



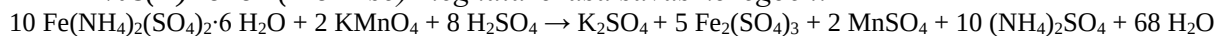
- reakció vízmentes nátrium-oxaláttal:



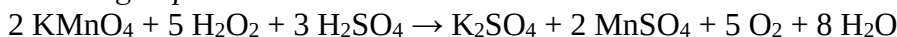
- vas(II)-ionok meghatározása savas közegben:



- vas(II)-ionok (Mohr-só) meghatározása savas közegben:

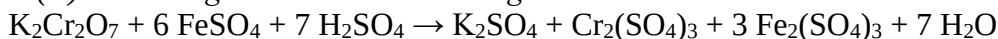


- reakció hidrogén-peroxiddal:

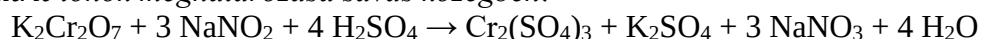


Kromatometria

- vas(II)-ionok meghatározása savas közegben:

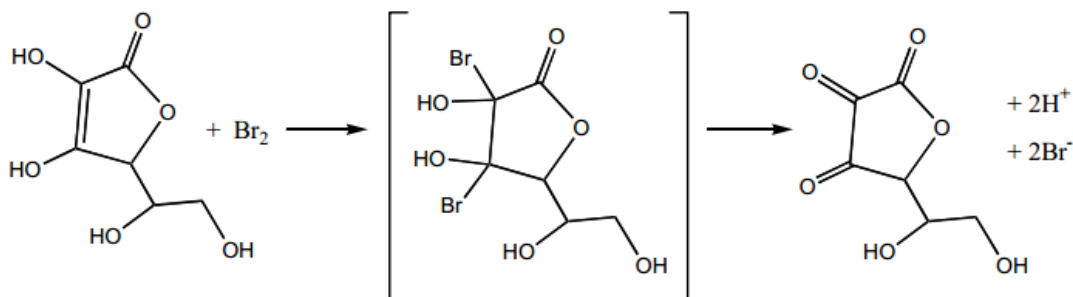
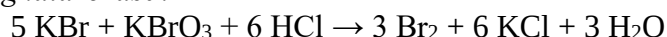


- nitrit-ionok meghatározása savas közegben:

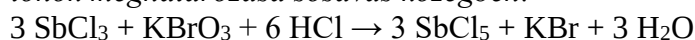


Bromatometria

- C-vitamin meghatározása:

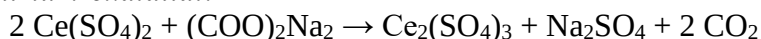


- antimon(III)-ionok meghatározása sósavas közegben:



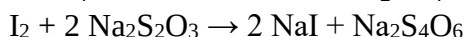
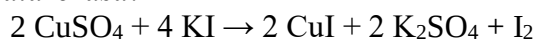
Cerimetria

- reakció nátrium-oxaláttal:

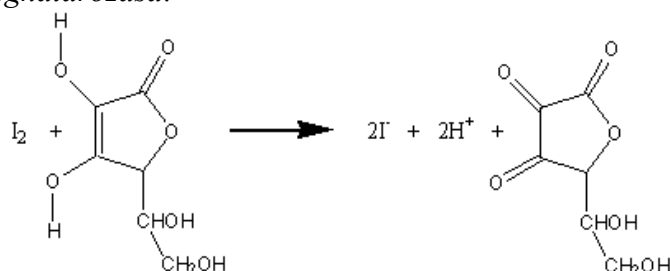


Jodometria

– réz(II)-ionok meghatározása:

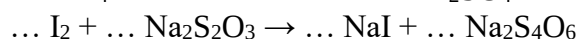


– C-vitamin meghatározása:



