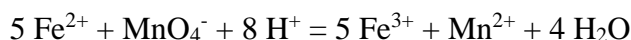


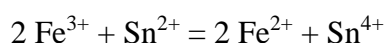
Fe³⁺-ionok meghatározása sósavas közegben Zimmermann és Reinhardt szerint**A mérés elve**

Az eljárást vastartalmú ércek és ötvözetek vastartalmának sósavas feltárása után történő meghatározására használjuk. Az Fe²⁺-ionok savas közegben a kálium-permanganáttal a

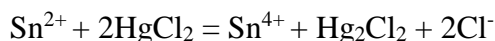


egyenlet szerint reagálnak. $M_{\text{Fe}}=55,847 \text{ g/mol}$. 1 cm^3 0,02 M-os KMnO_4 oldat 0,1 mmol, azaz 5,5847 mg Fe²⁺-iont mér.

A Fe²⁺-ionok sósavas közegben való permanganometriás titrálása során mérőoldat túlfogyást tapasztalnánk, mivel a titrálási reakcióban a kálium-permanganát a Fe²⁺-ionokon kívül a Cl⁻ ionokat is oxidálná klórgáz képződése közben. A mérést tehát a klorid-ionok zavarják. A kálium-permanganát több elektronos redukciója során ugyanis közbülső oxidációs állapotú átmeneti termékek képződhetnek, így Mn(VI), Mn(V), Mn(IV) és Mn(III)-tartalmú vegyületek, amelyek mindegyike oxidáló hatású. Az említettek valamelyike az oldatban jelenlévő sósav klorid-ionjait gyorsabban oxidálják klórrá, mint a meghatározandó Fe²⁺-ionokat Fe³⁺-ionokká. Mivel a vizsgálandó minták a vasat sósavas oldás után Fe³⁺-ionok alakjában tartalmazzák, a mérést a Fe³⁺-ionok redukálásával kell kezdeni. A redukciót SnCl₂ oldat kis feleslegével végezzük:



A reakciósebesség meggyorsítására ezt a műveletet forró oldatban végezzük. Az SnCl₂ oldat feleslegét HgCl₂ oldattal távolítjuk el:



A kiváló kalomel csapadék a továbbiakban nem zavarja a titrálást. Ha az SnCl₂ nagy feleslegben alkalmaztuk, akkor a HgCl₂ fém higanyig redukálódhat, és ez a permanganátos titrálásnál hibát okoz. A kálium-permanganát ugyanis oxidálja a fém higanyt. Ennek elkerülésére úgy járunk el, hogy a forró Fe³⁺-oldathoz cseppenként adagoljuk az SnCl₂ oldatot az Fe³⁺-ionok sárga színének eltűnéséig, (és még egy cseppet adva), majd a lehűtött oldathoz gyors mozdulattal, nagy feleslegben adjuk a HgCl₂ oldatot. Ha a csapadék nem válik ki (kevés

az SnCl₂), vagy a kivált csapadék megszürikül (sok az SnCl₂), úgy a redukciót új oldattal meg kell ismételni. Ha a HgCl₂ oldatot nem elég gyorsan elegyítjük az oldattal, akkor kristályos csapadék helyett amorf csapadék válik ki, és kevés permanganátot fogyaszthat.

A klorid-ionok zavaró hatásának kiküszöbölésére való a Zimmermann-Reinhardt oldat (MnSO₄, kénsav és foszforsav elegye). A Mn²⁺-ionok megakadályozzák, hogy a káliumpermanganát a klorid-ionokat klórrá oxidálja. A permanganát ugyanis Mn⁴⁺-ionokká oxidálja a Mn²⁺-ionokat, s ezek a Fe²⁺-ionokat gyorsabban oxidálják Fe³⁺-ionokká, mint a klorid-ionokat klór gázzá. (A rendszer redoxpotenciálja a Cl₂/Cl⁻ redoxpotenciálja alá csökken, s emiatt már nem fejt ki olyan erős oxidáló hatást, mint a Mn²⁺-ionok távollétében).

