

**Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék**

Gyakorlati segédanyag

**BIOANALITIKA (TKBL2541 kódszámú)
GYAKORLATHOZ BIOLÓGUS
HALLGATÓK RÉSZÉRE**

Klasszikus analitika (1. rész)

**Debrecen
2011**

**Felelős oktató: Tircsó Gyula
Tel.: 22374**

Tartalomjegyzék

Laboratóriumi munka általános szabályai	4
Laboratóriumi munkavédelmi és tűzvédelmi szabályok	5
Útmutató a klasszikus analitika gyakorlati rész jegyzőkönyvének elkészítéséhez	9
Klasszikus minőségi elemzés	14
A kationok Fresenius féle besorolása	14
A kénhidrogén tulajdonságai és a kénhidrogénes víz előállítása	16
Az I. osztály kationjai: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}	17
Az I. osztály kationjainak egyszerű analízise	18
A II. osztály kationjai: As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV)	20
A II. osztály kationjainak egyszerű analízise	20
Arzén meghatározása Marsh próbával	20
A III. osztály kationjai: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}	24
A III. osztály kationjainak egyszerű analízise	25
A IV. osztály kationjai: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	27
Az V. osztály kationjai: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , H^+	28
Emlékeztető táblázatok a kationok kereséséhez	29
Anionok jellemző reakciói	30
Néhány kation és anion kimutatási reakciói	34
Kationok elválasztási sémái	43
A 2. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok	46
A 3. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok	46
Klasszikus mennyiségi elemzés	46
A módszerek kiválasztásának	46
A mennyiségi elemzési módszerek csoportosítása	48

A titrimetriás módszerekről általában	49
Titrimetriás meghatározásokhoz szükséges alapismeretek	50
Oxidációs és redukciós reakciókon alapuló meghatározások	50
Permanganatometriás titrálások	50
Jodometria	51
A jodometria mérőoldatainak készítése és ellenőrzése	51
Az 4. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok	52
5.1. 0,02 mol/dm ³ KMnO ₄ mérőoldat készítése	52
5.2. A készített KMnO ₄ mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása Na ₂ (COO) ₂ -ra	52
5.3. Ismeretlen vízminta Na ₂ (COO) ₂ tartalmának meghatározása	53
5.4 Vizek oxigénfogyasztásának meghatározása (olvasmány)	53
5.5 Vizek oxigéntartalmának meghatározása Winkler szerint (olvasmány)	54

A laboratóriumi munka általános szabályai (a fejezet részben a Dr. Király Róbert „Bevezetés a laboratóriumi gyakorlatba” című oktatási segédanyag felhasználásával készült)

Nagyon általános szabályokat a laboratóriumi munkára vonatkozóan azért nehéz adni, mert a munkaszabályok nagyon függnék az adott laboratóriumra vonatkozó hivatalos előírásoktól, a laboratórium berendezéseitől, a felszereltségtől. Az akár munkahelyen, akár hallgatói laboratóriumban betartandó szabályok az alábbiakban foglalhatók össze.

Az első és legfontosabb szabály, hogy a laborban mindig felelősségtudóan, komolyan, figyelmesen kell dolgozni. Csak olyan kísérletet szabad elvégezni, amiről az oktató tud. Vegyszert a laborból otthoni kísérletezéshez hazavinni szigorúan tilos. Az adott gyakorlatot a kísérlet megkezdése előtt ismerni kell, „leírásból” mondatonként dolgozni tilos. Az oktató bármikor megkérdezheti, hogy mit csinálunk, és ha erre nem tudunk kielégítően válaszolni, önmagunk és társaink biztonsága érdekében megkérhet arra, hogy hagyjuk el a laboratóriumot. Ez azt jelenti, hogy egy feladat, egy kísérlet megkezdése előtt elméletileg készülünk fel, és a gyakorlati vonatkozásokat is gondoljuk át: milyen anyagokkal, milyen edényekben, milyen körülmények között fogunk dolgozni, és milyen eredményt várunk? Különösen az utolsó kérdés meglepőnek tűnhet, hiszen azért végzünk el egy munkát, hogy olyan eredményt kapjunk, amit még nem ismerünk. Pontosabban fogalmazva azonban arról van szó, hogy ha jól dolgozik valaki a laboratóriumban, akkor valamilyen kérdésére, feltételezésére kap pozitív vagy negatív eredményt. Ehhez a „kérdést fel kell tenni”, azaz úgy kell megtervezni, összeállítani a kísérleti berendezést és a méréseket, hogy az azok által kapott „válasz” értékelhető legyen.

A laborasztalon rendet kell tartani, csak az lehet az asztalon, amire szükségünk van, használat után mindent vigyünk/tegyünk vissza a helyére. Ha valamilyen vegyszer az asztalra, földre kerül, azonnal távolítsuk el (az adott vegszerrel kapcsolatos szabályok szerint), a földön a víz is balesetveszélyes lehet (csúszásveszély), azonnal fel kell mosni. Minden balesetet azonnal jelenteni kell az oktátónak, mert csak ő döntheti el azt, hogy a baleset súlyossága indokol-e intézkedést, és ha igen, melyet (sok esetben a baleset nem okoz azonnal tünetet, de veszélyes állapotot idézhet elő). A balesetekről jegyzőkönyv készül, hogy az illetés szerv felszólítására azt be tudjuk mutatni. Az oktató utasításait pontosan be kell tartani. Ne kezdjük el a laboratóriumban dolgozni addig, amíg az alapvető elsősegélynyújtó eszközök (elsősegélynyújtó doboz, tűzoltózuhanycső, tűzoltókészülék, homok, szemöblögető) és közömbösítő anyagok pontos helyét és használatát nem ismerjük.

A laboratóriumban a vizet bizonyos értelemben tekintjük vegyszernek, amitől elvárjuk a tisztaságot (lásd még később is), tehát használjunk desztillált vagy ioncserélt vizet. Csapvizet csak mosogatáshoz és vízfürdőben használunk. Még mosogatás után is, a csapvizet öblítést követően desztillált vízzel öblítsük át a kitisztított edényünket, hiszen a csapvíz kémiai értelemben híg oldat, aminek jelenléte sok zavart okozhat munkánk során. A munkához használt összes eszközt készítsük elő a munka megkezdése előtt, de a

munkasztalon csak a legszükségesebb eszközök legyenek. Könyveket, füzeteket ne hagyjunk kint, viszont mindig legyen ott a laboratóriumi jegyzőkönyv. A jegyzőkönyv mindig „élőben” készül, nem apró papírokra írogatunk, amit később majd átírnak a jegyzőkönyvbe. Jegyzőkönyvet kézzel szokás írni éppen azért, mert a helyszínen, a laborasztalon készítjük. Eredményeket összefoglaló, végső, értékelő leírást természetesen már írhatunk számítógéppel, sőt azokat már csakis így célszerű készíteni. A mérési eredményeink feldolgozásához ma már általában nélkülözhetetlen a számítógép.

Előfordul, hogy a mérőműszerünk „online” üzemmódban azonnal adathordozóra rögzíti a mérési eredményeket. Ilyenkor ne felejtjük el megadni a jegyzőkönyvben a műszer beállított paramétereit, a mérési körülményeket, illetve a rögzített adatok hozzáférhetőségét (Az anyagot melyik számítógépen tároltuk, archiváltuk-e és hol?). Ha kézzel írunk be mért adatokat a jegyzőkönyvbe, akkor ezek mindig ún. primer adatok legyenek. Ha az értékelés, számolás során valami hibát fedezünk fel, a primer adatok hiányában sokszor nehéz, vagy éppen lehetetlen kideríteni a hiba okát!

A laboratóriumi munkához sok részletet kell még tudni, amiről általánosságban nem érdemes említést tenni. Az aktuális hallgatói laboratóriumra, a végzendő feladatokra vonatkozó tudnivalókat a gyakorlat megkezdése előtt a gyakorlatvezetők ismertetik. Általánosságban a mérési feladatokat érdemes még részletesebben tárgyalni.

Laboratóriumi munkavédelmi és tűzvédelmi szabályok (a fejezet Dr. Király Róbert „Bevezetés a laboratóriumi gyakorlatba” című oktatási segédanyag felhasználásával készült)

A közhiedelemmel ellentétben a laboratórium sem veszélyesebb munkahely, mint sok másik, csak bizonyos szabályokat, előírásokat szigorúan be kell tartani. A legegyszerűbb szabály az, hogy a balesetet meg kell előzni, előre kell felmérni az esetleges veszélyhelyzeteket. Természetes, hogy azzal is tökéletesen tisztában kell lennünk, hogy mit tegyünk, ha bekövetkezett a baleset! Ennek a kettős feladatnak a szellemében tekintjük át a legfontosabb szabályokat.

A laboratóriumi sérülések általában ún. komplex sérülések, ami azt jelenti, hogy pl. egy hibásan összeszerelt készülékben melegítés közben túlnyomás alakul ki, és a berendezés szétrobban. A szétrepülő üvegszilánkok mechanikai sérüléseket okoznak, a szétfröccsenő vegyszer veszélyezteti szemünket, bőrünket, a forró anyag égési sérülést okoz. Általában sérülés-típusonként tárgyalják az előírásokat, de itt a laboratóriumi munka folyamatában tekintjük át a legfontosabb szabályokat: Mit tehetünk a balesetek megelőzése érdekében még a munka megkezdése előtt, milyen személyes védőeszközöket és hogyan célszerű használni, hogyan kezdjük a munkához, a különféle tevékenységek közben melyek a legfontosabb óvórendszabályok? Az áttekintést olyan résszel zárjuk, ahol a sajnálatos módon bekövetkezett baleset esetén szükséges teendőkről lesz szó.

A laboratóriumba csak a feltétlenül szükséges eszközöket, felszereléseket vigyük be. A gyakorlat szempontjából felesleges ruhadarabjainkat helyezzük el a ruhatárban, vagy öltözőszekrényben. Vegyünk fel munkaköpenyt, amelyet mindig begombolva viseljük. Hosszú, nagy haját fogjunk össze, vagy viseljük megfelelő kendőt, sapkát. Gumikesztyű állandó használata nem tanácsos. Ez alatt nem szellőzik a bőr, nedvesedik, felpuhul és a kesztyű esetleges kis sérülése esetében még olyan anyagok is sérülést okozhatnak, melyek egyébként szinte veszélytelenek a bőrre, gyorsan leöblíthetők vízzel. Természetesen bizonyos veszélyes anyagokkal (elemi bróm, hidrogén-fluorid-oldat) csak gumikesztyűben szabad dolgozni! Bizonyos típusú gyakorlatoknál védőszemüveg állandó viselése kötelező, de általában csak akkor használunk szemüveget, ha tömény lúggal, savval dolgozunk. Ebben az esetben viszont nagyon fontos a védőszemüveg viselése, kötelező is! A közönséges szemüveg is jelent bizonyos védelmet, azonban létezik olyan nem dioptriás védőszemüveg, amit veszély esetén a szemüveg elé lehet tenni. Különösen veszélyes kísérletnél védőálarcot is használhatunk. Minden olyan kísérletnél, ahol anyag szétfröcskölődésétől lehet tartanunk, dogozzunk fülkében. A lehúzott fülkeablak önmagában is nagy védelmet jelent. Nagyon fontos megjegyezni, hogy a fülkében végzett kísérlet nem mentesít a személyes védőfelszerelés viselése alól!

Itt érdemes megemlíteni a kontaktlencsét viselőkre vonatkozóan, hogy számukra azért is fontos a fülke használata, mert illékony anyagok esetében a vegyszergőzők a szembe kerülve és beoldódva a szem nedvességébe könnyebben okozhatnak sérülést. A kontaktlencse ugyanis részben akadályozza a szem pislogással, kikönnyezéssel bekövetkező öntisztulását. Az egyéni felszerelésekkel kapcsolatban kell szólni a gyűrű viseléséről. Lehetőség szerint a laborban ne viseljük gyűrűt, mert egyrészt sérülhet, és ami fontosabb, hogy viselése esetében komoly probléma is jelentkezhet. Ha véletlenül sérül a gyűrűs ujjunk, a sérülés következtében nehéz a gyűrű eltávolítása, ami viszont a sérülés ellátása miatt fontos lehet. A gyűrű másik veszélye, hogy alákerülhet valamilyen vegyszer, aminek hatását már csak akkor vesszük észre, amikor viszketést, fájdalmat okoz, és ez legtöbbször késő!

A balesetek megelőzését szolgálja az említett védőfelszerelések mellett az előírásoknak megfelelő munka. Ennek az az alapja, hogy felkészülten jövünk a gyakorlatra, tudjuk, mit fogunk csinálni, mi várható, milyen vegyszerekkel fogunk dolgozni, melyik milyen veszély forrása lehet. Dolgozzunk a laborban figyelmesen! Tilos a fülhallgató médiaeszköz használata, mert a hallgatott műsor eltereli figyelmünket, illetve nem észleljük megfelelő intenzitással környezetünk történéseit. Fontos szabály, hogy minden vegyszert tekintsünk mérgezőnek a laboratóriumban. A konyhasó a laboratóriumban nátrium-klorid vegyszer, amit étkezési célokra használni tilos! Még a legártalmatlanabbnak tartott vegyszert is szigorúan tilos megkóstolni! Laboratóriumi edényből inni, ételt fogyasztani még akkor is tilos, ha tisztának gondoljuk azt! A laboratórium területén enni, inni semmilyen edényből nem szabad! Ne használjunk rágógumit sem!

Fontos az illékony anyagok szaglásának szabálya is. Egyrészt sükségtelenül ne szagolgassunk vegyszereket! Sokszor természetesen sükséges, sőt fontos lehet egy anyagnak

a megszagolása. Ilyenkor az anyag felől hajtsuk magunk felé a levegőt és azt szagoljuk meg óvatosan, ne szagoljunk bele közvetlenül az edénybe! Különösen veszélyes lehet a szaglás szűknyakú edények (kémcső!) esetében, mert a gázok, gőzök előbb kitöltik az edényt, és csak egy idő után jelentkezhet a szag, amikor már nem feltételezzük a megjelenését. Különösen szerves, illékony anyagoknál fordul elő, hogy a levegővel keveredve robbanó elegyet alkotnak. Ilyen szempontból a legveszélyesebb anyag a dietil-éter. Az ilyen anyag közelében még zárt edény esetében sem lehet a közelben nyílt láng, sőt forró rezsó sem, mert ennek izzó fűtőszála is berobbanthatja az étergőzőket. Ha az étert melegíteni kell, ezt olyan langyos, előmelegített vízfürdővel oldjuk meg, amelynek lefel emelésével szabályozhatjuk a fűtés erősségét. Illékony anyag a kloroform is, de ennek gőzei nem gyúlékonyak, viszont mérgezőek. Az illékony anyagokkal végzett munkát biztonságosabb fülkében végezni. Ugyanígy járunk el, ha mérgező gázokkal dolgozunk, vagy ezek képződése várható egy reakció során.

Soha ne dolgozzunk sérült edénnyel! Ez egészen természetesnek tűnik, de figyeljünk az üvegedények összekoccanásából, megütődéséből eredő kicsi, csillagra emlékeztető alakú ún. „csillagrepedésekre”. Ezeket nehéz észrevenni, de ha ilyen edénnyel dolgozunk, könnyen előfordul – elsősorban melegítésnél –, hogy az apró repedésből kiindulva hirtelen végigreped az egész edény, esetleg azonnal szét is törik. Az ilyen edényeket javítani nem lehet, ki kell dobni. Az üvegedények széléről, üvegcsövek végéről gyakran lepattan kisebb-nagyobb üvegszilánk. Ilyenkor éles törési felület marad vissza, ami nagyon balesetveszélyes, különösen mosogatáskor vagy készülék összeszerelésekor. Hasonló éles felület alakul ki üvegcsövek vágásánál is. Az ilyen éles felületeket Bunsen-égő szűrőlángjába tartva leömlésztethetjük, és a balesetveszélyt elkerülhetjük. (Ezt a leömlésztést inkább csak csövek esetében csináljuk meg magunk, nagyobb eszközöknél inkább bízzuk ezt a munkát üvegtechnikusra, akinek ilyen célra alkalmasabb gázégője van!) Nagyobb figyelmet igényel a nagy méretű üvegedények kezelése, beleértve ebbe a nagy vegyszeres üvegeket is. Az ilyen edényeket mindig két helyen fogjuk meg, és az egyik hely az edény alja legyen. Csak a felső részén, a nyakánál megfogott edény könnyen kicsúszhat a kezünkből. Sok egyéb részletre is vigyázni kell a különféle edények használatánál, azonban ezek már nem, vagy csak részben általános szabályok. Összefoglalva azt lehet mondani, hogy az edényeket mindig rendeltetésüknek megfelelően és szabályosan használjuk. A szabályos használatot az egyes eszközök tárgyalásánál, a következő részben ismerjük meg.