3.9.4. Redoxi titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok

1. Mennyi a pontos koncentrációja annak a kálium-permanganát-oldatnak, amelyből 25,05 cm³ fogy 0,1101 g kristályvizes oxálsavra [(COOH)₂·2 H₂O]?
2. Mennyi a pontos koncentrációja annak a KMnO₄-oldatnak, amelyből 20,35 cm³ fogy 0,1212 g nátrium-oxalátra [(COO)₂Na₂]?
3. Határozzuk meg annak az oxálsav-oldatnak a pontos koncentrációját, amelynek 20,00 cm³-ét 24,05 cm³ 0,01982 mol/dm³ koncentrációjú kálium-permanganát-oldat oxidálja savas közegben!
4. 1,045 g kristályvizes oxálsavat – (COOH)₂·2 H₂O – oldottunk fel 250,0 cm³ vízben. Az oldat 25,00 cm³-es részleteire 36,30 cm³ KMnO₄-oldat fogyott. Hány mol/dm³-es volt a kálium-permanganát mérőoldat?
5. 1,122 g nátrium-oxalátot – (COO)₂Na₂ – oldottunk fel 200,0 cm³ desztillált vízben. Hány mol/dm³-es volt az a kálium-permanganát-oldat, amelyből 25,60 cm³ fogyott átlagosan a nátrium-oxalát-oldat 20,00 cm³-es részleteire?
6. Milyen annak az oldatnak a Fe²⁺-koncentrációja, melynek 20,00 cm³-ét 16,90 cm³ térfogatú 0,02111 mol/dm³ koncentrációjú kálium-permanganát-oldat oxidálja kénsavas közegben?
... FeSO₄ + ... KMnO₄ + ... H₂SO₄ → ... Fe₂(SO₄)₃ + ... MnSO₄ + ... H₂O + ... K₂SO₄
7. 2,661 gramm kristályvíztartalmú oxálsavat vízben oldunk. Az így kapott oldat egytizede 42,50 cm³ térfogatú, 0,02000 mol/dm³ koncentrációjú kálium-permanganát-oldatot színtelenít el kénsavas közegben, az alábbi reakcióegyenlet szerint:
... KMnO₄ + ... (COOH)₂ + ... H₂SO₄ → ... K₂SO₄ + ... MnSO₄ + ... CO₂ + ... H₂O
 - a) Oxidációs számok jelölésével rendezzük a fent jelölt reakció egyenletét!
 - b) Határozzuk meg a kristályvizes oxálsav képletét!
8. 1,300 g kristályvíztartalmú nátrium-oxalátot desztillált vízben oldottunk, majd 250,0 cm³ térfogatú törzsoldatot készítettünk belőle. A törzsoldatból 20,00 cm³-es részleteket átlagosan 12,20 cm³ 0,1001 mol/dm³ koncentrációjú cérium(IV)-szulfát titrálja.
... Ce(SO₄)₂ + ... (COO)₂Na₂ → ... Ce₂(SO₄)₃ + ... CO₂ + ... Na₂SO₄
Hány mol kristályvízzel kristályosodik 1 mol nátrium-oxalát?
9. Szennyezőt is tartalmazó, kristályvizes réz(II)-szulfát 9,605 g-jából 200,0 cm³ törzsoldatot készítettünk, majd ennek 20,00 cm³-es részleteit feleslegben vett kálium-jodiddal kezeltük. A levált jódot – a kénsavval történő savanyítást követően – 11,05 cm³ 0,04925 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldattal titráltuk. Hány w% szennyeződést tartalmazott a CuSO₄·5 H₂O, ha feltételezzük, hogy a szennyeződés nem tartalmaz olyan anyagot, amely a mérőoldattal reagál?



- 10.** A pácsoiban a NaNO_2 és NaCl megengedett anyagmennyiség-aránya 1:200 és 1:250 közötti. A vizsgált pácso 7,98 grammjából 100 cm^3 oldatot készítettünk. Az oldat $25,0 \text{ cm}^3$ -es részleteit híg kénsavas közegben $0,0200 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldattal titráltuk meg. A mérőoldatból átlagosan $4,70 \text{ cm}^3$ fogyott.
- a) Az oxidációs szám változások jelölésével rendezzük a titrálásnál lezajló reakció egyenletét!
- $$\dots \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \dots \text{NaNO}_2 + \dots \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots \text{NaNO}_3 + \dots \text{H}_2\text{O}$$
- b) Számítással határozzuk meg, hogy a vizsgált pácsoiban lévő nátrium-klorid és nátrium-nitrit anyagmennyiségének aránya megfelel-e az előírásoknak!
- A pácsoit tekintjük tisztán a nátrium-klorid és nátrium-nitrit keverékének.
- 11.** Vízmentes oxálsavat és vízmentes nátrium-oxalátot tartalmazó porkeverék $1,515 \text{ g}$ -jából $200,0 \text{ cm}^3$ térfogatú törzsoldatot készítettünk. A törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit a kénsavas savanyítást követően $0,01989 \text{ mol/dm}^3$ -es KMnO_4 -oldattal titráltuk: az átlagfogyás $15,05 \text{ cm}^3$ volt. Milyen a kiindulási keverék w%-os összetétele?