A Zimmermann-Reinhardt oldatban lévő foszforsav a végpont észlelését könnyíti meg, mivel a Fe³⁺-ionokkal színtelen komplex vegyületet ad. A komplexképződés egyidejűleg eltolja a Fe³⁺/Fe²⁺ redoxrendszer potenciálját negatív irányba, amely a Fe²⁺ ionokat igen erőteljesen redukálóvá teszi. Ezzel az MnO₄⁻ – Fe²⁺ reakció gyorsul az MnO₄⁻ – Cl⁻ reakció rovására.

A kénsav a vas hidrolízisének elkerüléséhez szükséges kémhatást biztosítja.

Az előbb említett műveletek elvégzése után az oldatot káliumpermanganát-oldattal titráljuk, amelyet oxálsavval faktorozunk.

Szükséges vegyszerek: 0,05M oxálsav oldat

0,02M KMnO₄ mérőoldat

20% HCl

15%-os sósavas SnCl₂ oldat

5%-os HgCl₂ oldat

Zimmermann-Reinhardt oldat (35g MnSO₄·4H₂O, 250 cm³ desztillált vízben oldva, hozzáadva 60 cm³ cc. H₂SO₄ és 150 cm³ 45%-os H₃PO₄, majd 500 cm³-re hígítva).

Mérési eljárás:

100 cm³-es titráló lombikba analitikai pontossággal kb. 50 mg vasat tartalmazó oldatot mérünk, majd hozzáadunk 10 cm³ 20%-os sósavat és vízzel 30-40 cm³-re hígítjuk. Az oldatot forrásig melegítjük és cseppenként annyi SnCl₂ oldatot adunk hozzá, míg a vas sárga színe eltűnik és

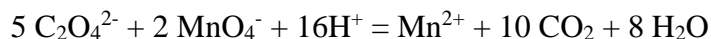
utána még egy cseppet feleslegben. Az oldatot ezután lehűtjük, és hirtelen 10 cm³ 5%-os HgCl₂ oldatot adunk hozzá. Selyemfényű, fehér kalomel kristályok válnak ki. 1000 cm³-es Erlenmeyer lombikba 300 cm³ vizet és 15 cm³ Zimmermann-Reinhardt-oldatot mérünk, és 1-2 csepp kálium-permanganát oldattal rózsaszínűre festjük, hogy elkerüljük a reagensek permanganát fogyasztásából adód hibát. Ebbe az oldatba mennyiségileg átmoszuk a kis titráló lombik tartalmát és hidegen, kálium-permanganát mérőoldattal a rózsaszín megjelenéséig titráljuk.

Mérőoldat faktorozása:

A mérés elve: A névlegesen 0,02M-os koncentrációjú kálium-permanganát oldatot faktorozni szükséges, mert az oldatkészítés során az oldatban lévő mikro mennyiségű redukáló szennyezők oxidálódása miatt változhat a mérőoldat pontos összetétele. Ekkor ugyanis MnO(OH)₂ csapadék, triviális nevén *barnakő* válhat ki az oldatból, amelyet üveggyapot segítségével ki kell szűrni. A kálium-permanganát oldat bomlását csökkenthetjük, hogyha a frissen készült mérőoldatot egy órán keresztül forráspontja közeli hőmérsékleten tartjuk. Ezt követően a mérőoldat faktorát elegendő hetente ellenőrizni.

A névlegesen 0,02 M koncentrációjú kálium-permanganát oldat pontos koncentrációjának meghatározására leggyakrabban oxálsavat használunk. A megfelelő tisztaságú oxálsav pontosan definiált összetételű (C₂H₂O₄·2H₂O), ezért belőle közvetlen beméréssel és hígítással 0,05 M-os oldatot készíthetünk, amelyet a névlegesen 0,02 M-os KMnO₄ mérőoldattal kénsavas közegben megtitrálunk. Ugyanígy használható a kálium-permanganát oldat koncentrációjának megállapításár a nátrium-oxalát is, amelyből kénsavas oldatban oxálsav szabadul fel.