A laboratóriumi munka közben is képződik hulladék. Ezek elsősorban vegyszer maradványok, illetve használt szűrőpapír. A vegyszer maradványokat még akkor is tilos visszajuttatni a tárolóedényünkbe, ha munka során igyekeztünk teljesen tisztán kezelni az adott vegyszert. A hulladék vegyszerek számára külön edényeket tartunk. Környezetünk hatékonyabb megóvása érdekében a szerves oldószereket, klórozott és nem klórozott termékek csoportba sorolva gyűjtjük külön edénybe. A dietil-éter hulladékot nagymértékű illékonyága miatt szintén külön gyűjtőben helyezzük el. A használt szűrőpapírokat és el nem reagált fém darabokat vízzel bőven leöblítve, a szemetes vödörbe dobhatjuk. Szigorúan tilos a

laboratóriumból vegyszert elvinni! Illetéktelen kezekbe kerülhet, ami sok balesetnek lehet a forrása. Külön kezelést igényel a higany. Higannyal viszonylag ritkán dolgozunk, viszont sok hőmérő tartalmaz higanyt, és a hőmérők elég könnyen törnek. A higany gőzteniőja szobahőmérsékleten igen kicsi, viszont a gőzök rendkívül mérgezőek. Nagy sűrűsége miatt a szétfolyó, szétguruló higany a nagyon vékony repedésekbe, karcolásokba is befolyik, és elég erősen meg is tud tapadni a felületeken. Így a látszólag összetakarított hulladék mellett sok, szinte észrevehetetlen helyen marad vissza higany, ami folyamatosan kifejti káros hatását. Az elemi kén lassan, de szobahőmérsékleten is reagál a higannyal, és higany(II)-szulfid (HgS) képződik. Ez a vegyület rendkívül kismértékben oldódik vízben, tömény erős-savakban is alig. Ezért, ha higany ömlik szét, szórjunk rá bőven kénport, és hagyjuk állni néhány óra hosszáig, majd seperjük össze a maradványokat. Ha az esemény helyén a felület nem volt tökéletesen sima, letörölhető, akkor szórunk szét friss kénport, majd úgy takarítsuk össze, hogy a repedésekben maradjon vissza. Ha nagyobb mennyiségű higannyal dolgozunk, használjunk tálcát, ami az esetleg kicseppenő anyagot nem engedi szétgurulni, és a munka befejezése után itt is kénporral takarítsunk. A kénporral kezelt higanyt is tekintsük veszélyes hulladéknak!

Munka közben gyakran okoz súlyos sérülést, ha forró eszközt fogunk meg. Elsősorban olyan eszközök használatánál történik ilyen baleset, amelyeket melegítésnél használunk (vasháromláb, drótháló, drótháromszög, Bunsen-égő, porcelántégely). Az ilyen eszközök megfogása előtt győződjünk meg, hogy nem forrók-e?

Gondosan előkészített munka mellett is előfordulhat, hogy repedés keletkezik egy edényen, esetleg már az edényben levő folyadék is kezd szivárogni. Ilyen esetben nagyon megfontoltan cselekedjünk. Sok baleset éppen ilyenkor következik be, amikor meglátva a problémát, hirtelen elkezdünk kapkodni. Ha a probléma melegített rendszernél következik be, haladéktalanul szüntessük meg a melegítést. Kapcsoljuk ki az elektromos melegítőt, és lehetőleg távolítsuk is el. Zárjuk el a gázt, ha azzal melegítettünk. Ha a sérült edény forró, hagyjuk lehűlni, és ezután szereljük szét a berendezést. Bármilyen probléma esetén haladéktalanul értesítsük a gyakorlatvezetőt! A munkavédelmi útmutató harmadik részében ismerjük meg, mi a teendő, ha sajnálatos módon bekövetkezett valamilyen baleset. Ugyanazt kell itt is elmondanunk, amivel az előző részt befejeztük: baleset esetén a legrövidebb időn belül szólni kell a gyakorlatvezetőnek. Nagyon fontos azonban megjegyezni, hogy néhány esetben még ez előtt, azonnal cselekednünk kell. A leggyakoribb ilyen esetek a következők:

- Tömény sav vagy lúg cseppent, vagy ömlött a bőrünkre: azonnal bő vízzel mossuk le a legközelebbi vízcsapnál.

- Sav, lúg vagy akármilyen vegyszer került a szánkba (szabálytalan pipettázás): nehogy lenyeljük az anyagot, azonnal köpjük ki, akár a labor padlójára, ha nincs a közelben lefolyó. Ezt követően a legközelebbi vízcsapnál öblítsük ki a szájunkat.

- Sav, lúg vagy akármilyen vegyszer csapódott a szemünkbe: azonnal bő vízzel öblítsük ki a szemünket a legközelebbi vízcsapnál. Fontos, hogy ne kezünkkel segítsük a vízszugarat a szemünkbe irányítani, hiszen az bizonyára szintén szennyezett, hanem a fejünket

hajtsuk a vízcsaphoz. A gyors kiöblítés után ún. szemöblítő pohárba öntsünk tiszta vizet, erősen hajoljunk előre, és a szemünkhöz nyomva, a szemünket kinyitva-becsukva alaposabb mosást is alkalmazzunk. Tilos a szemet bármilyen szerrel, oldattal kezelni a tiszta vízen kívül!

– Ha ujjunk, kezünk égési sérülést szenvedett, azonnal mártsuk a sérült felületet bő, hideg vízbe, és tartsuk ott néhány percre. Közben értesíthetjük a gyakorlatvezetőt.

Úgy is kerülhet sav- vagy lúgoldat a bőrünkre, esetleg a köröm alá, hogy nem is vesszük észre, csak egy idő után viszketést, csípést érzünk. Ilyenkor nedvesítsük meg a sérült területet, és univerzális indikátorpapírral állapítsuk meg a vizes bőrfelületen, hogy sav vagy lúg okozta-e a sérülést. Ha sav, akkor szappannal alaposan mossuk le a sérült felületet, és hagyjuk ott a szappanos oldatot néhány percre. A szappan lemosása után 2 %-os bóráx- (nátrium-tetraborát), vagy 2 %-os nátrium-hidrogén-karbonát- (szódabikarbóna) -oldattal átítatott vattapamacsot használhatunk további borogatásra. Lúg esetén inkább csak tiszta vízzel mossuk tisztára a sérült felületet, és 2 %-os ecetsavas, vagy 2 %-os bórsavoldatos borogatást alkalmazzunk.

Vérzéssel járó mechanikai sérülés esetén 1–2 perces enyhe vérzés nem okoz problémát, ellenkezőleg, ez megakadályozza, hogy vegyszer kerüljön a véráramba. Ezután természetesen lemosuk és ellátjuk a sebet.

Tűzeset bekövetkezésénél az égő tárgyat, anyagot eltávolítani általában nehéz. Ilyenkor a levegőtől kell elzárni a tüzet, illetve le kell hűteni a környezetét. Egy-két lapátnyi homok ilyenkor megteszi a hatását. Erre a célra ún. tűzoltóhomok mindig van a laboratóriumban. Vízrel is leönthetjük az égő rendszert, de ilyenkor előtte feltétlenül gondoljuk végig, hogy nincs-e olyan anyag jelen, ami vízzel heves reakcióba lépve még komolyabb bajt okozhat (pl. alkálifém, tömény kénsav). Elektromos tűz, vagy elektromos melegítő vezetékének sérülése esetén szigorúan tilos a vízzel történő tűzoltás, áramütést kaphatunk! Ha egy személy ruhája, haja gyullad meg, azonnal dobjunk rá ún. oltópokrócot, ami minden, oldószereket használó laborban megtalálható. Ennek hiányában egy hirtelen levetett labor-köpeny is hatékony lehet. Legfontosabb a gyors cselekvés! Nagyobb tűz esetén a falra erősített tűzoltókészüléket használjuk. Ennek elhelyezéséről és használatáról feltétlenül tájékozódjunk, ha egy számunkra új laboratóriumban kezdünk dolgozni, még akkor is, ha ez a baleset elhárítási oktatásnak részét kell, hogy képezze.

Végezetül egy általános érvényű fontos szabály, hogy ha nem velünk történt a baleset, de észreveszünk ilyet, azonnal siessünk társunk segítségére, és ha nem vagyunk biztosak abban, hogy mi történt, segítségnyújtás közben azonnal tájékozódjunk, szóljunk a gyakorlatvezetőnek is!

Útmutató a klasszikus analitika gyakorlati rész jegyzőkönyvének elkészítéséhez

A jegyzőkönyv a diák munkájának valósághű tükré, melynek az a szerepe, hogy minden lényeges mérési és észlelési eredményt rögzítsen, amelyhez a vizsgálatot (mérést) végző

személy a munka végzése során hozzájutott. Alapvető szabály, hogy mindennek úgy kell a jegyzőkönyvben szerepelnie, hogy a kísérletet egy középfokú laboratóriumi jártassággal rendelkező személy más segédeszköz nélkül meg tudja ismételni (nem lehet benne hivatkozás a praktikumra vagy más típusú információra). A jegyzőkönyvben tehát szerepelnie kell a kísérlet érhető leírásának, minden, kémcsőnél bonyolultabb berendezés rajzának, az összes kísérleti adatnak (megfelelő pontossággal), a kiértékelés menetének és eredményének. Szerepelnie kell továbbá minden, a kísérlet során végbemenő kémiai reakció egyenletének. A jegyzőkönyvben fel kell sorolni minden olyan körülményt, amely később lényegessé válhat; olyan időpontban, amikor a mérés maga már megismételhetetlen, rekonstruálhatatlan, esetleg a műszereket javították, vagy ismételten hitelesítették. Ezért a gyakorlat során más füzetbe, papírra, cetlire, kézre a gyakorlathoz köthető adatot írni tilos. Hasonlóan tilos a jegyzőkönyv átmásolása piszkos-tisztázott formájában. A jegyzőkönyv vezetéséhez vízben és más gyakoribb oldószerekben "nem oldódó" tollat érdemes használni (különben akár kis mennyiségű víz is megsemmisíthet máshonnan be nem szerezhető adatokat).

A jegyzőkönyvnek fejezet, vagy bejegyzés formájában a következőket kell tartalmaznia:

- címlap (név, szak, dátum)
- a mérés elméleti alátámasztása röviden, lényegre törően (elméleti összefoglaló)
- a mérésnél felhasznált vegyszerek és eszközök felsorolása (mérőeszközök, standardok, vizsgált anyagok stb.)
- a mérés menete, a tevékenységek sorrendje (meghatározás menete)
- a mérési eredmények táblázatai (indokolt esetben bővíthető a számítási eredmények rovataival) a számítások módja és eredménye (a számolásokhoz felhasznált adatok forrását közölni kell)
- az eredmények kiértékelése (elemzés, észrevételek, megjegyzések).

Különösen súlyos jegyzőkönyvi hibák:

- hiányzik a jegyzőkönyv valamelyik része
- nem logikus, vagy hiányos okfejtés a mérés leírásában
- téves számolás végzése (adatok felcserélése)
- rossz mértékegység használata esetleg az indokoltnál több vagy kevesebb értékes jegy megadása az adott mennyiségre.
- tévedés az alkalmazott műszer kezelését illetően, vagy a vizsgálati tárgy vonatkozásában
- számítógéppel elkészített jegyzőkönyv (kivéve, ha azt a gyakorlatvezetők írják elő).

Megjegyzés: *A jegyzőkönyvet a hallgatók lehetőleg füzetben vezessék (elfogadható még, ha számozott lapokat iratrendezőben lefűzik). A jegyzőkönyv nem tartalmazhat szét(ki)eső*

lapokat. Az idő hasznos kihasználása miatt a jegyzőkönyv egy részét ajánlatos gyakorlatot megelőzően, otthon elkészíteni.

Elméleti összefoglaló

Az a jó elméleti összefoglaló, amit a hallgató, a gyakorlat részletesebb elméleti leírásának (segédanyag, silabusz stb.) alapos áttanulmányozása után ír le magának a diák nagyjából egy-másfél oldal terjedelemben. Kevés értelme van a segédanyag oldalait átmásolni a jegyzőkönyvbe, de a segédanyag fejezeteiből, bekezdéseiből kiollózott sokszor értelmetlen szöveggé alakított összefoglalásnak sem látja a hasznát a sem a hallgató sem az oktató.

Mivel az analitikai meghatározások végrehajtása minden esetben magas színvonalú gondos, precíz munkavégzést kíván meg, elvárjuk, hogy mindezeket a jegyzőkönyv küllemében (füzet, lap minősége az írás olvashatósága, a szöveg stílusa, nyelvtani helyessége) is sugározza. Az elméleti összefoglaló tartalmazhat egymással szorosan össze nem függő témaköröket is, ezért fontos a megfelelő tagolások alkalmazása, a jelentősebb kulcsszavak kiemelése (pl. nagybetűk használatával, színes ceruza/tollak alkalmazása vagy szövegháttér használata). Az elméleti összefoglalót, a gyakorlatot megelőzően, otthon kell elkészíteni!

A gyakorlaton elvégzendő feladat(-ok)

Feladat:

Sorolja fel a gyakorlaton kapott konkrét feladatokat, kérdéseket. Ezek pontos, szó szerinti rögzítése szükséges. Ha írásban kapja a feladatot, azt maradéktalanul másolja be a jegyzőkönyvbe.

Rendelkezésre álló eszközök, standardok, minták, minta előkészítés:

Az oldatkészítésekhez használt eszközök (mérőlombikok, pipetták stb.) vegyszerek felsorolása. Itt kell szerepelniük az oldatkészítésnél végzett egyszerűbb számításoknak is.

A meghatározás körülményei:

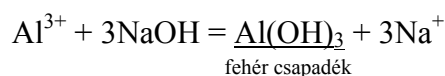
Minden fontosabb mérési körülményt adjon meg (pl. titráló oldat koncentrációja, mintaoldat térfogata, reakcióegyenletek, stb.).

A meghatározás menete

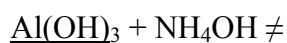
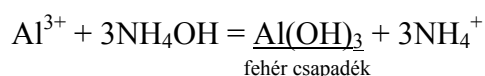
A meghatározás lépéseit, a mérési adatokat foglalja pontokba, vagy készítsen táblázatot, ügyeljen arra, hogy a mérési eredmények mértékegységeit is mindig feltüntesse.

Példa:

1. Az ismeretlen minta reakciója reagens NaOH-dal fehér csapadékot eredményezett, amely a reagens feleslegében feloldódott.



2. Ammónia-oldatával is csapadékkiválást tapasztaltam, ami a reagens feleslegében nem oldódott.



x. reakció ...

Az elvégzett reakciók alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a keresett kation az Al^{3+} .

Példa: titrálási eredmények bemutatása:

Minta sorszáma	A titráló oldat fogyása (cm ³)				
	1	2	3	(4)	Átlag
1. számú minta					
2. számú minta					

A kapott eredmények kiértékelése.

Ez a rész tartalmazza a feladat megoldásához szükséges valamennyi számítást (ne dolgozzunk cetlikre!). A számítások menetének könnyen követhetőnek kell lennie (más ember számára is)! A leírásban feltett kérdésekre, precízen egész mondattal válaszoljanak a minta ismeretlen koncentrációját egyértelműen, a kért mértékegységben adja meg. Ha vannak mellékletet (spektrumok, kalibrációs görbék) azokat a jegyzőkönyv végén ajánlatos rögzíteni ragasztó, ragasztószalag vagy tűzőgép segítségével.

A klasszikus analitika eredményeit, táblázatos formában, az alább bemutatott módon kell megadni.

2. – 3. hét.

Feladat	Ismeretlen sorszáma	Beadott eredmény	Kiadott	Jegy	
1.	...				1-1 db M^+ és A^-
2.	...				max. 2-2 db M^+ és A^-

4. hét.

Gyakorlat	Ismeretlen sorszáma	Mért (mg)	Kiadott (mg)	Eltérés (%)	Jegy
$KHCO_3$ (3. hét)	...				
Ca^{2+} (4. hét) Mg^{2+} (4. hét)	...				
Csapvíz Ca^{2+} és Mg^{2+} tartalma (4. hét)					
Na-oxalát (5. hét)	...				

Diszkusszió, tapasztalatok

Itt rögzítsük a gyakorlat során fontosnak tartott tapasztalatokat, értelmezzük a kapott eredményeket (pl. reális-e a kapott eredmény?). Itt jegyezzük meg a gyakorlat során elszenvedett esetleges „nemkívánatos” eseményeket (pl. az utólagosan észlelt oldatkészítési hibák, az analízis helytelen menetének végrehajtása).

Jó jegyzőkönyvnek az a jegyzőkönyv tekinthető, amelyek alapján egy mérést akár évekkel később is reprodukálni lehet, és nem csupán a jegyzőkönyv készítője, de mások által is. A jegyzőkönyv elkészítése fontos, elengedhetetlen része az analitikai munkának.

A gyakorlati jegyeket az alábbi jegyek átlaga adja:

- ZH-kra kapott jegyek
- az ismeretlenre kapott jegyek
- a gyakorlatokon elkészített jegyzőkönyvekre kapott jegyek (a műszeres rész jegyzőkönyveire kapott jegyek)

KLASSZIKUS MINŐSÉGI ELEMZÉS

A kationok Fresenius féle besorolása

A minőségi analízis során az anyagot előbb kationokra vizsgáljuk, mert ezek ismeretében az anionok könnyebben kutathatók fel. Minthogy a kationok száma aránylag nagy, csak rendszeres vizsgálattal érhetünk célhoz. Az anyagot először a kationok egész csoportjára jellemző kémszerrel, *ún. osztályreagenssel* kell megvizsgálnunk. Ha ugyanis az osztályreakciók révén megállapítottuk, hogy az illető kationok mely csoportjai lehetnek jelen, a vizsgálat körét kisebb számú kationra szűkíthetjük. Az osztályreagens alkalmazása egyúttal a különböző osztályba tartozó kationok gyors elválasztását is lehetővé teszi. Az egyes osztályokon belül a kationok egymás melletti felismerése, vagy megkülönböztetése különleges kémszerekkel történik.