3.10. Ellenőrző kérdések, feladatok

1. Milyen reakciókat sorolunk a redoxi folyamatok közé?
2. Mit jelent, hogy egy oldat $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú?
3. Mi a visszatitrálásos módszer lényege?
4. Mikor használhatunk közvetlen titrálást?
5. Miből adódnak a titrálás véletlen hibái?
6. Milyen rendszeres hibák fordulnak elő a titrálás során?
7. Milyen anyagokat nevezünk savaknak, illetve bázisoknak?
8. Soroljon fel 3 db sav-bázis indikátort! Adja meg ezen indikátorok átmeneti színét!
9. Adjon példát komplexometriás titráláskor alkalmazott indikátorra!
10. Mik a ligandumok és hogyan kötődnek a komplexmolekulában?

4. Megoldások

4.1. Útmutató

Gyakran előfordul, hogy ahányan oldanak meg egy számítási feladatot, annyi eredményt kapnak. Természetesen a különbség adódhat abból is, hogy hiba csúszik a lépések egyikébe (vagy rosszabb esetben több lépésbe is), de leggyakrabban a különbség parányi. Ennek legfőbb okait a kerekítésben, a számológép használatában, illetve a periódusos rendszer adatainak felhasználásában kell keresni.

Az ebben az oktatási anyagban szereplő számítási feladatok megoldásánál a következők szerint történt az eredmények meghatározása:

- A moláris tömegek számításához ezen oktatási anyag utolsó oldalán található periódusos rendszer adatai kerültek alkalmazásra. Minden atomtömeg 2 tizedesjegy pontossággal lett felhasználva (kerekítés a matematika szabályai szerint).
Például: $A_H = 1,01$ g/mol, $A_{Ca} = 40,08$ g/mol stb.
- Ahol nincs külön megadva, ott a víz sűrűségét $1,000$ g/cm³-nek kell venni.
- A számolás során az adatokat a számológépben kell hagyni, ezáltal sokkal pontosabb eredmény érhető el.
- A számítási feladatok eredményeinek megadásánál inkább az volt a cél, hogy a végeredmény vagy a feladat szövegezésének megfelelően, vagy a laboratóriumi gyakorlatban használatos tizedesjegy számmal kerüljön megadásra. Például a térfogatot jellemzően 2 tizedesjegy pontossággal szokás megadni.

4.2. Számítási feladatok (1.3. fejezet)

- | | |
|------------------|---------------------------------|
| 1. 23,71 g | 10. $m = 10,93$ g |
| 2. 27,88 g | $c = 0,525$ mol/dm ³ |
| 3. 19,96 g | 11. $m = 51,86$ g |
| 4. 41,55 g | $c = 1,221$ mol/dm ³ |
| 5. 2,98 g | 12. $m = 242,95$ g |
| 6. 286,62 g | $c = 2,565$ mol/dm ³ |
| 7. 4,96 g | 13. $m = 32,15$ g |
| 8. $w\% = 59,34$ | $c = 0,485$ mol/dm ³ |
| 9. $w\% = 88,61$ | |

4.3. Számítási feladatok (2.3. fejezet)

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. 0,2049 g | 9. 126,1 mg |
| 2. 179,3 mg | 10. 9,33 cm ³ |
| 3. 400,3 mg | 11. $w\% = 12,42$ |
| 4. 16,2 mg | 12. $w\% = 38,01$ |
| 5. $w\% = 20,33$ | 13. $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ($MgSO_4 \cdot 6,92 H_2O$) |
| 6. $w\% = 97,14$ | 14. kloridion |
| 7. 483,4 mg | 15. $w\%_{NaCl} = 43,91$ |
| 8. $m_{Al_2O_3} = 0,398$ g | $w\%_{KCl} = 56,09$ |
| $m_{Al_2(SO_4)_3} = 6,684$ g | |