A titrálási reakció:



Ez a bruttó reakció bonyolult részfolyamatok eredménye. A reakciót a Mn²⁺-ionok katalizálják, ami abból is látszik, hogy az első néhány csepp mérőoldat hozzáadásakor az MnO₄⁻-ionok ibolya színe csak lassan tűnik el, később azonban a reakció már pillanatszerűen játszódik le, az oldat gyorsan elszíntelenedik a megnövekedett Mn²⁺ koncentráció miatt. A mérőoldat feleslegét a titrálás végén a kálium-permanganát saját színe jelzi.

Mérési eljárás: 100 cm³-es titráló lombikba analitikai pontossággal 10,00 mL 0,05 M-os oxálsav oldatot mérünk, vízzel kissé felhígítjuk és hozzáadunk 20 cm³ 1M-os kénsavat. Az oldatot 60-80°C-ra melegítjük, és 0,02 M-os névleges koncentrációjú KMnO₄-oldattal titráljuk (gumiujj használata javasolt). Először csak néhány csepp kálium-permanganátot adunk az oldathoz, és rázogatas közben megvárjuk, amíg a színe eltűnik. Ezt követően a titrálást nagyobb sebességgel folytathatjuk mindaddig, amíg az első csepp feleslegben adagolt KMnO₄ az oldatot rózsaszínűre festi, és a színeződés 1-2 percig megmarad. Hibaforrásként megjegyzendő, hogy a titrálás végén előfordulhat, hogy az oldatból barna színű mangán-dioxid csapadék válik ki, amely rázogatasra csak lassan tűnik el. Ez esetben az oldat pH-ja nem elég savas, ezért az oldathoz kénsavat kell adni és szükség esetén az oldatot újra fel kell melegíteni.

Megjegyzések:

A Zimmermann-Reinhardt-féle meghatározást zavarják mindazon ionok, amelyek a kálium-permanganáttal a Fe²⁺-ionokhoz hasonlóan oxidálhatóak (pl. Mo, As, nitritek), valamint azok a színes ionok (pl. Co, Cr, Ni, Cu), amelyek mellett a Fe³⁺-ion redukciójának befejeződése nehezen észlelhető.

Feladat:

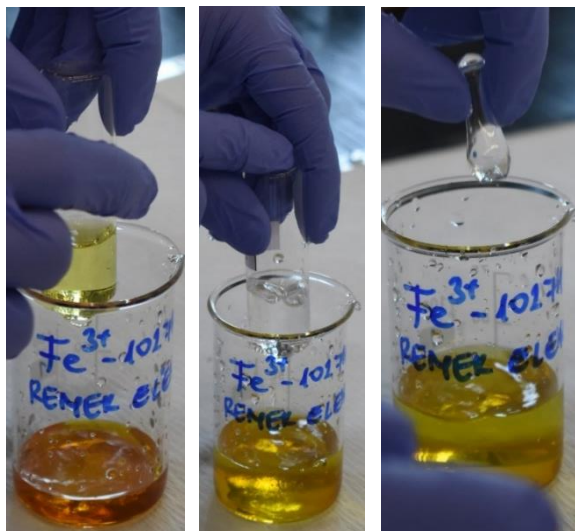
Számítsa ki a 0,02M névleges koncentrációjú KMnO₄ mérőoldat faktorát.
Számítsa ki az oldat vas tartalmát g/ampulla egységben.

Permanganometriás titrálás menete képekben



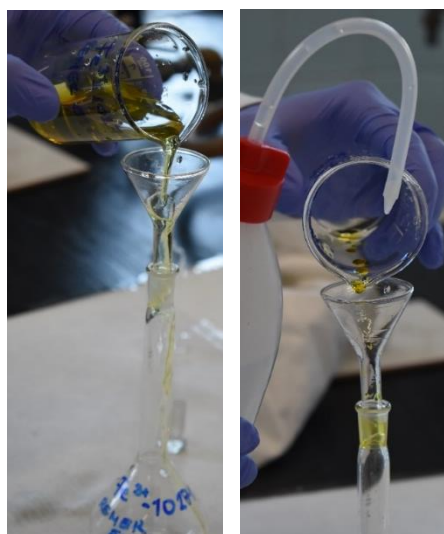
Rongy segítségével letörjük az ampulla tetejét, ügyelve rá, hogy a benne lévő mérendő oldatból ne történjen veszteség.