A leggyakrabban előforduló kationokat szulfidjaik és karbonátjaik eltérő oldhatósága alapján öt osztályba sorolhatjuk. Osztályreagensek: sósav, kénhidrogén víz, ammóniumszulfid és ammóniumkarbonát.

I. osztály kationjainak megsavanyított oldatából H_2S olyan csapadékot, fémszulfidot választ le, mely tiobázis lévén a szintén tiobázis $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ban nem oldódik. Ezen osztály kationjainak szulfidjai tehát vízben, hígított savakban és $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ban oldhatatlanok. Az osztály kationjai egyébként HCl , illetve klorid-ionos oldattal szemben tanúsított viselkedésük alapján két alosztályba sorolhatók.

Az Ia. o s z t á l y b a tartozó kationok HCl -val (Cl^- -ionokkal) csapadékot adnak. E kationok kloridjai tehát vízben és savakban oldhatatlanok (*Sósav-csoport.*). Ide tartoznak: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

A Ib. a l a l o s z t á l y b a tartozó kationok (*Réz-csoport*) HCl -val nem adnak csapadékot, de HCl -val megsavanyított oldatukból a H_2S szulfid csapadékot választ le. Ide tartoznak, Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} ; Cd^{2+} .

A II. o s z t á l y b a (**arzén-csoport**) kationjainak megsavanyított oldatában H_2S szintén szulfidból álló csapadékot okoz, amely azonban amfoter jellegű vegyület és lúggal szemben tiosav gyanánt viselkedik. Ezért e szulfidok $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ban, mint tiobázisban tiosóvá oldódnak. Ezen osztály szulfidjai tehát vízben és híg savakban oldhatatlanok, de kénammóniumban oldódnak. Ide tartoznak: **As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV).**

Az Ia., Ib. és II. osztályt, mivel ezek kationjai H_2S -nel valamennyien csapadékot adnak, közös néven kénhidrogén-csoportnak nevezzük.

III. osztály (kénammónium-csoport) kationjainak híg, erős savval megsavanyított oldatában H_2S csapadékot nem okoz, semleges, vagy gyengén lúgos oldatban azonban

(NH₄)₂S hatására csapadék (rendszerint fémszulfid, az Al³⁺- és Cr³⁺-ionoknál azonban a szulfid hidrolízise folytán hidroxid) keletkezik. Ez osztály szulfidjai (illetve hidroxidjai) tehát erős savakban oldódnak, vízben és gyenge bázisokban azonban oldhatatlanok. Ide tartoznak: **Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺**.

IV. osztály (alkáliföldfémek csoportja) kationjainak megsavanyított oldatában H₂S, semleges, vagy gyengén lúgos oldatában pedig (NH₄)₂S csapadékot nem okoz, de semleges, vagy gyengén lúgos oldatukban (NH₄)Cl jelenlétében, (NH₄)₂CO₃-tal csapadék keletkezik. E kationok szulfidjai tehát vízben oldódnak, karbonátjai pedig vízben oldhatatlanok. Ide tartoznak: **Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺**.

V. osztály (Mg és alkálifémek csoportja) kationjainak szulfidjai, valamint (NH₄)Cl jelenlétében karbonátjai is vízben oldhatók. (NH₄)Cl, illetve ammóniumsók távollétében ugyan Mg²⁺-ionok (NH₄)₂CO₃-tal csapadékot adnak, mivel azonban a rendszeres analízis során alkalmazott általános kémszerektől az oldat ammónium-tartalmúvá válik, ezek jelenlétében a Mg²⁺ (NH₄)₂CO₃-tal nem választható le: így a Mg²⁺ gyakorlatilag az V. osztályba kerül. Ez osztály kationjainak oldatában tehát sem H₂S, sem (NH₄)₂S, sem (NH₄)₂CO₃ csapadékot nem okoz. Ez osztály kationjai csak különleges kémszerekkel jellemezhetők. Ide tartoznak: **Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Li⁺, H⁺**.

A gyakrabban előforduló kationok fenti beosztását az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. A gyakrabban előforduló kationok analitikai osztályai

I. osztály	II. osztály	III. osztály	IV. osztály	V. osztály
H₂S-csoport		(NH₄)₂S-csoport	Alkáliföldfémek csoportja	Mg és alkálifémek csoportja
a. HCl-csoport	As-csoport			
Ag⁺	As(III)	Co²⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
Pb²⁺	As(V)	Ni²⁺	Sr²⁺	Na⁺
Hg₂²⁺	Sb(III)	Fe²⁺	Ba²⁺	K⁺
b. Cu-csoport	Sb(V)	Fe³⁺		NH₄⁺
Hg²⁺	Sn(II)	Cr³⁺		Li⁺
Cu²⁺	Sn(IV)	Al³⁺		H⁺
Bi²⁺		Zn²⁺		
Cd²⁺		Mn²⁺		

A ritkábban előforduló kationokat a fentiektől elkülönítve tárgyaljuk. Több-kevesebb sikerrel ezeket is beoszthatjuk a fenti öt analitikai osztályba, ezek jelenlétében azonban az egyes kationok elválasztása némileg módosul.

Az **I. a) osztály** (HCl-csoport) kationjai közé sorolható még a **Tl⁺**, melynek kloridja vízben oldhatatlan.

A **II. osztály** (As-csoport) kationjai közé sorolható ritkább alkatrészek a következők: **Au, Pt, Se, Te, Mo**:

A **III. osztályba** $[(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -csoport] sorolható kationok: **Be^{2+} , UO_2^{2+} , Ti^{4+}** .

Az **V. osztályba** (alkálifémek-csoportja) sorolhatók: **Cs^+ , Rb^+** .

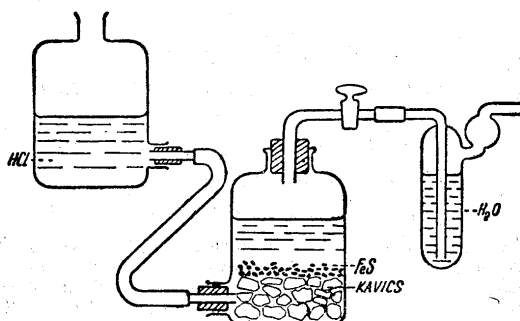
Vanádium-wolfram-csoport. E két fém tulajdonságai annyira eltérnek az eddigiektől, hogy külön csoportban tárgyaljuk őket.

A kénhidrogén tulajdonságai és a kénhidrogénes víz előállítása

A kénhidrogénes víz a H_2S -gáz közönséges hőmérsékleten és nyomáson telített vizes oldata. A 20 °C-on telített H_2S víz kb. 4 g H_2S -t tartalmaz literenként, és így az oldat 10^{-1} mol/liter koncentrációjúnak vehető. Nagyobb nyomás alatt a gázból több, magas hőmérsékleten kevesebb oldódik. Savak jelenlétében a gáz oldhatósága lényegesen nem változik, lúgokban az oldhatóság szulfidképződés közben nő.

A kémszernek használt H_2S -víz koncentrációja részben a gáz illékonysága miatt, részben a levegő oxidáló hatása folytán csökken. A vízben oldott H_2S ugyanis gyorsabban oxidálódik, mint a száraz gáz és így a kémszer levegővel érintkezve néhány nap alatt megromlik. Az oldott gáz $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ egyenlet szerint oxidálódik és a kén sárgásfehér üledék alakjában kiválik. A kémszer tehát gumidugós és teljesen megtöltött üvegekben táolandó.

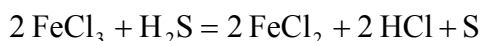
Ha a vizsgálandó oldat fölösleges hígulását el akarjuk kerülni, H_2S -gázt alkalmazunk. Ennek előállítása célszerűen Deville-féle palackokból összeállított gázfejlesztő-készülékben (1. ábra), vas(II)szulfidból (FeS) és (1:1) HCl -ből történik. A gázt a savcseppek visszatartására vízzel telt mosópalackon vezetjük keresztül. A FeS -ből előállított H_2S -gáz, a FeS fémvastartalma miatt; gyakran tartalmaz H_2 gázt, ez azonban a H_2S használhatóságát nem befolyásolja.



1. ábra

H_2S -víz előállítására a H_2S -gázt vékonyra kihúzott üvegcsövön keresztül kiforralt és lehűtött desztillált vízbe vezetjük mindaddig, míg a víz a H_2S -re nézve telített lesz. Erről úgy győződhetünk meg, hogy egy kis részletét kémcsőbe öntjük, a kémcső száját ujjunkkal

befogjuk, és tartalmát alaposan összerázzuk, ha ujjunk meglazítása után a kémcsőből a gáz kifűj, a telítés befejeződött; ha viszont külső levegő nyomul a kémcsőbe, a víz még nincs telítve a gázzal. Az állott H₂S-víz jóságáról úgy győződünk meg, hogy egy próbájához FeCl₃ oldatot öntünk. Ha az oldat az első pillanatban megkékül és a kiváló S-től nyomban megtejszedik, úgy a kémszer még használható. A reakció a következő egyenlet szerint zajlik le:



Mivel a H₂S-t erőlyesen oxidáló anyagok (Cl₂, H₂O₂, cc. HNO₃ stb.) gyorsan lebontják, vizsgálat előtt ezeket az oldatból el kell távolítani. A HNO₃-at vízzel való hígítással lehet ártalmatlanná tenni (a 3-4%-os hideg HNO₃ már csak elhanyagolható sebességgel oxidál).

Az I. osztály kationjai: Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺

Osztályreakció: Ez osztály kationjai savanyú oldatban H₂S-nel csapadékot adnak, mely (NH₄)₂S-ban nem oldódik. A csapadék színe fekete vagy sötétbarna, a Cd²⁺-nál citromsárga.

Osztályreagens: A csapadék előállítására kénhidrogénes-vizet vagy a H₂S-gázt használhatunk.

Az I. osztály kationjainak általános jellemzése: Az I. osztály kationjait kloridjuknak vízben való oldhatósága szerint két csoportba osztjuk:

I. a) osztály. Sósav-csoport. Ide taroznak: Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺. E kationok nitrátjai vízben jól oldódnak. Az Ag₂SO₄ vízben nehezen a Hg₂SO₄ még nehezebben oldódik, míg a PbSO₄ vízben gyakorlatilag oldhatatlan. E kationok hidroxidjai, karbonátjai és szulfidjai vízben oldhatatlanok. A Pb(OH)₂ amfotér karaktert mutat, mivel erős lúgban oldódik. Az Ag⁺ komplex ion képződésére hajlamos. Az AgCl és Hg₂Cl₂ vízben nem oldódik, míg a PbCl₂ hideg vízben kevésbé, meleg vízben jobban oldódik.

HCl-val savanyítva tehát e fémek kloridjai fehér csapadék alakjában kiválnak. Ha HCl-val való savanyítás nélkül reagálunk H₂S-nel, úgy e fémek szulfidjai azonnal leválnak. E csapadék (NH₄)₂S-ban nem oldódik. Ha tehát e kationok szulfidjainak leválasztása előtt az oldatot meg akarjuk savanyítani, nem használhatunk sem HCl-at, sem H₂SO₄-at, hanem csak híg HNO₃-at, vagy CH₃COOH-at. E kationok szulfidjai közül a PbS már közepes koncentrációjú HNO₃-ban is feloldódik, tehát a három szulfid közül ennek oldhatósága a legnagyobb.

I. b) osztály. Réz-csoport. Ide tartoznak: Hg²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺. E kationok nitrátjai, szulfátjai és kloridjai vízben jól oldódnak. A hidroxidok, karbonátok és szulfidok. vízben oldhatatlanok. A szulfidok híg ásványi savakban sem oldódnak, töményebb HCl a CdS-ot oldja; ez az I. osztály legkönnyebben oldható szulfidja. Legnehezebben oldódik a HgS, mely még cc. HNO₃-ban sem oldódik. Az I. osztály szulfidjainak oldhatósága összevéve nagyon

kicsiny. Savanyú oldatban a H_2S disszociációja, mint láttuk, igen nagymértékben visszaszorul, az oldat S^{2-} -ion koncentrációja mégis elegendő ahhoz, hogy e szulfidok oldhatósági szorzatának értékét túllépje. A szulfidok $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ban nem oldódnak, tehát tiobázisok. A Hg^{2+} , a Cd^{2+} komplex ionok képzésére hajlamos.

Az I. osztály kationjainak egyszerű analízise

Az I. osztály kationjainak felismerése egyszerű analízis során (vagyis olyan esetben, amidőn csak egyfajta kation van jelen) a következőképpen történhet:

1. HCl-val való savanyításra *fehér csapadék*:

Jelen lehet a I. a) osztály kationjainak valamelyike: **Ag^+ , sok Pb^{2+} , Hg_2^{2+}** .

A HCl-val kapott csapadékot erős rázással üleptítjük, majd a savanyú folyadékot leöntjük.

a) NH_4OH -ot adunk a HCl-val kapott csapadékhöz:

A csapadék feloldódik **Ag^+**

A csapadék észrevehetően nem változik **sok Pb^{2+}**

A csapadék megfeketedik **Hg_2^{2+}**

2. HCl-val való savanyításra csapadék nem keletkezik. A savanyú oldathoz főlegben **H_2S vizet** adunk: *csapadék válik le*.

a) A dekantálással mosott csapadék egy részletéhez $(\text{NH}_4)_2\text{S}_\text{x}$ -ot adunk: *a csapadék nem oldódik*.

Jelen lehet: kevés **Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}**

A H_2S -nel kapott csapadék; sárga **Cd^{2+}**

3. A vizsgálandó oldat újabb részletéhez H_2SO_4 -at adunk:

Fehér csapadék: **kevés Pb^{2+}**

4. NaOH -ot adunk a vizsgálandó oldat újabb részletéhez:

Fehér csapadék **Bi^{3+}**

Sárga csapadék **Hg^{2+}**

Kék csapadék **Cu^{2+}**

A fenti reakciók alapján felismert kation azonosságáról néhány más jellemző reakció segítségével is meg kell győződnünk.

2. táblázat. Az I. osztály kationjainak csapadéktáblázata

	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cd ²⁺
HCl	AgCl Fehér	PbCl ₂ fehér	Hg ₂ Cl ₂ fehér	—	—	—	—
H ₂ S	Ag ₂ S Fekete	PbS fekete	HgS+Hg fekete	HgS fekete	CuS fekete	Bi ₂ S ₃ barna	CdS sárga
(NH ₄) ₂ S _x	Ag ₂ S Fekete	PbS fekete	HgS+Hg fekete	HgS fekete	CuS fekete főlsleg kissé oldja	Bi ₂ S ₃ barna	CdS sárga
NH ₄ OH	Ag ₂ O barna	Pb(OH) ₂ fehér	Hg $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ + + Hg fekete	Hg $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ fehér	Cu(OH) ₂ kék	Bi(OH) ₃ fehér	Cd(OH) ₂ fehér
főlslegtől	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	—	—	—	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	—	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺
NaOH	Ag ₂ O barna	Pb(OH) ₂ fehér	HgO + Hg fekete	HgO sárga	Cu(OH) ₂ kék	Bi(OH) ₃ fehér	Cd(OH) ₂ fehér
főlslegtől	—	[Pb(OH) ₄] ²⁻	—	—	melegen CuO fekete	—	—
H ₂ SO ₄	—	PbSO ₄ fehér	—	—	—	—	—
KCN	AgCN fehér	Pb(CN) ₂ fehér	Hg + Hg(CN) ₂ fekete	—	Cu(CN) ₂ sárga	Bi(OH) ₃ fehér	Cd(CN) ₂ fehér
főlslegtől	[Ag(CN) ₂] ⁻	—	—	—	[Cu(CN) ₄] ³⁻	—	[Cd(CN) ₄] ²⁻
K ₂ CrO ₄	Ag ₂ CrO ₄ vörösbarna	PbCrO ₄ sárga	Hg ₂ CrO ₄ vörös	HgCrO ₄ sárga, megvöröszödő	—	(BiO) ₂ Cr ₂ O ₇ sárga	—
KI	AgI sárga	PbI ₂ sárga	Hg ₂ I ₂ zöld [HgI ₄] ²⁻ + Hg fekete	HgI ₂ vörös [HgI ₄] ²⁻	CuI+I ₂ fehér —	BiI ₃ fekete [BiI ₄] ⁻ narancsszínű.	[CdI ₄] ²⁻ —
SnCl ₂	AgCl fehér	PbCl ₂ fehér	Hg ₂ Cl ₂ fehér Hg fekete	Hg ₂ Cl ₂ fehér Hg fekete	—	—	—
Na ₂ [Sn(OH) ₄]	Ag ₂ O barna	Lassan Pb fekete	Hg fekete	Hg fekete	KCN jelenlétében —	Bi fekete	—
Sok H ₂ O	—	—	—	—	—	(BiO)Cl fehér	—
Cu	—	—	Hg amalgám		—	—	—
Jellemző reakciók	+HCl: fehér csap., amely NH ₄ OH- ban oldódik	+H ₂ SO ₄ + egyenlő t. alkohol: fehér csap., mely NaOH-ban melegítésre oldódik	+HCl fehér csap., mely NH ₄ OH-tól megfeketedik	+HCl, szűrni +SnCl ₂ : fehér, megszürkülő csapadék	+ főls NH ₄ OH: mélykék színeződés	Hg sókat hevítéssel eltávolítani + H ₂ O + + KCN + Na ₂ [Sn(OH) ₆] fekete csap.	A legfeljebb csak Cu ²⁺ -t tartalmazó oldat + NH ₄ OH + + KCN + + H ₂ S: sárga csap.