16. $w\%_{\text{CaCO}_3} = 47,08$
 $w\%_{\text{SrCO}_3} = 52,92$
 17. $w\%_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 25,91$
 $w\%_{\text{Hg}_2\text{Br}_2} = 74,09$
 18. $w\%_{\text{CaCO}_3} = 45,43$
 $w\%_{\text{SrCO}_3} = 54,57$
 19. $w\% = 61,51$
 20. magnéziumion

4.4. Sav-bázis titrálással kapcsolatos számítási feladatok (3.6.4. fejezet)

1. $0,1355 \text{ mol/dm}^3$
 2. $0,1102 \text{ mol/dm}^3$
 3. $0,1214 \text{ mol/dm}^3$
 4. $0,1375 \text{ mol/dm}^3$
 5. $3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
 6. $0,1302 \text{ mol/dm}^3$
 7. $0,563 \text{ g}$
 8. $0,0785 \text{ mol/dm}^3$
 9. $0,144 \text{ mol/dm}^3$
 10. $0,0551 \text{ mol/dm}^3$
 11. $0,0422 \text{ mol/dm}^3$
 12. $0,0571 \text{ mol/dm}^3$
 13. $0,0347 \text{ mol/dm}^3$
 14. $1,627 \text{ dm}^3$
 15. $524,4 \text{ cm}^3$ eredeti lúgoldatot hígítunk
 $2,00 \text{ dm}^3$ -re
 16. $3,598 \text{ dm}^3$
 17. $200,40 \text{ cm}^3$
 18. $20,66 \text{ cm}^3$
 19. a) $0,211 \text{ g}$
 b) $3,35 \text{ mol/dm}^3$
 c) $235,32 \text{ cm}^3$
 20. a) $0,1310 \text{ mol/dm}^3$
 b) $1,573 \text{ g}$
 c) $2,619 \text{ mol/dm}^3$
 21. a) $0,09303 \text{ mol/dm}^3$
 b) $1,369 \text{ g}$
 c) $0,1396 \text{ mol/dm}^3$
 22. $8,63 \text{ g fenol/100 g víz}$
 23. $16,02 \text{ g/dm}^3$
 24. $160,44 \text{ cm}^3$ eredeti savoldatot hígítunk
 $6,50 \text{ dm}^3$ -re
 25. $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
 26. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
 27. $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
 28. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$
 29. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 30. $n = 1$
 31. $w\% = 95,09$
 32. $0,1706 \text{ mol/dm}^3$
 33. $0,1410 \text{ mol/dm}^3$
 34. $30,33 \text{ cm}^3$
 35. nátrium
 36. $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,0799 \text{ mol/dm}^3$
 $\text{CHCl} = 0,1165 \text{ mol/dm}^3$
 37. $w\%_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 53,02$
 $w\%_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 46,98$
 38. $w\% = 42,49$
 39. $w\%_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 37,17$
 $w\%_{\text{KHCO}_3} = 62,83$
 40. $w\%_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}} = 13,54$
 $w\%_{\text{NaHCO}_3} = 86,46$

4.5. A csapadékos titrálással kapcsolatos számítási feladatok (3.7.3. fejezet)

1. $0,1051 \text{ mol/dm}^3$
 2. $0,1026 \text{ mol/dm}^3$
 3. $0,04805 \text{ mol/dm}^3$
 4. $0,0133 \text{ mol/dm}^3$
 5. $2,786 \text{ g/dm}^3$
 6. $10,22 \text{ mg/cm}^3$
 7. $w\% = 0,18$
 8. $36,97 \text{ cm}^3$
 9. $w\%_{\text{KBr}} = 96,69$
 $w\%_{\text{NaBr}} = 3,31$
 10. $w\%_{\text{KCl}} = 82,47$
 $w\%_{\text{KBr}} = 17,53$