Az ampulla tartalmát egy kisméretű főzőpohárba (100mL) öntjük. Amennyiben az oldat nehezen folyik ki belőle, úgy az ampulla aljának gyenge kocogtatásával segíthetjük a folyamatot.



Az ampulla szájánál néhány csepp mérendő oldat maradhat, így a veszteséget elkerülendő ioncserélt vízzel mossuk az ampulla szája körüli részt (részletesebben lásd a nikkel gravimetriás mérésénél).

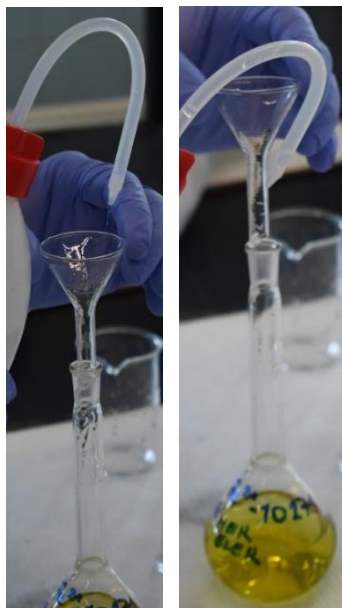
Az ampullában maradt oldatot háromszor, kis térfogatú ioncserélt vízzel kvantitatíve a főzőpohárba mossuk, ügyelve a veszteségek elkerülésére. Ugyanezt a lépést megismételjük az ampulla tetejével is.



A Fe³⁺-ionokat tartalmazó oldatot egy bemosó tölcser segítségével 100mL-es mérőlombikba öntjük.

A főzőpohár csőrénél maradt vizsgálandó oldatot ioncserélt vízzel a lombikba mossuk.

A főzőpohárban maradt oldatot háromszor, kis térfogatú ioncserélt vízzel kvantitatíve a mérőlombikba juttatjuk.



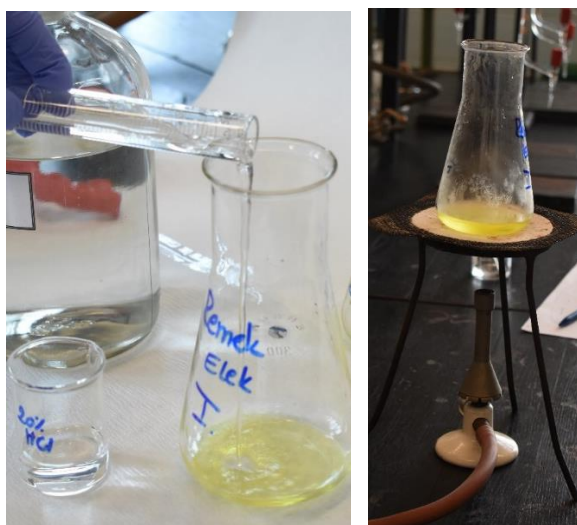
Ioncserélt vízzel a mérőlombikba mossuk a bemosó tölcserben maradt mérendő komponenst.

A bemosó tölcser eltávolításakor kevés vízzel a tölcser szárának végéről is lemossuk az esetlegesen ott maradt mérendő komponenst, majd jelre töltjük a mérőlombikot.