A II. osztály kationjai: As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)

A II. osztály kationjainak egyszerű analízise

A II. osztály kationjait egyszerű analízis során, vagyis ha az oldatban csupán egyfajta kation van jelen, a következő reakciókkal ismerhetjük fel:

H₂S - fölöslegével, HCl-val megsavanyított oldatban a II. osztály kationjai oly csapadékot adnak, mely sárga (NH₄)₂S_x-ban oldódik.

A H₂S okozta csapadék:

1. Világossárga: Jelen lehet: As(III), As(V), Sn(IV).

a) A csapadék (1:1) HCl-ban nem oldódik, viszont (NH₄)₂CO₃ a csapadékot oldja: **As(III)**

b) A csapadék csak KI katalizáló hatására válik le teljesen, egyébként (1:1) HCl-ban nem, (NH₄)₂CO₃-ban pedig jól oldódik: **As(V)**

c) A csapadék (1:1) HCl-ban oldódik, (NH₄)₂CO₃ nem oldja: **Sn(IV)**

2. Narancsvörös: A csapadék (1:1) HCl-ban oldódik, (NH₄)₂CO₃ nem oldja.

Az eredeti oldat:

a) Erősen HCl-as oldatban KI-dal nem reagál: **Sb(III)**

b) Erősen HCl-as oldatban KI-ból barna színű I₂-ot választ ki: **Sb(V)**

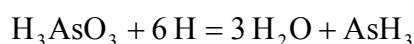
3. Sötétbarna csapadék:

Az eredeti oldat HgCl₂-ből fehér csapadékot választ le: **Sn(II)**

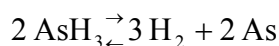
A fenti reakciók alapján felismert kation azonosságáról néhány más jellemző reakció segítségével is meg kell győződünk.

Arzén meghatározása Marsh próbával

Marsh-féle próba lényege az, hogy az oldható As-vegyületeket savanyú közegben "nascens" hidrogén AsH₃-gázzá redukálja.



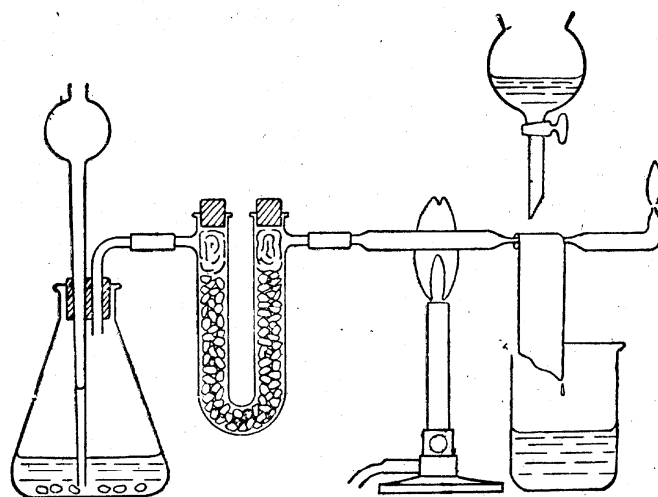
mely hevítéskor összetevőire disszociál:



Ha a magas hőmérsékleten egyensúlyban levő elegyet hirtelen lehűtjük, a reakció

sebessége annyira lecsökken, hogy az egyensúly nem tud az alsó nyíl irányában eltolódni (az egyensúly befagy), és az As elemi állapotban kiválik.

A próba kivitele céljából állítsuk össze a 2. ábrán látható készüléket. A készülék kb. 150 ml-es gázfejlesztő lombikjába tegyünk 5-10 g tiszta (As-mentes) granulált Zn-et, és öntsünk rá kb. 20 ml 25%-os (As-mentes) H_2SO_4 -at, amelyben kevés CuSO_4 -ot oldottunk fel. A Zn hatására kiváló fém Cu a Zn felületére tapadva, helyi elem képződése útján elősegíti a H_2 fejlődést. A tölcsérrel és gázvezetőcsővel ellátott gumidugóval a lombikot bedugaszoljuk. A tölcsért úgy állítjuk be, hogy a lombik fenekét éppen érintse.



2. ábra. Marsh-féle készülék As kimutatására

A Zn és H_2SO_4 egymáshatása folytán keletkező H_2 -gáz a vízmentes CaCl_2 -dal töltött U alakú csövön keresztül a nehezen olvadó (*Supremax*) üvegből készült, közepén megszűkített csövön keresztül távozik. A kísérlet megkezdése előtt meggyőződünk arról, hogy a fejlődő H_2 -gáz kiüzte-e teljesen a levegőt a készülékből. E célból a cső vége fölé szájával lefelé fordított kémcsövet tartunk. Néhány perc múlva a kémcső száját ujjunkkal befogva *Bunsen*-láng közelébe visszük, és a kémcsőben levő gázt meggyújtjuk. Ha a gáz erős pukkanással ég el, a készülék még levegőt tartalmaz. Ha a gáz nyugodtan ég el, a készülék levegőmentes. Ekkor a lehúzott csővégen kiáramló gázt meggyújtjuk, és a cső szűkülete előtti részt *Bunsen*-lánggal hevítjük. A csőszűkületet hűtés céljából nedves szűrőpapírszelettel csavarjuk körül. Ha körülbelül 20 percnyi hevítés után sem keletkezik a csőszűkületnél barnás fekete As-tükör, akkor az alkalmazott reagensek valóban As-mentesek.

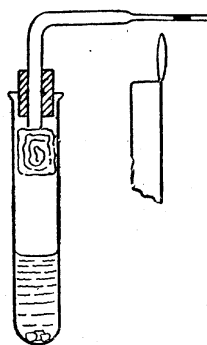
E vakpróba után megkezdjük a tulajdonképpeni vizsgálatot. A lángokat eloltjuk, majd az oxidáló anyagoktól és szerves vegyületektől mentes kénsavas próbát a tölcséren keresztül óvatosan a lombikba öntjük. Vigyázzunk arra, hogy eközben levegő ne kerüljön a lombikba! Célszerű tehát valamelyik gumicsatlakozásnál a cső összenyomásával a gáz útját elzárni és

megvárni, míg a gáz a lombikból a H_2SO_4 -at a tölcserbe nyomja. Itt nyugodtan hozzáadhatjuk a vizsgálandó anyagot, és nem kell attól tartani, hogy levegőbuborékokat ragad magával a lombikba. A gumicső összenyomásának megszüntetésével szabad utat engedünk a gáznak, majd kis idő múlva újból meggyújtjuk a kiáramló gázt és a csőszűkület előtt levő *Bunsen-égőt*. Ha kb. 20 percen belül a csőszűkületnél barnásfekete As-tükröt észlelünk, a próba As-tartalmú volt. Ily módon 0,1 γ As könnyen kimutatható. Sok As jelenlétében a cső végén levő láng fakó kék színű, fokhagyma szagot áraszt, és hideg porcelánlemezrel lenyomva, azon As-tükrö keletkezik.

A reakciót az antimon, mely fekete Sb-tükröt ad, zavarja. Az As-tükrö abban különbözik az Sb-tükrötől, hogy NaOCl-ban és lúgos H_2O_2 ban oldódik, míg az Sb tükrö nem. A módszer rendkívül jellemző és érzékeny; különösen törvényszéki vizsgálatoknál alkalmazzák. Ha szerves vegyületekben pl. hullarészekben akarjuk az arzént kimutatni, a szerves anyagot először el kell roncsolni. A roncsolást cc. H_2SO_4 + cc. HNO_3 -val való ismételt befőzéssel végezhetjük. A roncsolás befejezése után a HNO_3 -at úgy távolítjuk el, hogy az elegyet H_2SO_4 gőzök megjelenéséig hevítjük, majd lehűlés után vízzel hígítjuk, és kb. 10 percig forraljuk (nitrozilkénsav elbontása).

Egyszerűsített Marsh-féle próba. Szervetlen vegyületekben némileg nagyobb mennyiségű As-t a fentebbi módszernél egyszerűbben is kimatathatunk. A gázfejlesztő lombik helyett ilyenkor kémcsövet használunk (3. ábra), melybe 1-2 darabka tiszta, granulált Zn-et teszünk, kb. 0,1 g vizsgálandó anyagot, vagy 1 ml vizsgálandó oldatot adunk hozzá és 5 ml 25%-os H_2SO_4 és kevés CuSO_4 hozzáadása után a kémcső szájába vattadugót erősítünk, majd egyszer átfűrt gumidugóval bedugjuk. A dugó furatába nehezen olvadó (Supremax) üvegből készült, derékszögben meghajlított üvegcsövet erősítünk, melynek vége kb. 10 cm hosszúságban vékony kapillárisra van kihúzva. Az összeállítás után kb. 1 perc múlva, mikorra a fejlődő H_2 a levegőt kiűzi a készülékből, a kiáramló gázt meggyújtjuk, és takarékgövel a kapilláris elejét hevíteni kezdjük. As jelenlétében a kapillárisban fekete As-tükrö keletkezik, mely NaOCl-ban vagy NaOH + H_2O_2 -ban oldódik.

Nagyobb mennyiségű oxidáló anyag jelenléte a reakciót késlelteti. Ezeket kevés NaHSO_3 -tal tehetjük ártalmatlanná.



3. ábra Egyszerű **Marsh-féle** készülék

3. táblázat. A II. osztály kationjainak csapadéktáblázata

	As(III)	As(V)	Sb(III)	Sb(V)	Sn(II)	Sn(IV)
HCl	—	—	—	Eredetileg lúgos oldatból Sb ₂ O ₅	—	—
fölsőlegben				Sb ⁵⁺		
H ₂ S csapadék	As ₂ S ₃ sárga	As ₂ S ₃ + S As ₂ S ₅ sárga	Sb ₂ S ₃ narancs	Sb ₂ S ₅ Narancs	SnS sötétbarna	SnS ₂ sárga
+ (NH ₄) ₂ S	(AsS ₃) ³⁻	(AsS ₄) ³⁻	(SbS ₃) ³⁻	(SbS ₄) ³⁻	—	(SnS ₃) ²⁻
+ (NH ₄) ₂ S _x	(AsS ₄) ³⁻	(AsS ₄) ³⁻	(SbS ₄) ³⁻	(SbS ₄) ³⁻	(SnS ₃) ²⁻	(SnS ₃) ²⁻
+ (NH ₄) ₂ CO ₃	(AsS ₃) ³⁻ + (AsO ₃) ³⁻	(AsS ₄) ³⁻ + (AsSO ₃) ³⁻	—	—	—	—
+ (1:1) HCl	—	—	Sb(III)	Sb(III) + S	Sn(II)	Sn(IV)
+ (COOH) ₂	—	—	—	—	—	[Sn(C ₂ O ₄) ₄] ⁴⁻
NaOH	—	—	Sb(OH) ₃ fehér	SbO ₂ (OH) Fehér	Sn(OH) ₂ fehér	Sn(OH) ₄ fehér
fölsőlegben	—	—	[Sb(OH) ₄] ⁻	[Sb(OH) ₆] ⁻	[Sn(OH) ₄] ²⁻	[Sn(OH) ₆] ²⁻
NH ₄ OH	—	—	Sb(OH) ₃	SbO ₂ (OH)	Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₄
fölsőlegben	—	—	[Sb(OH) ₄] ⁻	[Sb(OH) ₆] ⁻	—	—
SnCl ₂ + cc. HCl (Bettendorf-próba)	As sötétbarna	As sötétbarna	—	—	—	—
Marsh-próba	As fekete	As fekete	Sb fekete	Sb Fekete	—	—
+ NaOCl	(AsO ₄) ³⁻	(AsO ₄) ³⁻	—	—	—	—
AgNO ₃ Seml. közegben	Ag ₃ AsO ₃ sárga	Ag ₃ AsO ₄ csok.-barna	—	—	—	—
Magnesia miktura	—	MgNH ₄ AsO ₄ fehér	Sb(OH) ₃	SbO ₂ (OH)	Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₄
(NH ₄) ₂ MoO ₄	—	(NH ₄) ₃ AsO ₄ 12 MoO ₃ sárga	—	—	—	—
KI + HCl	—	As(III) + I ₂ barna	—	Sb(III) + I ₂ barna	—	—
H ₂ O	—	—	(SbO)Cl fehér	(SbO ₂)Cl fehér	—	—
+ bórósav	—	—	oldódik	oldódik	—	—
Jellemző reakciók A II. osztályon belül	Bettendorf-próba		Fém Sn lemezre 1 csepp HCl-val megsavanyított próba: fekete folt		Lumineszcencia próba Kakotelines reakció	

A III. osztály kationjai: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

A III. osztály kationjainak egyszerű analízise

Ha a vizsgálandó próba csupán egyfajta kationt, tartalmaz, úgy ezt a következő reakciókkal ismerhetjük fel:

A III. osztály kationjai HCl-val megsavanyított oldatban H_2S -nel nem adnak csapadékot. Az esetben kénkiválás Fe^{3+} -, CrO_4^{2-} vagy MnO_4^- -ionok jelenlétére mutat. Semleges vagy NH_4OH -dal semlegesített oldatban $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hatására csapadék válik le.

Az $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -től leválott csapadék:

1. Fekete és

- a. HCl-ban *nem* oldódik: Co^{2+} , Ni^{2+}

Új próbához NaOH-ot öntve:

Kék csapadék, mely fölöslegtől rózsaszínű lesz: Co^{2+}

Zöld csapadék, mely levegőn nem barnul meg: Ni^{2+}

- b. HCl-ban *oldódik*: Fe^{2+} , Fe^{3+}

Új próbához NaOH-ot öntve:

Piszkoszöld csapadék, mely levegőn lassanként megbarnul: Fe^{2+}

Vörösbarna csapadék: Fe^{3+}

2. **Színes vagy fehér** (nem fekete): Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

Zöld csapadék. Új próbához NaOH-ot adva zöld csapadék, mely a kémszer fölöslegében zöld színnel oldódik, és forraláskor újra előáll: Cr^{3+}

Fehér csapadék. Új próbához NH_4OH -ot adva, fehér, kocsonyás csapadék, mely a kémszer fölöslegében nem oldódik: Al^{3+}

Fehér csapadék. Új próbához NH_4OH -ot adva, fehér csapadék, mely a kémszer fölöslegében oldódik: Zn^{2+}

Hússzínű csapadék. Új próbához NaOH-ot adva, fehér csapadék, mely a kémszer fölöslegében nem oldódik, levegőn lassan megbarnul: Mn^{2+}

A felismert kation azonosságáról néhány más, jellemző reakció elvégzésével is meg kell győződnie.