4.6. Komplexometriás titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok (3.8.3. fejezet)

1. $8,841 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
2. $8,209 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
3. $0,01307 \text{ mol/dm}^3$
4. $2,15 \text{ cm}^3$
5. $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
6. $m_{\text{Ca}^{2+}} = 45,38 \text{ mg}$
 $m_{\text{Mg}^{2+}} = 25,19 \text{ mg}$
7. $w\% = 27,07$
8. $21,10 \text{ mg}$
9. $m_{\text{Zn}^{2+}} = 131 \text{ mg}$
 $m_{\text{Cu}^{2+}} = 144 \text{ mg}$
10. $14,10 \text{ NK}^\circ$

4.7. Redoxi titrálásokkal kapcsolatos számítási feladatok (3.9.4. fejezet)

1. $0,01394 \text{ mol/dm}^3$
2. $0,01778 \text{ mol/dm}^3$
3. $0,05958 \text{ mol/dm}^3$
4. $9,133 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
5. $0,01308 \text{ mol/dm}^3$
6. $0,08919 \text{ mol/dm}^3$
7. a) $2 \text{ KMnO}_4 + 5 (\text{COOH})_2 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ MnSO}_4 + 10 \text{ CO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$
b) $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
8. 2 mol
9. $w\% = 85,85$
10. a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{ NaNO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ NaNO}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$
b) nem megfelelő
11. $w\%_{\text{oxálsav}} = 66,34$
 $w\%_{\text{nátrium-oxalát}} = 33,66$

5. Irodalomjegyzék

- Bányai É., Kocsis E., Mázor L., Rády Gy.: Analitikai zsebkönyv. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1960.
- Donát R., Szabó L., Tóth N.: Laboratóriumi gyakorlatok II. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1976.
- Erdey L.: Bevezetés a kémiai analízisbe I. Budapest, Tankönyvkiadó, 1958.
- Erdey L.: Bevezetés a kémiai analízisbe II. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956.
- Farkas E., Fábíán I., Kiss T., Posta J., Várnagy K.: Általános és analitikai kémiai példatár. Debrecen, 1992.
- Lévai T.: Analitika I. Budapest, Környezetgazdálkodási Intézet, 1999.
- Matematikai, fizikai, kémiai összefüggések. Négyjegyű függvénytáblázatok. Nemzeti Tankönyvkiadó, 2008.
- Répás L., Szabó Lné., Vámos I.: Természettudományi gyakorlatok III. Budapest, Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó Rt, 1997.
- Villányi A.: Ötösöm lesz kémiából. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1998.
- <http://matekothon.blogspot.hu/2010/07/szoras.html>
- <http://dragon.klte.hu/~wwwinorg/ODLAakemsa.pdf>
- <http://www.chemteam.info/AcidBase/titration-problems-2.html>
- <https://www.google.hu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&cad=rja&uact=8&sqi=2&ved=0CFAQFjAGahUKEwiTq9ONppbGAhXJESwKHQ5LBn0&url=http%3A%2F%2Fwww.chemgod.com%2Fchem272%2F8%2520-Sample%2520Titration%2520Problems.ppt&ei=Gi6BVZO2AsmjsAGOlpmoBw&usg=AFQjCNEmk1Yg9br6tqmpzBJxOXqJoC1WQw&bvm=bv.96041959.d.bGg>
- <http://www.plantsbrookscience.org.uk/for%20Gary/Chem%20resources/59%20titration%20calculations.pdf>
- <http://rubious.kwantlen.ca/pduffy/1110/problems/backtitration.pdf>
- <http://www.nursingabc.com/Help%20Files/CHM%20095%20-%20Module%206%20-%20More%20Titration%20Problems.pdf>
- <http://faculty.pepperdine.edu/dgreen/Chem340/Handouts/ChemicalAnalysis/GravProbs.pdf>
- https://www.google.hu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&cad=rja&uact=8&ved=0CEwQFjAFahUKEwjfhZiqspbGAhVFFCwKHecRAa4&url=http%3A%2F%2Fstrippolichemistry.weebly.com%2Fuploads%2F9%2F7%2F8%2F2%2F9782140%2Fgravimetric_analysis_practice_problems.doc&ei=6zqBVZ_kBsWosAHno4TwCg&usg=AFQjCNH3SrgxRsS_qhG0WBYYONad_jGNA
- <http://web.calstatela.edu/dept/chem/07winter/201-1ec/201-1-4-gravimetric-analysis.pdf>
- <https://chem35.files.wordpress.com/2008/02/lecture-24.pdf>
- <http://www.mkk.szie.hu/dep/talt/tl/fizkem/Peldatar.pdf>