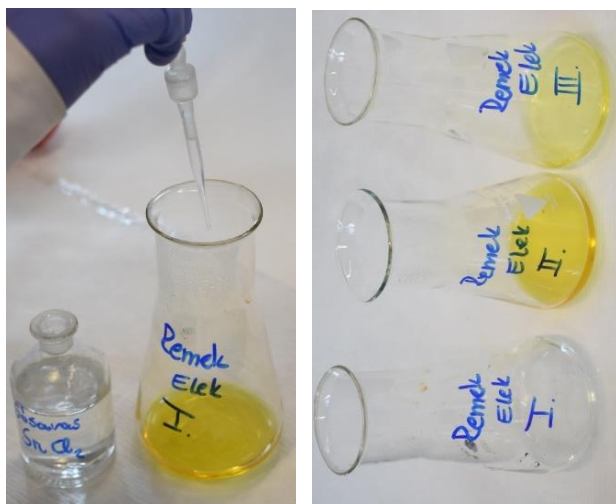
Pipetta labda segítségével a kétjelű 10mL-es hasas pipetta felső jele fölé szívjuk a mérőlombikból a törzsoldatot.

Papírtörölővel letöröljük a pipetta végét, hogy a pipetta szárának külsejére tapadt mérőoldat cseppek ne kerüljenek bemérésre, majd a felső jelre állítást követően a titráló lombikba mérjük a 10 mL törzsoldatot. Érdemes a pipetta hegyét hozzáérinteni a lombik falához a bemérés során, így az alsó jelre állítása könnyebben megvalósítható.



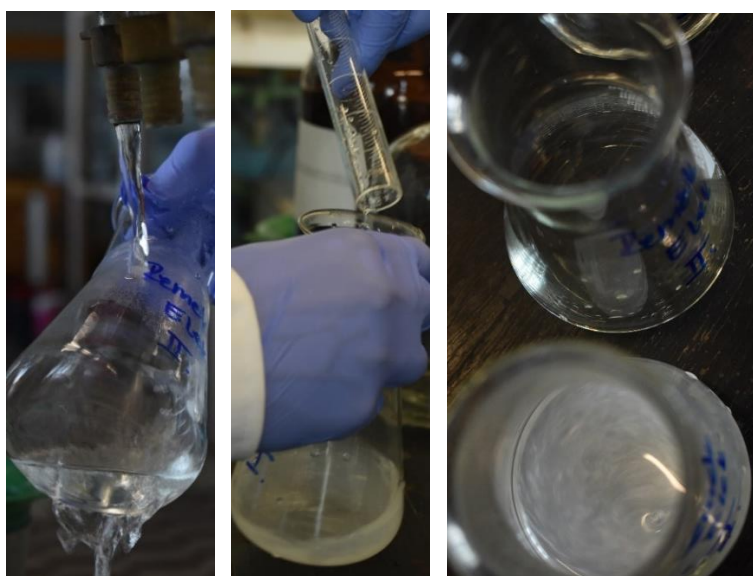
A törzsoldathoz 10 cm³ 20%-os sósavat adunk, majd vízzel 30-40 cm³-re hígítjuk.

Az oldatot vasháromlábra helyezett kerámiahálón gázégővel forrásig melegítjük, hogy a Fe³⁺-ionok későbbi redukciójának sebességét növelhessük. Ekkor az oldat sárga színe mélyülni fog.

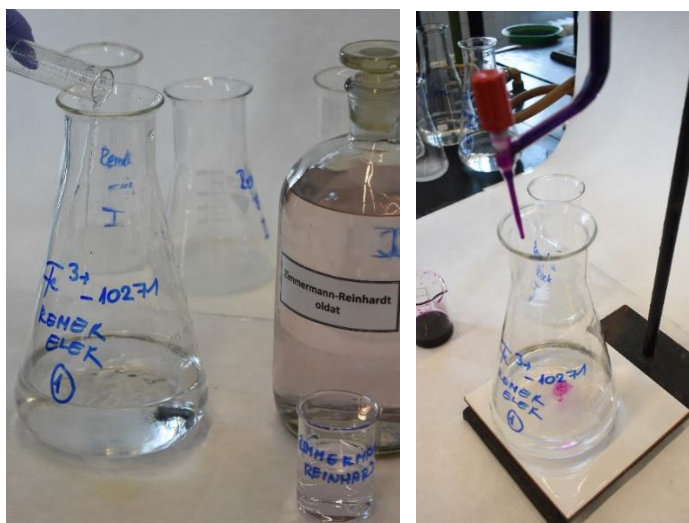


A forró oldathoz annyi SnCl₂ oldatot adunk hozzá, míg a Fe³⁺-ionok sárga színe eltűnik és utána még egy cseppet feleslegben. Az oldat ekkor a Fe²⁺-ionokká redukálódás miatt színtelenre változik.