4. táblázat. A III. osztály kationjainak csapadéktáblázata

	Co²⁺	Ni²⁺	Fe²⁺	Fe³⁺	Cr³⁺	Al³⁺	Mn²⁺	Zn²⁺
HCl+H ₂ S	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺ +S fehér zavarosodás	Cr ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
CH ₃ COONa +H ₂ S	Kevés CoS fekete	Kevés NiS fekete	Kevés FeS fekete	Kevés FeS+S fekete	Cr ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	ZnS fehér
(NH ₄) ₂ S	CoS fekete	NiS fekete	FeS fekete	FeS+S fekete	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ fehér	MnS hússzínű	"
+HCl	CoS fekete	NiS fekete	Fe ²⁺	Fe ²⁺ +S	Cr ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
NH ₄ OH	Co(OH) ₂ kék→rózsasz.	Ni(OH) ₂ zöld	Fe(OH) ₂ zöld	Fe(OH) ₃ vörösbarna	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ fehér	Mn(OH) ₂ fehér	Zn(OH) ₂ fehér
+fölöslegben +NH ₄ Cl levegőn	[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	"	"	"	"	"	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
	[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	Fe ²⁺	"	"	"	Mn ²⁺	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	Fe(OH) ₃ Vörösbarna	Fe(OH) ₃ vörösbarna	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ fehér	MnO(OH) ₂ barna	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
NaOH	Co(OH) ₂ kék→rózsasz.	Ni(OH) ₂ zöld	Fe(OH) ₂ zöld	Fe(OH) ₃ vörösbarna	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ Fehér	Mn(OH) ₂ fehér	Zn(OH) ₂ fehér
fölöslegben levegőn	"	"	"	"	[Cr(OH) ₄] ⁻	[Al(OH) ₄] ⁻	"	[Zn(OH) ₄] ²⁻
	Co(OH) ₃ fekete	Ni(OH) ₂ Zöld	Fe(OH) ₃ vörösbarna	Fe(OH) ₃ vörösbarna	[Cr(OH) ₄] ⁻	[Al(OH) ₄] ⁻	MnO(OH) ₂ barna	[Zn(OH) ₄] ²⁻
+NaOCl (Br ₂)	"	Ni(OH) ₃ fekete	"	"	CrO ₄ ²⁻ sárga	[Al(OH) ₄] ⁻	"	[Zn(OH) ₄] ²⁻
+H ₂ O ₂	"	Ni(OH) ₂ zöld	"	"	CrO ₄ ²⁻ sárga	[Al(OH) ₄] ⁻	"	[Zn(OH) ₄] ²⁻
+NH ₄ Cl melegen	[Co(NH ₃) ₄] ³⁺	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	Fe ²⁺	"	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ fehér	Mn ²⁺	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
BaCO ₃ hidegen	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ vörösbarna	Cr(OH) ₃ zöld	Al(OH) ₃ fehér	Mn ²⁺	Zn ²⁺
CH ₃ COONa melegen	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂ CH ₃ COO vörösbarna	Cr ³⁺	Al(OH) ₂ CH ₃ COO fehér	Mn ²⁺	Zn ²⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Co ₂ [Fe(CN) ₆] zöld	Ni ₂ [Fe(CN) ₆] zöld	K ₂ Fe[Fe(CN) ₆] világoskék	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ sötétkék	Cr ³⁺	Al ³⁺	Mn ₂ [Fe(CN) ₆] fehér	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂
Jellemző reakció	NH ₄ SCN + + Na ₂ CO ₃ + + éter-amilalk. kék színeződés	Dimetil-glioxim + NH ₄ OH + borkősav piros csap.	α-α'-dipiridil vörös színeződés	HCl + NH ₄ SCN vörös színeződés	H ₂ O ₂ + NaOH sárga szín	NH ₄ OH + alizarinszulfosavas-Na + CH ₃ COOH vörös Csap.	PbO ₂ + cc. HNO ₃ ibolya szín	Ditizon + + NaOH vörös szín

A IV osztály kationjai: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

6. táblázat. A IV osztály kationjainak csapadéktáblázata

	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CaCO_3 fehér	SrCO_3 fehér	BaCO_3 fehér
+ CH_3COOH	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4	CaSO_4 fehér	SrSO_4 fehér	BaSO_4 fehér
CaSO_4	Ca^{2+}	lassan SrSO_4 fehér	azonnal BaSO_4 fehér
SrSO_4	Ca^{2+}	Sr^{2+}	BaSO_4 fehér
$(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$	$\text{Ca}(\text{COO})_2$ fehér	$\text{Sr}(\text{COO})_2$ fehér	$\text{Ba}(\text{COO})_2$ fehér
+ CH_3COOH	$\text{Ca}(\text{COO})_2$ fehér	részben Sr^{2+}	részben Ba^{2+}
Na_2HPO_4	CaHPO_4 fehér	SrHPO_4 fehér	BaHPO_4 fehér
+ CH_3COOH	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ fehér	Sr^{2+}	Ba^{2+}
K_2CrO_4	Ca^{2+}	SrCrO_4 sárga	BaCrO_4 sárga
+ CH_3COOH	Ca^{2+}	Sr^{2+}	BaCrO_4 sárga
Oxin + NH_4Cl + NH_4OH	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Ca}$ sárga	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Na-rodizonát	Ca^{2+}	Sr-rodizonát vörösbarna	Ba-rodizonát vörösbarna
+HCl	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Savanyú Ba-rodizo-nát világos vörös
Lángfestés	téglavörös	karminvörös	fakózöld
Jellemző	622 nm	605 nm	554 nm
Spektrumvonalak	554 nm	461 nm	524 nm 514 nm
Oldhatóság absz. alkohol-éter elegyében			
Klorid	oldódik	oldódik	nem oldódik
Nitrát	oldódik	nem oldódik	nem oldódik
A IV.osztályon belül jellemző reakciók	semleges oldat + + NH_4Cl + + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: fehér csapadék	tömény K_2CrO_4 -tal imregnált papírra 1 csepp semleges oldat, majd 1 csepp Na-rodizonát: vörösbarna folt	+ HCl + 1 csepp Na- rodizonát : vörös csapadék

Az V. osztály kationjai: Magnézium és alkálifémek csoportja (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , H^+).

Osztályreakció: Az V. osztály kationjai sem H_2S -nel, sem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -dal, sem (ammóniumsók jelenlétében) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -tal nem adnak csapadékot. Ez ionoknak tehát általános kémszerűk nincsen. Felismerésük különleges reakciókkal, lángfestési próbával vagy spektroszkópiai úton történhetik.

Az V. osztály kationjainak általános jellemzése. Ennek az osztálynak kationjait az jellemzi, hogy nemcsak szulfidjuk, hanem - a magnézium és lítium kivételével - karbonátjuk is oldható vízben.

A magnéziumot és lítiumot, jóllehet előbbinek karbonátja vízben csaknem oldhatatlan, utóbbié pedig csak kevésbé oldódik, az V. osztályba kell sorolnunk, mivel a magnéziumkarbonát ammóniumsók jelenlétében oldódik, a lítiumkarbonát pedig, ha az oldat hígabb, ki sem válik. Márpedig a rendszeres analízis során, mikorra a IV. osztály kationjainak kereséséhez fogunk, az addig alkalmazott osztályreagensektől az oldat már annyi ammóniumsót tartalmaz, és annyira híg, hogy $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -tól sem a magnéziumkarbonát, sem a lítiumkarbonát nem válik ki.

Az alkálifémek (Na^+ , K^+ , Li^+) lágy, késsel vágható és igen kis fajsúlyú fémek. A vizet heves H_2 fejlődés közben bontják, levegőn gyorsan oxidálódnak. Vegyületeikben egyvegyértékű, színtelen kationok alakjában fordulnak elő. Sóik vízben könnyen oldódnak. Hidroxidjaik a legerősebb bázisok.

Az alkáli-ionokhoz tartozik az $(\text{NH}_4)^+$ ammónium összetett ion is, amely NH_3 -ból és H^+ -ionból keletkezik. Ionátmérője a K^+ -ionéval egyezik. Ennek megfelelően a két ion reakciói is nagymértékben hasonlítanak.

Ez osztályba sorolható még a H^+ -ion is, mely savak vízben való oldása alkalmával keletkezik. Csapadékos reakciói nem jellemzők.

Emlékeztető táblázatok a kationkeresés menetéhez

I. a. osztály

	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺
+ HCl	AgCl	Hg ₂ Cl ₂	PbCl ₂
+ forró H ₂ O	AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Pb ²⁺
+ NH ₄ OH	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Hg + Hg(NH ₂)Cl	PbCrO ₄
+ HNO ₃	AgCl		

+ K₂CrO₄ + CH₃COONa

I. b. osztály

	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
+ H ₂ S	HgS	PbS	Bi ₂ S ₃	CuS	CdS
+ 20% HNO ₃	HgS	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
+ H ₂ SO ₄		PbSO ₄	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
+ NH ₄ OH			Bi(OH) ₃	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺
+ KCN				[Cu(CN) ₄] ³⁻	[Cd(CN) ₄] ²⁻
+ H ₂ S					CdS

II. osztály

	As ₂ S ₃ As ₂ S ₅	Sb ₂ S ₃ Sb ₂ S ₅	SnS SnS ₂
+ (NH ₄) ₂ S _x	AsS ₄ ³⁻	SbS ₄ ³⁻	SnS ₃ ²⁻
+ HCl	As ₂ S ₅	Sb ₂ S ₅	SnS ₂
+ cc. HCl	As ₂ S ₅	Sb ³⁺	Sn ⁴⁺
+ Fe		Sb	Sn ²⁺
+ borkősav + HNO ₃		Sb ³⁺	Sn ⁴⁺ + Hg ₂ Cl ₂
+ H ₂ S		Sb S ₃	

+ HgCl₂

III. osztály. Hidrolízises elválasztás

PO₄³⁻ jelenlétében + FeCl₃!

	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
+ NH ₄ OH	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	[Co(NH ₃) ₅] ²⁺	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[Zn(NH ₃) ₆] ²⁺	Mn ²⁺
+ HCl	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	CoS	NiS	ZnS	MnS
+ NaOH + H ₂ O ₂	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻	CoS	NiS	Zn ²⁺	Mn ²⁺
+ NH ₄ Cl		Al(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻			[Zn(OH ₄)] ²⁻	Mn(OH) ₂

+ (NH₄)₂S
+ HCl
+ NaOH

III. osztály. Sósav hidrogénperoxidos elválasztás

H₃PO₄-at Sn + HNO₃-val eltávolítani!

	NiS	CoS	FeS	MnS	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	ZnS
+ HCl	NiS	CoS	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺
+ 20%-os NaOH + 3%-os H ₂ O ₂			Fe(OH) ₃	MnO(OH) ₂	Al(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻	Zn(OH) ₂
+ HCl			Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻	[Zn(NH ₃) ₆] ²⁺
+ H ₂ NOH HCl + NH ₄ Cl + NH ₄ OH			Fe(OH) ₃	Mn ²⁺		BaCrO ₄	Zn ²⁺
+ (NH ₄) ₂ S				MnS			ZnS

+ NH₄Cl
+ CH₃COOH + BaCl₂
+ H₂S

IV. osztály. Kromát-szulfátos elválasztás

	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃
+ CH ₃ COOH	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
+ CH ₃ COOH + CH ₃ COONa + K ₂ Cr ₂ O ₇	BaCrO ₄	Sr ²⁺	Ca ²⁺
+ Na ₂ CO ₃		SrCO ₃	CaCO ₃
+ HCl + cc. (NH ₄) ₂ SO ₄		SrSO ₄	Ca ²⁺
+ NH ₄ OH + NH ₄ -oxalát			Ca(COO) ₂

IV. osztály. Kioldásos módszer

	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃
+ HNO ₃ , 180 C°-on szárítva	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
+ alkohol-éter	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ca ²⁺
+ HCl, bepárolva	BaCl ₂	SrCl ₂	
+ alkohol	BaCl ₂	Sr ²⁺	

Anionok jellemző reakciói

A 6. táblázat tájékoztat arról, hogy a fenti kémszerekkel szemben az egyes anionok hogyan viselkednek.

6. táblázat.

	<i>I. osztály</i> <i>HCl</i> -val gázfejlődés vagy csapadék- képződés	<i>II. osztály</i> <i>BaCl</i> ₂ -dal semleges közegben csapadék	<i>III. osztály</i> <i>HNO</i> ₃ + <i>AgNO</i> ₃ -tal csapadék	<i>IV. osztály</i> Az előbbi kémszerekkel nincs változás
Sem KI-dal, sem I ₂ - dal nem reagál	CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻ SiO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻ BO ₃ ³⁻ F ⁻	Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ CN ⁻ SCN ⁻ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	NO ₃ ⁻ CH ₃ COO ⁻ OH ⁻
KI-ból I ₂ -ot választ ki	ClO ⁻	JO ₃ ⁻ CrO ₄ ²⁻ BrO ₃ ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻	ClO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻ S ₂ O ₈ ²⁻ MnO ₄ ⁻
I ₂ -ot elszínteleníti	S ²⁻ S _x ²⁻ SO ₃ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻			

Anion	Jellemző reakció	Zavaró ionok	Zavaró hatások kiküszöbölése
I. osztály CO_3^{2-} HCO_3^-	Eredeti anyag + HCl: Fejlődő gázt meszes vízbe vezetjük: fehér csapadék	SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HCl helyett CrO_3 -dal telített híg H_2SO_4 . Oxidáljuk H_2O_2 -dal.
SiO_3^{2-}	1. Tetrafluorid próba 2. A szódás kivonat HCl-val szárazra párolva homokszerű, vízben és HCl-ban oldhatatlan maradékot ad.		
ClO^-	1. Semleges közegben az indigó- oldatot elszínteleníti 2. Megsvanyításkor Cl_2 -szag	$\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ Cl_2	Gyenge savval savanyítunk Fém-higannyal összeéráztatva ClO^- jelenlétében barna csapadék
S^{2-}	1. HCl + Pb-acetátos papír: megfeketedik 2. Zn + HCl + Pb-acetátos papír: megfeketedik	A reakciót HCl-ban oldhatatlan szulfidok nem adják SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Elemi kén	2. reakció Csak a szódás kivonat oldhatatlan maradékával végezzük a próbát CS_2 -dal kioldjuk
SO_3^{2-}	1. HCl + KIO_3 -os papír: megbarnul 2. Pontosan semlegesítjük + cc. $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$: vörös csapadék	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	A zavaró ionokat semlegesített szódás kivonatban HgCl_2 -dal kicsapjuk és a szűrletet vizsgáljuk
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HCl-val főzve: SO_2 szag, S kiválás	S_x^{2-} SO_3^{2-}	A semlegesített szódás kivonatban CdSO_4 + fölös NH_4OH -dal kicsapjuk és a szűrletet vizsgáljuk A semlegesített szódás kivonatban $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -tal kicsapjuk és a szűrletet vizsgáljuk

Anion	Jellemző reakció	Zavaró ionok	Zavaró hatások kiküszöbölése
II. osztály SO_4^{2-}	HCl + BaCl_2 : fehér csapadék	F^- , SiF_6^{2-}	Ez utóbbiak Ba-sói cc. HCl-val főzve oldódnak
PO_4^{3-}	Az I-II. osztály kationjaitól megszabadított oldat + HNO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$: sárga csapadék	AsO_4^{3-} Oxalát ionok	HCl-val megsavanyított oldatban H_2S - nel leválasztjuk HCl-as közegben H_2O_2 -dal oxidáljuk, majd az oldatot HNO_3 -val szárazra pároljuk
BO_3^{3-}	1. Szilárd próba + cc. H_2SO_4 + alkohol: meggyújtva zöldszegélyű láng 2. CaF_2 + KHSO_4 -tal összekeverve Pt-dróton lángba tartjuk: zöld láng 3. HCl + kurkumapapír, 100 °C- on megszáritva: vörös színeződés + NaOH : fekete színeződés, mely HCl-től visszavörösödik	A reakciót boroszilikátok nem adják Oldhatatlan borátok a reakciót nem adják	Na_2CO_3 -tal feltárjuk, vagy 2. reakcióval próbálkozunk Na_2CO_3 + K_2CO_3 -tal feltárjuk
F^-	1. Üvegmaratási próba 2. Tetrafluoridos próba. A klorátokat előzetesen el kell bontani. (Robbanó ClO_2)	Fölös SiO_2 és BO_3^{3-} Néhány fluoroszilikát a reakciót nem adja	2. reakció Na_2CO_3 + K_2CO_3 -tal feltárjuk
IO_3^-	1. H_2SO_4 + Zn, majd + HNO_3 + AgNO_3 : sárga csapadék 2. HCl + cseppenként NaHSO_3 : I_2 kiválás, mely fölöslegtől eltűnik	III. osztály anionjai BrO_3^- , ClO_3^- BrO_3^-	Redukció előtt fölös AgNO_3 , szűrjük 2. reakció CCl_4 -dal kirázzuk
BrO_3^-	1. Lásd IO_3^- 2. cc. H_2SO_4 , melegítve: Br_2 gőzök	$\text{CrO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	Lúgban a Br_2 elszíntelenedik

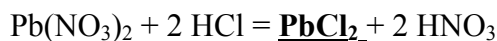
Anion	Jellemző reakció	Zavaró ionok	Zavaró hatások kiküszöbölése
III. osztály Cl^-	1. $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$: fehér csapadék	ClO^-	Hg-val eltávolítjuk
		Br^-, I^-	a) A kimosott csapadékot $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -tal összerázzuk és szűrjük + KBr : csapadék. b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aceton} + \text{főlös KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$: fehér csapadék
		$\text{CN}^-, \text{SCN}^-, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Leccsapjuk $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$ -val
	2. CrO_2Cl_2 reakció	Redukáló anyagok	Főlös $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Br^-	Cl_2 -os víz + CCl_4 -dal összerázzuk: barnássárga CCl_4 -os oldat	Redukáló anyagok	Főlös Cl_2
I^-	Cl_2 -os víz + CCl_4 -dal összerázzuk: ibolya színű CCl_4 -os fázis, főlös Cl_2 -tól elszíntelenedik	Redukáló anyagok	Óvatosan Cl_2 főlösleg
		CN^-	HCl -val óvatosan fülke alatt elfőzzük ($\text{HCN}!$)
CN^-	1. NaHCO_3 -tal forraljuk és a gőzöket AgNO_3 -ba vezetjük: fehér csapadék	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	NaCl főlösleg
	2. Berlinikék reakció	$\text{SCN}^-, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1. reakció
	3. Rodanid reakció	$\text{SCN}^-, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1. reakció
SCN^-	$\text{HCl} + \text{FeCl}_3$: vörös színeződés	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	A HCl -val megsavanyított próba egy cseppjét FeCl_3 -dal átitatott papírra cseppentjük: vörös szegélyű folt
		$\text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{oxalátok}, \text{tartarátok}$	CH_3COOH -val megsavanyított oldatban BaCl_2 -dal leccsapjuk és a szűrlet SCN^- -ra vizsgáljuk
		NO_3^-	Nagy hígítás és savanyítás után azonnal FeCl_3
		I^-	A $\text{SCN}^- + \text{I}^-$ -ot AgNO_3 -tal leccsapjuk, az AgSCN -ot NH_4OH -ban kioldjuk, az Ag^+ -t szintelen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -dal leválasztjuk és a szűrlethez HCl -at és FeCl_3 -ot adunk
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{HCl} + \text{FeCl}_3$: kék színeződés vagy csapadék	SCN^-	A HCl -val megsavanyított próba egy cseppjét FeCl_3 -dal átitatott papírra ejtjük középen kék színű folt
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{HCl} + \text{FeCl}_3$: kék színeződés vagy csapadék	NO_2^-	Főlös FeSO_4 melegítjük