Képek forrása

1. ábra: http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Vizkemia_II/images/image016.jpg
2. ábra: <http://www.laboreszkozkatatalogus.hu/media/catalog/product/cache/1/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/2/ /2.30-steril-mintavevo-edeny.jpg>
3. ábra: <http://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2015/06/How-to-quart-sample.png>
<http://kapitalis.eu/wp-content/uploads/2011/05/felkialtojel.jpg>
4. ábra: <http://palinkabor-labor.lapunk.hu/tarhely/palinkabor-labor/kepek/szurotegely.jpg>
9. ábra: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2a/S%C3%A4uren_und_Laugen_-_Farbspektrum_verschiedener_Indikatoren.png
http://www.periodni.com/download/periodic_table-color.png

6. Periódusos rendszer

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.periodni.com>

GROUP

1

IA

1

1.0079

H

HYDROGEN

2

6.941

Li

LITHIUM

3

9.0122

Be

BERYLLIUM

4

12.011

B

BORON

5

10.811

C

CARBON

6

12.011

N

NITROGEN

7

14.007

O

OXYGEN

8

15.999

F

FLUORINE

9

18.998

Ne

NEON

10

20.180

He

HELIUM

11

22.990

Na

SODIUM

12

24.305

Mg

MAGNESIUM

13

26.982

Al

ALUMINIUM

14

28.086

Si

SILICON

15

30.974

P

PHOSPHORUS

16

32.065

S

SULPHUR

17

35.453

Cl

CHLORINE

18

39.948

Ar

ARGON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

23

50.942

V

VANADIUM

24

51.996

Cr

CHROMIUM

25

54.938

Mn

MANGANESE

26

55.845

Fe

IRON

27

58.933

Co

COBALT

28

58.693

Ni

NICKEL

29

63.546

Cu

COPPER

30

65.38

Zn

ZINC

31

69.723

Ga

GALLIUM

32

72.64

Ge

GERMANIUM

33

74.922

As

ARSENIC

34

78.96

Se

SELENIUM

35

79.904

Br

BROMINE

36

83.798

Kr

KRYPTON

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

39

88.906

Y

YTRIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

41

92.906

Nb

NIOBIUM

42

95.96

Mo

MOLYBDENUM

43

(98)

Tc

TECHNETIUM

44

101.07

Ru

RUTHENIUM

45

102.91

Rh

RHODIUM

46

106.42

Pd

PALLADIUM

47

107.87

Ag

SILVER

48

112.41

Cd

CADMIUM

49

114.82

In

INDIUM

50

118.71

Sn

TIN

51

121.76

Sb

ANTIMONY

52

127.60

Te

TELLURIUM

53

126.90

I

IODINE

54

131.29

Xe

XENON

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

81

204.38

Tl

THALLIUM

82

207.2

Pb

LEAD

83

208.98

Bi

BISMUTH

84

(209)

Po

POLONIUM

85

(210)

At

ASTATINE

86

(222)

Rn

RADON

87

(223)

Fr

FRANCIUM

88

(226)

Ra

RADIUM

89-103

Actinide

104

(267)

Rf

RUTHERFORDIUM

105

(268)

Db

DBERIUM

106

(271)

Sg

SEABORGIUM

107

(272)

Bh

BOHRNIUM

108

(277)

Hs

HASSIUM

109

(276)

Mt

MEITNERIUM

110

(281)

Ds

DARMSTADIUM

111

(280)

Rg

ROENTGIUM

112

(285)

Cn

COPERNICIUM

113

(...)

Uut

UNUNTRIUM

114

(287)

Fl

FLEROVIUM

115

(...)

Uup

UNUNPENTIUM

116

(291)

Lv

LIVERMORIUM

117

(...)

Uus

UNUNSEPTIUM

118

(...)

Uuo

UNUNOCTIUM

13

IIIA

14

IVA

15

VA

16

VIA

17

VIIA

18

VIIA

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6