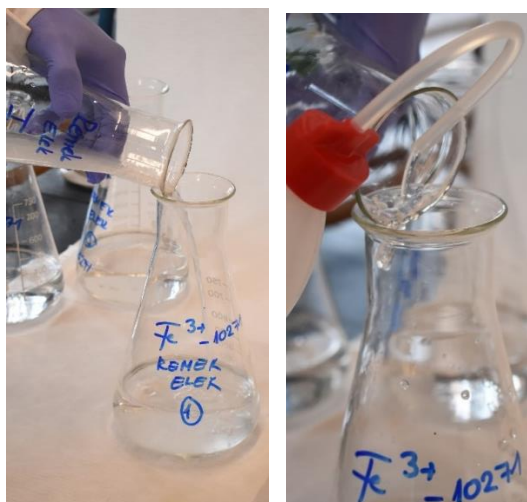
- I. lombik: színtelen Fe²⁺-oldat a melegen történt redukción követően
- II. lombik: felforralt Fe³⁺-oldat sárga színe mélyül
- III. lombik: forralás előtti Fe³⁺-oldat világos sárga színe



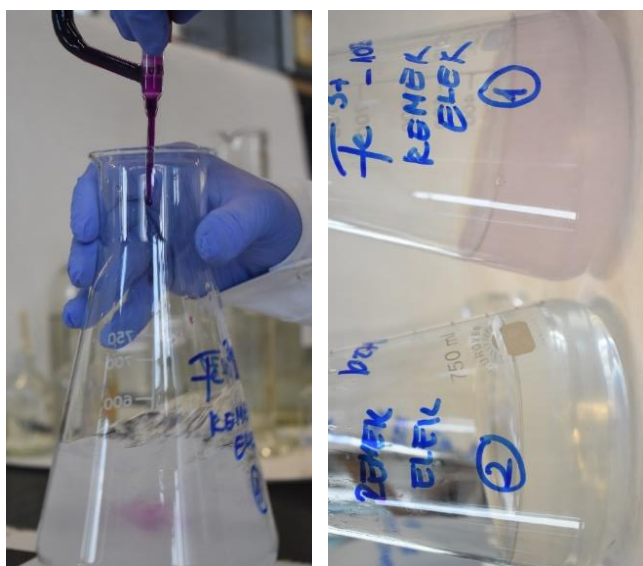
Az oldatot lehűtjük, és hirtelen 10 cm³ 5%-os HgCl₂ oldatot adunk hozzá a lombik intenzív rázása mellett. Ekkor selyemfényű, fehér kalomel kristályok válnak ki. Lassú hozzáadás és megfelelő keverés hiányában amorf csapadék válhat le.



1000 cm³-es Erlenmeyer lombikba 300 cm³ vizet és 15 cm³ Zimmermann-Reinhardt reagenst mérünk, és 1-2 csepp kálium-permanganát oldattal rózsaszínűre festjük, hogy elkerüljük a reagensek permanganát fogyasztásából adód hibát.



Ebbe az oldatba átöntjük a kisebb titráló lombik tartalmát, majd a lombik szájánál maradt néhány csepp, mérendőt tartalmazó oldatot ioncserélt vízzel átmoszuk az Erlenmeyer lombikba, hogy a mérendő komponens esetleges veszteségét elkerüljük. Ezt követően háromszor, kis mennyiségű ioncserélt vízzel mennyiségileg átmoszuk a titráló lombikban maradt oldatot a nagyobb Erlenmeyer lombikba.