Anion	Jellemző reakciók	Zavaró ionok	Zavaró hatások kiküszöbölése
IV. Osztály NO_3^-	1. cc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$: barna gyűrű	NO_2^-	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -val vagy NaN_3 -dal eltávolítjuk
		Br^- , I^-	Ag_2SO_4 -tal lecsapjuk
		ClO^-	2. reakciót alkalmazzuk
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Pb-acetáttal lecsapjuk, a szűrletből a Pb- ot H_2SO_4 -val eltávolítjuk, szűrlet + cc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$
		SCN^-	3. reakciót alkalmazzuk
	2. $\text{NaOH} + \text{Zn}$ -por: NH_3 fejlődés	NH_4^+	Redukció előtt NaOH -dal főzzük
		NO_2^-	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -val vagy NaN_3 -dal eltávolítjuk, majd a 3. reakciót alkalmazzuk
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ SCN^-	3. reakciót alkalmazzuk
	3. Szulfanilsav + α -naftilamin + Zn por: piros színeződés	NO_2^-	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -val vagy NaN_3 -dal eltávolítjuk
		Oxidáló anyagok	Zn fölösleget alkalmazunk
CH_3COO^-	1. A port KHSO_4 -tal eldörzsöljük: ecetsav-szag	SO_3^{2-} , formiátok	2. reakciót alkalmazzunk
	2. A port $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ -mal hevítjük: igen kellemetlen szag		
	3. cc. H_2SO_4 + alkohol: kellemes éster-szag	Erősszagú anyagok	2. reakciót alkalmazzunk
HCOO^- formiát	HgCl_2 : Melegítésre fehér csapadék	Redukáló anyagok	Savanyú közegből ledesztilláljuk és a desztillátumban reagáltatunk
ClO_3^-	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ -val redukáljuk, majd $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$: fehér csapadék	ClO^- és a III. osztály anionjai	A redukció előtt a ClO^- -ot fém Hg-val eltávolítjuk, a többi zavaró aniont AgNO_3 -tal lecsapjuk, szűrünk és a szűrletet redukáljuk
		BrO_3^- , IO_3^-	Redukció után együtt lecsapjuk az AgCl -, AgBr -, AgI -ot, $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ -val elbontjuk és a Cl^- -ot aceton + KMnO_4 + H_2O_2 + AgNO_3 -tal kimutatjuk
NO_2^-	1. Szulfanilsav + α -naftilamin : piros színeződés		
	2. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{FeSO}_4$: barna színeződés	ClO_3^- , I^- , SO_3^{2-} SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1. reakciót alkalmazzuk
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	BaCl_2 , melegítjük: lassan fehér csapadék	SO_4^{2-}	Fölös BaCl_2 , hidegen szűrjük, majd melegítjük
ClO_4^-	1. KCl : fehér kristályos csapadék	Nem nagyon érzékeny	2. reakciót alkalmazzuk
	2. Redukció Ti^{3+} -al H_2SO_4 -as közegben, majd HNO_3 + AgNO_3 : fehér csapadék	Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , ClO_3^-	Előbb AgNO_3 -tal lecsapjuk, $\text{Zn} +$ H_2SO_4 -val redukáljuk, majd AgNO_3 -tal lecsapjuk. A reakciót szűrlettel végezzük.

Néhány kation és anion kimutatási reakciói

Ólom(II)ion, Pb^{2+}

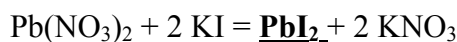
1. HCl hatására fehér PbCl_2 csapadék keletkezik.



Ha a csapadékot sok vízzel forraljuk, feloldódik. (Különbség az Ag^+ és Hg_2^{2+} -tól.) Lehűlés közben a forró oldatból hosszú, tűszerű kristályok alakjában válik ki a PbCl_2 .

Cc. HCl -ban a PbCl_2 komplex-sav képződése közben oldódik: $\underline{\text{PbCl}_2} + 2 \text{HCl} = \text{H}_2[\text{PbCl}_4]$

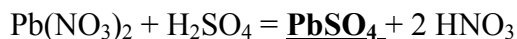
2. KI hatására sárga PbI_2 csapadék keletkezik.



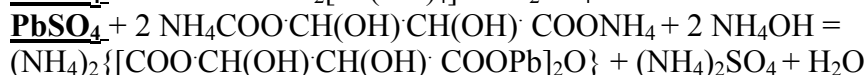
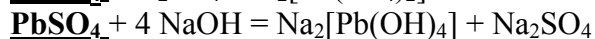
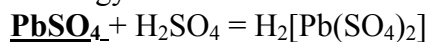
Forrón telített, színtelen PbI_2 oldatból lehűléskor aranysárgán csillogó lapok alakjában válik ki a PbI_2 .

Tömény KI fölöslegében a PbI_2 csapadék részben oldódik: $\underline{\text{PbI}_2} + 2 \text{KI} = \text{K}_2 [\text{PbI}_4]$

3. H_2SO_4 hatására fehér, porszerű PbSO_4 csapadék válik ki.

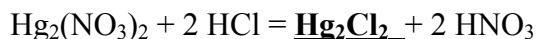


A PbSO_4 csapadék oldódik cc. HNO_3 -ban, cc. HCl -ban, cc. H_2SO_4 -ban, NaOH -ban, ammóniás ammónium-tartarátban. Ez utóbbi reakció segítségével választhatjuk el az PbSO_4 -ot az ugyancsak oldhatatlan alkáliföldfém-szulfátoktól (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4).



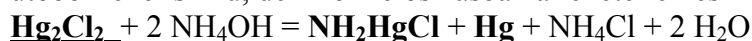
Higany(I)ion, Hg_2^{2+}

4. HCl , vagy oldható kloridok fehér Hg_2Cl_2 csapadékot (kalomel) képeznek, amely híg savakban oldhatatlan.

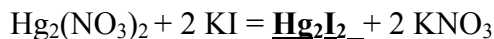


A csapadék meleg királyvízben, klóros vízben és brómosvízben oldódik, miközben higany(II)-kloriddá (-bromiddá) alakul.

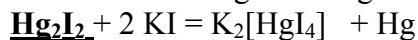
A Hg_2Cl_2 -ot fehér színe ellenére *kalomel*-nek (görögül = szép fekete) nevezzük, mivel NH_4OH -dal leöntve fekete lesz. Eközben fémes Hg és higany(II)-amido-klorid keletkezik. Ez utóbbi fehér színű, de finom eloszlásban a fekete fémes Hg e szint elfödi:



5. KI zöld színű Hg_2I_2 csapadékot választ le.

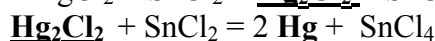
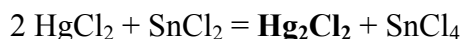


A **Hg₂I₂** csapadék azonban könnyen diszproporcionálódik **HgI₂**-ra és **Hg**-ra, ezért a csapadék a kémszer fölöslegében megszűrkül, a **HgI₂** ugyanis KI fölöslegben oldódik.

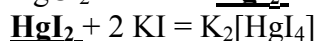
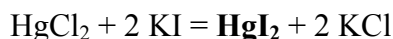


Higany(II)ion, Hg²⁺

6. **SnCl₂** redukáló hatására először fehér **Hg₂Cl₂** csapadék válik ki, mely azonban a kémszer fölöslegétől, különösen melegítésre, szürke fém-higannyá redukálódik.



7. **KI** vörös színű higany(II)-jodid csapadékot választ le, amely a kémszer fölöslegében szintelen komplex sóvá oldódik.



(E komplex só lúgos oldata az NH₄⁺ ion kimutatására szolgáló *Nessler*-reagens.)

Réz(II)ion, Cu²⁺

8. **Kevés NH₄OH**-tól világoskék csapadék formájában bázisos réz(II)-só válik le, mely NH₄OH fölöslegében réz(II)-tetramminsó keletkezése közben intenzív kék színnel oldódik.

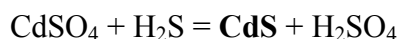


Ha az oldat már eleve sok ammóniumsót tartalmaz (pl. az oldatban levő sav közömbösítése útján), csapadék nem keletkezik, hanem az oldat azonnal sötétkék lesz.

A reakció Cu²⁺-ionokra Ni-sók távollétében (melyek ammónium-hidroxiddal hasonló, de nem annyira intenzív szineződést adnak) jellemző.

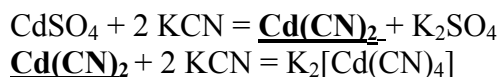
Kadmium(II)ion, Cd²⁺

9. **H₂S** hatására az I. osztály ionjaitól eltérően *sárga* színű **CdS** csapadék válik le, mely hideg, híg savakban nem oldódik.

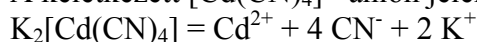


A csapadék forró híg HCl-ban, HNO₃-ban és H₂SO₄-ban oldódik. Koncentrált hideg savak is oldják. (A Cd sók tömény savval készült oldatából tehát csak akkor választható le **CdS** csapadék, ha az oldatot előzetesen hígítjuk vagy a savakat közömbösítjük.) Forró oldatból **H₂S** hatására *vörös* színű **CdS** csapadék válik le.

10. **KCN** hatására fehér **Cd(CN)₂** csapadék válik le, mely a kémszer fölöslegében komplex-só képződése közben oldódik.



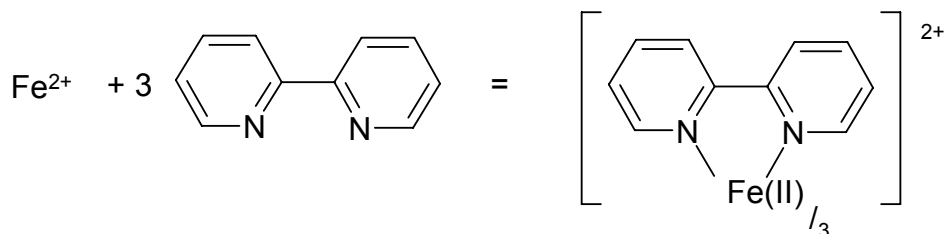
A keletkezett $[\text{Cd(CN)}_4]^{2-}$ anion jelentős mértékben disszociál Cd^{2+} és CN^- ionokra.



Az oldat Cd^{2+} koncentrációja oly nagy, hogy **H₂S** hozzáadásakor túllépi a **CdS** oldhatósági szorzatát és sárga csapadék alakjában **CdS** válik le. Nagyon jellemző reakció.

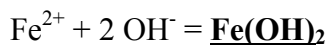
Vas(II)ion, Fe²⁺

11. **α-α'-dipiridil** (2%-os, híg sósavas oldata) vas(II)sókkal, savanyú közegben intenzív vörös vegyület képződése közben reagál.



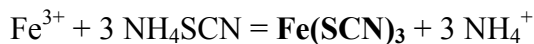
A reakciót célszerű óraüvegen, a vizsgálandó oldat és a reagens 1-1 cseppjével végezni. A reakció Fe^{2+} ionokra rendkívül jellemző és érzékeny.

12. **NH₄OH** vagy **NaOH** hatására levegőmentes oldatban, levegő kizárása mellett fehér **Fe(OH)₂** válik ki. Kémcsőben való reakció alkalmával, a levegő és az oldatok oxigéntartalmának hatására zöldesfehér csapadék keletkezik, mely **Fe(OH)₃**-dá oxidálódva gyorsan megbarnul.



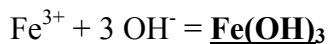
Vas(III)ion, Fe³⁺

13. **NH₄SCN** gyengén savanyú oldatban vérvörös **Fe(SCN)₃** színeződést okoz.



A reakció rendkívül jellemző és érzékeny. Fe^{2+} ionok a reakciót nem adják.

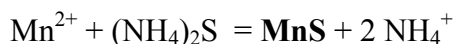
14. **NH₄OH** vagy **NaOH** hatására vörösbarna, kocsonyás állományú **Fe(OH)₃** válik ki, mely a kémszer feleslegében nem oldódik.



A csapadék híg savakban oldódik.

Mangán(II)ion, Mn²⁺

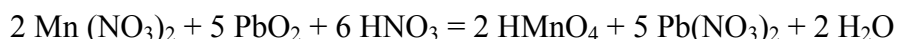
15. **(NH₄)₂S** semleges vagy gyengén lúgos oldatból víztartalmú **MnS**-ból álló, hússzínű, pelyhes csapadékot választ le.



Sok ammónium-kloriddal melegítve, a csapadék tömörül és lassanként zöld színű, kristályos módosulattá (3 **MnS** + H₂O) alakul. Levegőn, oxidáció folytán lassanként megbarnul.

A **MnS** csapadék (a ZnS-től eltérően) még híg ecetsavban is oldódik.

16. **PbO₂** - Igen híg, haloidmentes mangán(II)-só oldatához késhegynyi (mangánmentes) **PbO₂**-ot és fölös cc. HNO₃-at adva, melegítésre, oxidáció eredményeként élénk ibolyaszínű permangánsav (HMnO₄) tartalmú oldat keletkezik. A színeződés a **PbO₂** leülepedése után jól észlelhető.



Mivel az ólom(IV)-oxid gyakran tartalmaz mangán szennyezést, a próbával párhuzamosan vakpróbát is tanácsos végezni.

A reakció jóformán valamennyi kation mellett elvégezhető, és rendkívül érzékeny.

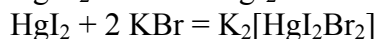
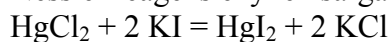
Ammóniumion, NH₄⁺

17. **Nessler reagens** [kálium-higany(II)-jodid lúgos oldata] ammóniumsók oldatában sárgásbarna csapadékot, hígabb oldatban sárgásbarna színeződést okoz. A lúgos reagens ugyanis ammóniumsók oldatából ammóniát tesz szabaddá, mely a kálium-higany(II)-jodiddal bázisos higany(II)-amido-jodid [**HgO · Hg(NH₂)I**] keletkezése közben reagál.



A kémszer hatóanyaga tulajdonképpen a higany(II)-jodid, amelyet fölös kálium-jodid tart oldatban.

Nessler-Winkler reakció: A higany(II)-jodid oldatban tartására Winkler L. szerint kálium-bromidot is használhatunk, melynek az az előnye, hogy a kémszer maga teljesen színtelen (a Nessler reagens enyhén sárga színű) és így ammónia-nyomok kimutatására érzékenyebb.



Karbonátionok, CO₃²⁻ és hidrogénkarbonát-ionok HCO₃⁻

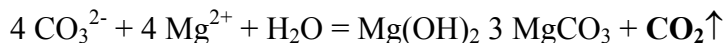
18. **HCl** vagy általában a szénsavnál erősebb savak (HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH) a karbonátokat **CO₂ gáz fejlődése** közben elbontják.



Néhány természetes karbonát (magnezit, dolomit) savak hatására csak melegítéskor bomlik el. A savat, különösen alkál karbonátok jelenlétében fölöslegben kell alkalmazni, mert különben a karbonátfölösleg a szénsavat bikarbonátképződés közben megkötheti.

A fejlődő CO_2 a meszesvizet [telített $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldat] vagy baritvizet [telített $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oldat] vízben oldhatatlan kalcium- vagy bárium-karbonát képződése közben megzavarosítja.

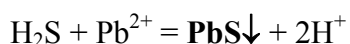
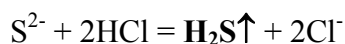
19. Magnéziumszulfát-oldattal a karbonátionok fehér bázisos magnézium-karbonát csapadékot adnak. A hidrogén-karbonátok csak melegítés közben, széndioxid veszteséget követően reagálnak.



Szulfidion, S^{2-}

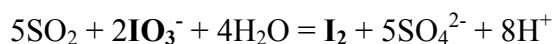
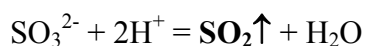
20. HCl vagy általában a kénhidrogénnél erősebb savak (HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH) a karbonátokat **H_2S gáz fejlődése** közben elbontják.

A kémcsőbe először szulfidion tartalmú (általában Na_2S) oldatot teszünk, majd híg sósavat adunk hozzá. A keletkező gázt ólomacetátos szűrőpapírral célszerű lokalizálni/igazolni. A gáz hatására az ólomacetátos szűrőpapír megbarnul (hasonló reakció tapasztalható AgNO_3 -tal átitatott szűrőpapírral is).

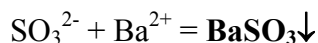


Szulfition, SO_3^{2-}

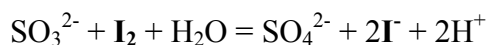
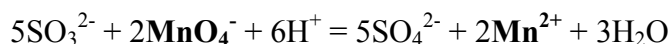
21. Sav hatására kén-dioxid gáz fejlődik, ami azonosítható erős fojtó szaga alapján, vagy kálium-jodáttal és keményítőoldattal megnedvesített szűrőpapír segítségével (a jód keletkezése szemmel is látható, de keményítő sokkal érzékenyebbé teszi a reakciót).



22. Az első osztályba tartozó ionok más osztály reagensekkel is reagálnak. Ezért fontos, hogy az elemzés során először I. osztályba tartozó ionok jelenlétét igazoljuk/zárjuk majd távolítsuk el az oldatból. Erre példa lehet a Ba^{2+} , Ag^+ és Pb^{2+} -ionok bármelyikével lejátszódó kémiai reakció:

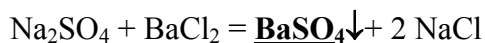


23. Erős redukáló sajátossága a eredményeket elszínteleníti a kálium-permanganát és káliumjodidos jódooldatokat is.



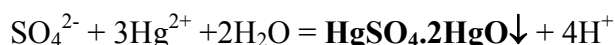
Szulfátionok, SO_4^{2-}

24. **BaCl₂** fehér, porszerű **BaSO₄** csapadékot választ le szulfát tartalmú oldatokból, mely híg savakban és lúgokban oldhatatlan.