A kalomeltől opálos oldatot hidegen, 0,02M-os káliumpermanganát mérőoldattal a rózsaszín megjelenéséig titráljuk.

A feladathoz kapcsolódó munkavédelmi előírások

Vegyület	Veszély (H-mondatok)	Óvintézkedés (P-mondatok)
KMnO₄	H411 Mérgező a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.	P273 Kerülni kell az anyagnak a környezetbe való kijutását. P391 A kiömlött anyagot össze kell gyűjteni. P501 A tartalom/edény elhelyezése hulladékként a helyi/területi/országos/nemzetközi előírásoknak megfelelően.
SnCl₂	H302 Lenyelve ártalmas. H314 Súlyos égési sérülést és szemkárosodást okoz. H317 Allergiás bőrreakciót válthat ki. H412 Ártalmas a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.	P273 Kerülni kell az anyagnak a környezetbe való kijutását. P280 Védőkesztyű/védőruha/szemvédő/arcvédő használata kötelező. P302+P352 HA BŐRRE KERÜL: Lemosás bő vízzel. P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS ESETÉN: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása. P308 Expozíció vagy annak gyanúja esetén.. P310 Azonnal forduljon TOXIKOLÓGIAI KÖZPONTHOZ/orvoshoz. P405 Elzárva tárolandó. P501 A tartalom/edény elhelyezése hulladékként:...
HgCl₂	H300+H310 Lenyelve vagy bőrrel érintkezve halálos. H314 Súlyos égési sérülést és szemkárosodást okoz. H341 Feltehetően genetikai károsodást okoz. H361f Feltehetően károsítja a termékenységet. H372 Ismétlődő vagy hosszabb expozíció esetén károsítja a szerveket. H410 Nagyon mérgező a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.	P273 Kerülni kell az anyagnak a környezetbe való kijutását. P280 Védőkesztyű/védőruha/szemvédő/arcvédő használata kötelező. P303+P361+P353 HA BŐRRE (vagy hajra) KERÜL: Az összes szennyezett ruhadarabot azonnal el kell távolítani/le kell vetni. A bőrt le kell öblíteni vízzel/zuhanyozás. P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS ESETÉN: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása. P308+P313 Expozíció vagy annak gyanúja esetén: Orvosi ellátást kell kérni. P310 Azonnal forduljon TOXIKOLÓGIAI KÖZPONTHOZ/orvoshoz.

	Vegyület	Veszély (H-mondatok)	Óvintézkedés (P-mondatok)
Zimmermann-Reinhardt reagens	MnSO₄	<p>H318 Súlyos szemkárosodást okoz.</p> <p>H373 Ismétlődő vagy hosszabb expozíció esetén károsíthatja a szerveket.</p> <p>H411 Mérgező a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.</p>	<p>P260 A por belélegzése tilos.</p> <p>P273 Kerülni kell az anyagnak a környezetbe való kijutását.</p> <p>P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS ESETÉN: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása.</p> <p>P314 Rosszullét esetén orvosi ellátást kell kérni.</p> <p>P391 A kiömlött anyagot össze kell gyűjteni.</p>
	H₂SO₄	<p>H290 Fémekre korrozív hatású lehet.</p> <p>H315 Bőrirritáló hatású.</p> <p>H319 Súlyos szemirritációt okoz.</p>	<p>P280 Védőkesztyű/szemvédő használata kötelező.</p> <p>P302+P352 HA BŐRRE KERÜL: Lemosás bő szappanos vízzel.</p> <p>P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS esetén: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben a kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása.</p> <p>P337+P313 Ha a szemirritáció nem múlik el: orvosi ellátást kell kérni.</p>
	H₃PO₄	<p>H290 Fémekre korrozív hatású lehet.</p>	<p>P234 Az eredeti csomagolásban tartandó.</p> <p>P390 A kiömlött anyagot fel kell itatni a körülvevő anyagok károsodásának megelőzése érdekében.</p> <p>P406 Saválló/saválló béléssű edényben tárolandó.</p>