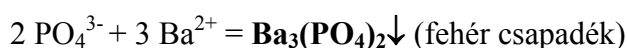
A csapadék cc. H₂SO₄-ban komplexsó képződése közben nehezen oldódik.

25. **Hg(NO₃)₂** hatására sárga csapadék válik le könnyen és gyorsan és tényleg a leghígabb szulfáttartalmú oldatból is leválik.



Foszfátionok, PO₄³⁻

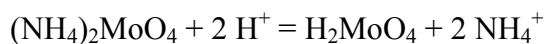
26. Báriumionok (BaCl₂) hatására a foszfát, a közeg pH-jától függően, tercier-, vagy szekunderbárium-foszfát fehér csapadékként válik le, amely híg savakban oldódik.



27. Magnézia mixturával (amit úgy készítünk, hogy magnézium-szulfátból ammóniával leválasztjuk a magnézium-hidroxidot, majd addig adunk hozzá ammónium-kloridot, amíg a csapadék feloldódik) a foszfátionok fehér kristályos magnézium-ammonium-foszfát csapadékot adnak.

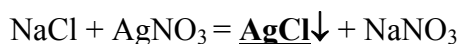


28. Ammonium-molibdáttal ((NH₄)₂MoO₄) a foszfát salétromsavas közegben sárga színű ammonium-dodekamolibdato-foszfát csapadék formájában válik le. A molibdénsav salétromsavval melegítés hatására polimerizálódik (izopolisav képződés), majd ezt követően reagál a foszfáttal heteropolisav képződése mellett.

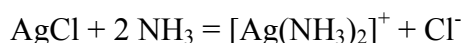


Kloridionok, Cl⁻

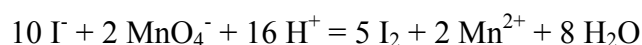
29. **AgNO₃** fehér, túrós csapadékot választ le klorid tartalmú oldatokból, mely közvetlen napfényen megsötétedik.



Az **AgCl** csapadék savakban oldhatatlan, NH₃ di-amino-komplex képződése közben oldja.

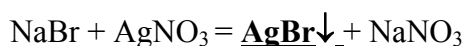


30. *Berg-reakció:* kloridionok kimutatása bromid- és jodidionok mellett. A reakció azon alapszik, hogy a permanganát a kloridot híg kénsav jelenlétében nem oxidálja klórrá, szemben a bromiddal és a joddal. Ha a keletkezett elemi brómot és jódot acetone hozzáadásával kvantitatíve bróm-, ill. jód-aceton formájában megköjtük, a permanganát feleslegét hidrogén-peroxiddal elreagáltatjuk, akkor ezt követ en ezüst-nitráttal kloridra vizsgálhatunk.

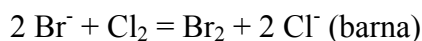


Bromidionok, Br^-

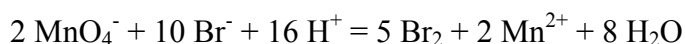
31. *AgNO₃* salétromsavas közegben a bromid sárgásfehér ezüst-bromid csapadékot ad, amely fény hatására sötétedik. A csapadék tömény ammóniában, káliumcianidban és nátrium-tioszulfátban komplexként oldódik (lásd ezüstion reakcióinál).



- 32 a. Bromidok oxidációja elemi brómmá: a) Frissen készített klóros-víz (vagy klorogén-b oldat) hatására a bromidokból barna színű elemi bróm keletkezik, amely reagens felesleg hatására a keletkező bróm-klorid (BrCl) miatt borsárga lesz (különbség a jodidtól, mely klóros-víz feleslegének hatására elszíntelenedik).

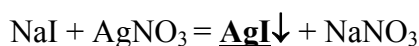


- 32 b. Kálium-permanganát kénsavas közegben a bromidból elemi brómot oxidál.



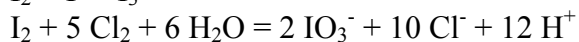
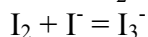
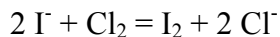
Jodidionok, I^-

33. *AgNO₃* sárga túrós ezüst-jodid csapadékot ad, amely ammóniában nem, de kálium-cianidban és nátrium-tioszulfátban komplexként oldódik.

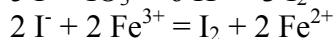
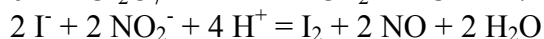
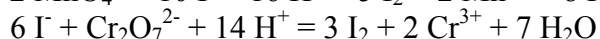
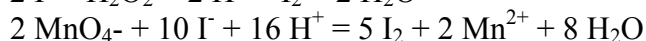
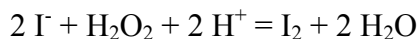


34. A jodidok savas oldatából klórosvíz hatására barna színű elemi jód keletkezik, amely a kémszer feleslegének hatására szintelen jodáttá alakul (különbség a bromidtól). Ez a reakció alkalmas a bromid és a jodid egymás melletti kimutatására. Ugyanis kevés klórosvíz hatására elemi jód keletkezik a jodidokból, amely kloroformban vagy

széntetrakloridban ibolya színnel oldódik, majd a kémszerfelesleg hatására a jodid szintelen jodáttá, a bromidokból keletkező bróm pedig sárga színű bróm-klórrá alakul.



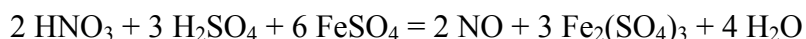
35. Oxidálószerke, mint pl. permanganát (KMnO_4), hidrogén-peroxid (H_2O_2), dikromát ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), nitrit (NaNO_2), jodát, bromát (KIO_3 , KBrO_3) és vas(III)ionok (FeCl_3) a jodidok savanyú oldatából elemi jódot tesznek szabaddá.



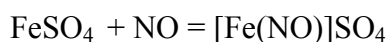
Nitrát-ionok, NO_3^-

36. ***FeSO₄ és cc. H₂SO₄*** Ha 1 ml nitrát oldathoz óvatosan kb. 3 ml cc. H_2SO_4 -at adunk és a reakciós elegyet vízcsap alatt lehűtjük, majd a megdöntött kémcső falán végigfolyatva fele térfogat frissen készült FeSO_4 -oldatot rétegezünk fölé, a két folyadék határfelületén barna gyűrű keletkezik. A ferdén tartott kémcső óvatos forgatásakor a barna gyűrű szélesebb lesz, így jobban észrevehető. A két folyadékréteg összekeverésekor vagy melegítésre a színeződés eltűnik.

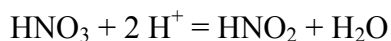
A barna gyűrű nitrozo-ferro-szulfáttól $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ származik, amely a következőképpen áll elő: tömény H_2SO_4 hatására nitrátokból HNO_3 szabadul fel, amely fölös tömény H_2SO_4 jelenlétében a FeSO_4 -ot erőlyesen oxidálja.



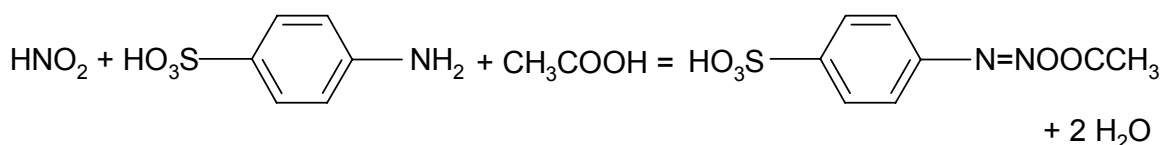
A felszabaduló NO a FeSO_4 fölöslegével barna színű, laza komplex vegyületté egyesül.



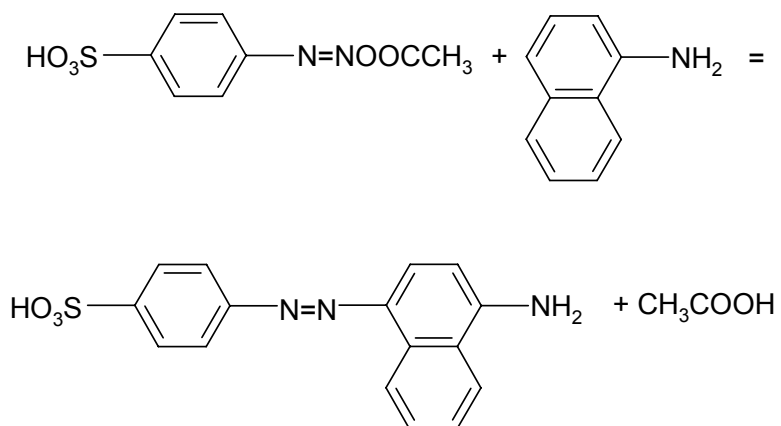
37. ***Fémes Zn*** ecetsavval megsavanyított oldatokban a nitrátokat nitritekké redukálja.



A keletkező salétromossav *Griess-Ilosvay reagens*ssel kimutatható. A salétromossav a szulfanilsavat diazotálja:



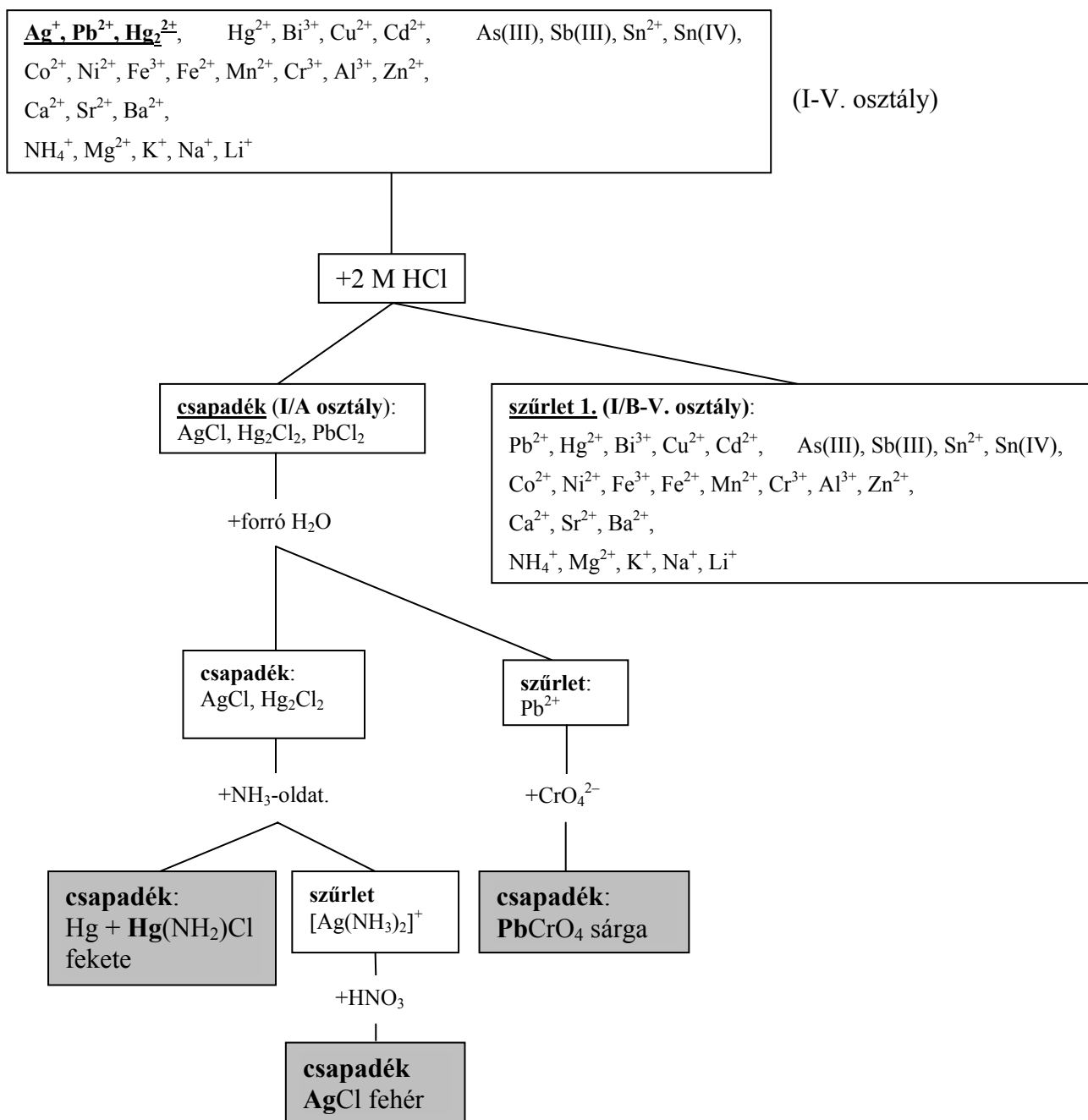
és a keletkező diazo-vegyület az 1-naftil-aminnal vörös színű azofestékké kapcsolódik:



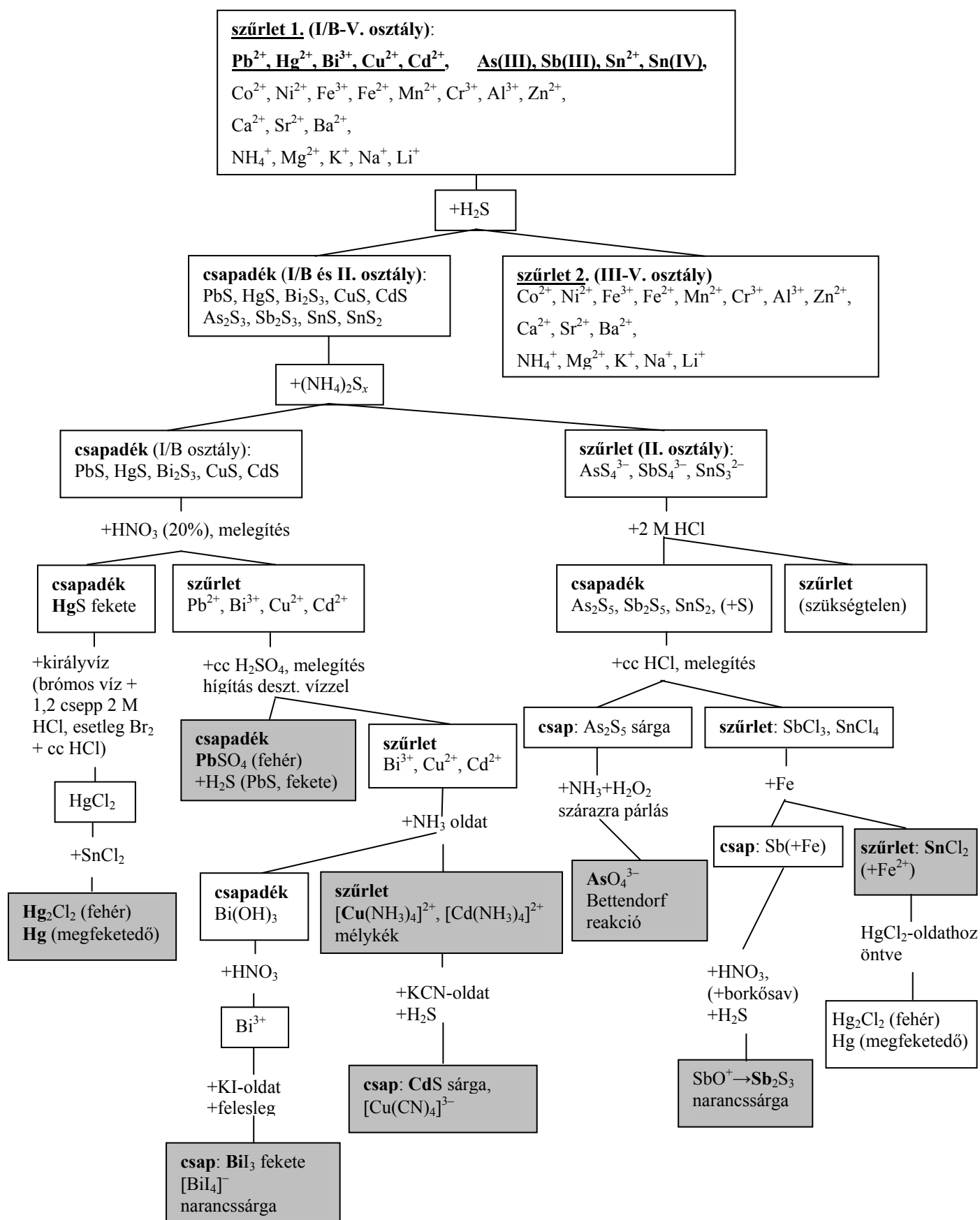
Ajánlott irodalom:

1. Barcza Lajos, Búvári Ágnes: A minőségi kémiai analízis alapjai, Medicina Könyvkiadó Rt. Budapest, 1997.
2. Erdey László: Bevezetés a kémiai analízisbe, I. Minőségi kémiai analízis, Tankönyvkiadó, Budapest, 1974

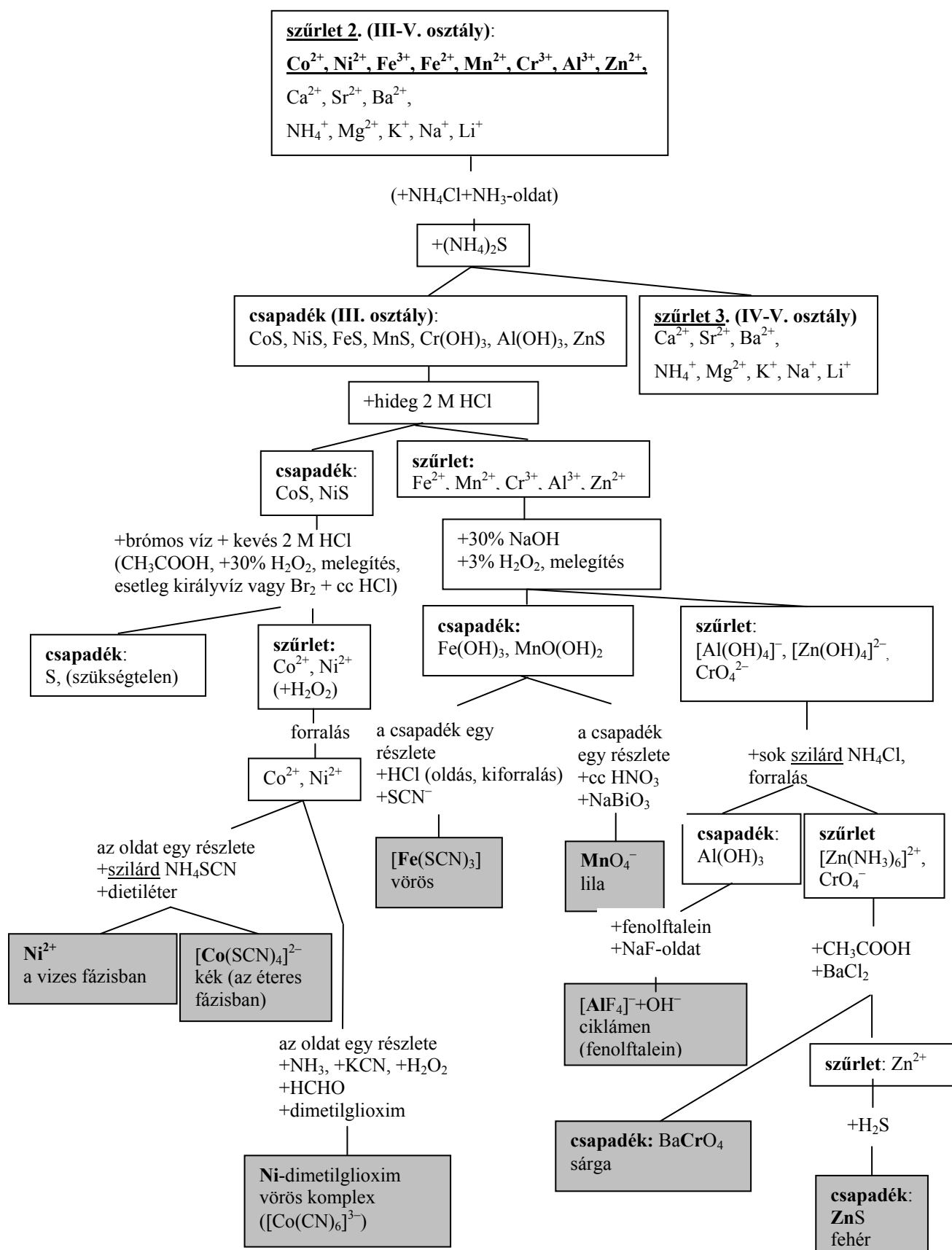
Az I. kationosztály elválasztási sémája



Az I/B és II. kationosztály elválasztási sémája



A III. kationosztály elválasztási sémája



2. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok

A gyakorlaton egy ismeretlen oldatot kell meganalizálni, ami két aniont tartalmaz. Két aniont tartalmazó ismeretlen esetében az egyik anion az 1. osztályból való (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_3^{2-} ill. S^{2-}), míg a másik az anionok II. – IV. csoportjából van kiadva (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- ill. NO_3^-) (SO_3^{2-} és SO_4^{2-} **nincs együtt kiadva**). Az ismeretlen beadása (egyeztetése) során mindkét aniont meg kell tudni nevezni. Az eredményt azt alábbiak szerint értékeljük:

- az első próbálkozás esetében, ha mindkét anion helyes az ismeretlenre **5-ös érdemjegy** adandó.
- ha csak az egyik anion helyes a munkát folytatni kell, de ebben az esetben a másodszori beadásnál már max. csak **3-as érdemjegy** adandó.
- ha a hallgató második beadásnál sem tudja megnevezni mindkét aniont akkor **1-es érdemjegy** adandó (egyéni elbírálás alapján az ismeretlenre 2-est is adható).

3. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok

A gyakorlaton egy ismeretlen oldatot kell meganalizálni, ami két iont, egy anion és egy kationt tartalmaz. A kationokat az alábbi ionok közül választjuk ki: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ (színtelen oldatok). A lehetséges anionok pedig az alábbiak: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- és Cl^- . Az ismeretlen beadása (egyeztetése) során mindkét iont meg kell tudni nevezni. Az eredményt azt alábbiak szerint értékeljük:

- az első próbálkozás esetében, ha mindkét ion helyes az ismeretlenre **5-ös érdemjegy** adandó.
- ha csak az egyik ion helyes a munkát folytatni kell/lehet, de ebben az esetben a másodszori beadásnál már max. csak **3-as érdemjegy** adható.
- ha a hallgató második beadásnál sem tudja megnevezni mindkét aniont akkor **1-es érdemjegy** adandó (egyéni elbírálás alapján az ismeretlenre 2-est is adható).

Klasszikus Mennyiségi elemzés

A módszerek kiválasztásának szempontjai

A természettudományos kutatás alapját – az ipari gyártásellenőrzéshez hasonlóan – a pontos szám adatok meghatározása képezi. Ezekhez a megfelelő módszert a mennyiségi vagy kvantitatív kémiai analízis szolgáltatja. A szerves és szerves preparatív munka folyamán, a természetes anyagok geológiai és biológiai vizsgálatakor, a reakciók mechanizmusának értelmezésekor, továbbá a föld mélyében és az élő anyagban lejároló folyamatok vizsgálatakor mindig felmerül a probléma, hogy valamely folyamatot vagy anyagot analizálni kell. Az ipari alapanyagok vizsgálatakor és a gyártásellenőrzésben mindinkább előtérbe kerülnek a rutinvizsgálatra alkalmas gyors, félautomatikus és automatikus módszerek.

Az elméleti és a gyakorlati munkában nélkülözhetetlen, hogy a kémikus, a biokémikus vagy a geológus valamely anyag fő és kis mennyiségű alkotórészeinek vizsgálatára megfelelő módszereket alkalmazza, ill. javasolja. Hogy ennek eleget tehessen, tisztában kell lennie az analitikai módszerek lényeges alapjaival, teljesítőképességével, határaival, pontosságával és az alkalmazásukhoz szükséges idővel. A különböző eljárások alapvető összefüggéseivel azért kell megismerkednie, hogy a kérdéses probléma megoldására a fennálló lehetőségek figyelembevételével mindig a legmegfelelőbb módszert választhassa ki.

Valamely problémával kapcsolatban a megfelelő módszer kiválasztását a következő szempontok szerint kell végeznünk:

- Az analízis megfelelő típusának kiválasztása: elemanalízis, molekuláris vagy funkcionális csoportanalízis.

- A mintából meghatározandó alkotórész koncentrációtartománya.

A meghatározás kívánt pontossága.

- Az eljáráshoz szükséges idő.

- A minta komplex összetétele miatt a jelenlévő alkotórészek zavaró hatásának, azok fizikai és kémiai tulajdonságainak felmérése.

- A rendelkezésre álló vegyszerek és műszerek áttekintése.

- A gazdaságosságnak és a befektetésnek a munka és a tőke szempontjából amortizáció alapján való értékelése.

A felsorolt szempontok figyelembevételével megállapíthatjuk, hogy valamennyi vonatkozásban megfelelő ideális módszert nem tudunk kiválasztani. Hangsúlyoznunk kell, hogy a pontosságot a gyorsaság rovására sohasem szabad túlbecsülni. A természetes minták komplex összetétele miatt olykor egyszerűbb módszerek alkalmazása ésszerű. Ha egy bizonyos probléma megoldására kell módszert kiválasztanunk, elsősorban használhatóságának határait és az adott körülmények mellett való alkalmazhatóságát kell tisztáznunk. Az új módszerek és azoknak az újabb és újabb követelmények szerinti fejlődése a szakirodalomban követhető, s ez a gyakorlatba kikerülő szakember állandó feladata. A tömeges új információ a módszerek alapjainak ismerete nélkül nem tekinthető át, és kritikailag sem értékelhető. A különböző módszerek számbavétele és értékelése egy bizonyos terület céljára nélkülözhetetlenné teszi a kritikai érzék kifejlesztését is.

A következőkben az analitikai eljárásokat a kvantitatív analízis célját szolgáló módszerek alapvető folyamatai szerint tárgyaljuk:

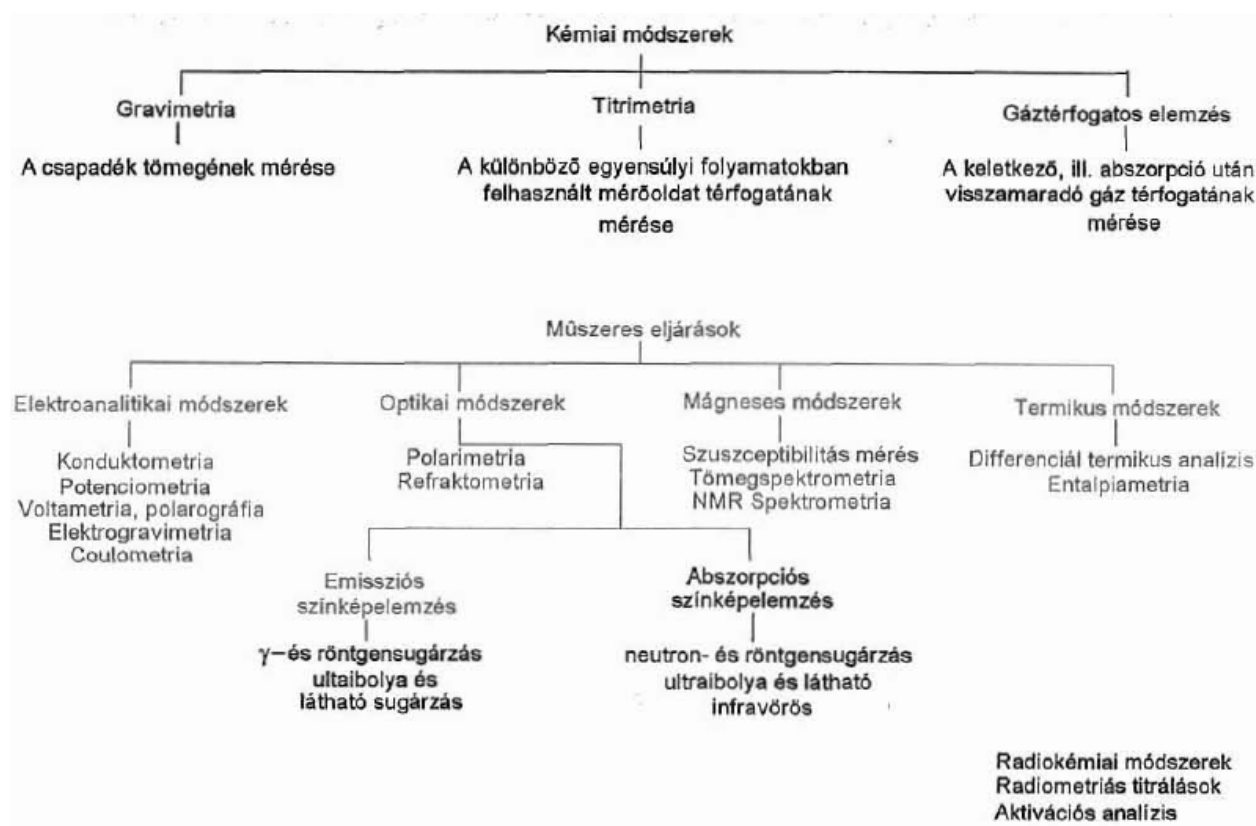
A kémiai analízis fejlődése miatt gyakran kis mennyiségű minta vizsgálatával kell tonna mennyiségű anyag minőségéről nyilatkoznunk. Ez feltétlenül szükségessé teszi, hogy a mintavételt oly módon végezzük, hogy a vizsgálandó minta az elbírálendő teljes mennyiség átlagos összetételének feleljen meg. Az első és legfontosabb követelmény tehát a pontos mintavétel.

A pontos mintavétel után az anyag minőségének ismeretében következik - a különböző szempontok figyelembevételével - a megfelelő elválasztási módszer kiválasztása, és a minta vizsgálatra való elkészítése. Egyes eljárások, pl. a gravimetriás meghatározás vagy

a gázképződés alapján végzett, ill. a desztillációs módszerek egyben a meghatározandó alkotórész fáziselválasztását is magukban foglalják. A minta oldatba vitele után a vizsgálandó komponensek meghatározásának alapját a különböző kémiai egyensúlyok képezik. Ide tartoznak a titrimetriás módszerek, amelyek a sav-bázis, a redoxi, a komplexképződési, ill. a csapdékképződési egyensúlyon alapulnak. A megfelelő módszer kiválasztásakor figyelembe kell venni a jelenlevő egyéb komponenseknek a meghatározás alapját képező kémiai egyensúlyra gyakorolt hatását. Egyes esetekben az analízis menetét zavaró komponenseknek az oldószert megfelelő megválasztásával, előzetes redukcióval, oxidációval, továbbá pH beállítással vagy komplexképződésen alapuló maszkírozással kiküszöbölhetjük.

A műszeres analitikai eljárások alapját képező elektroanalitikai, optikai, mágneses és termikus, továbbá radiokémiai módszerek esetében a meghatározandó komponenst igen gyakran el kell választani. Az elválasztási módszerek, amelyeket a szelektív leválasztás, ioncsere, frakcionált desztilláció, extrakció és kromatográfia eljárásaival végezhetünk, lehetővé teszik a meghatározandó komponens szelektív mérését. Természetesen adott esetben az elválasztó módszerek teljesítőképessége szabja meg az analitikai eljárás pontosságát, illetőleg határozza meg a műszeres analitikai módszer alkalmazhatóságát.

A mennyiségi elemzési módszerek csoportosítása



Az utóbbi évtizedek technikai fejlődése a műszeres eljárások jelentős fejlődéséhez vezetett. Ezek tették lehetővé hogy a gyártás folyamatának gyors ellenőrzését kevesebb

munkaerővel végezhesük. Másrészt az új módszerek az analitikai eljárások koncentrációhatárát kiszélesítették és lehetővé tették a molekulaszervezetbe való egyre mélyebb betekintést. A fejlődéssel kapcsolatban önként felvetődik a kérdés, hogy mi az értelme a klasszikus oldatos analitikai módszerek ismertetésének. Hangsúlyozni kell, hogy a műszeres eljárások zöme összehasonlításon alapszik, és a mechanikus reprodukálhatóság általában kiváló, az eredmények pontossága azonban elsősorban főleg a műszer kalibrálásához alkalmazott kémiai módszer megbízhatóságától függ. A műszerek kalibrálása és valamely mintatípus vizsgálatra való beállítása hosszú és fáradtságos munka, amelyet ismert összetételű mintákkal, általában oldatos módszerek alkalmazásával végzünk. A műszeres analízisben alkalmazott standardok készítése hasonlóképpen ismert összetételű és szennyezésű minták előállítását kívánja, amelyeknek egy alkatrészre vonatkozó ellenőrző vizsgálatát különböző módszerekkel végezték. Amint e rövid áttekintésből is látható, az oldatos kémiai módszerek ismerete és teljesítőképességük határának megállapítása a műszeres analízis szempontjából is elengedhetetlen.

A különböző minták egyes alkotórészeinek meghatározására alkalmas kvantitatív analitikai módszereket, az említett szempontok figyelembevételével, az előző oldalon felsorolt eljárások területéről választhatjuk ki.

A titrimetriás módszerekről általában

A térfogatossal analízis, titrálás, során addig adagolunk ismert koncentrációjú ún. mérőoldatot a meghatározandó komponens(ek)e)t tartalmazó minta oldatához, míg annak hatóanyagtartalma a lejátszatott reakcióban éppen elfogy. Az elemzés eredményes végrehajtásának nélkülözhetetlen feltételei: 1) A mérőoldat hatóanyaga és a meghatározandó komponens között lejátszódó reakció sztöchiometriája ismert legyen, és a reakció mellékreakciók nélkül, gyakorlatilag teljes mértékben lejátszódjon. 2) A reakció lehetőleg gyors legyen. 3) A reakció végpontja egyértelműen jelezhető legyen. 4) A mérőoldat pontosan ismert koncentrációjú legyen.

A **mérőoldatok koncentrációjának** kifejezésére általánosan használt egység az anyagmennyiség-koncentráció (molaritás, jele = c , mértékegysége = mol/dm^3 , M), mely az oldat 1 dm^3 -ében lévő anyag kémiai anyagmennyiségét (n) jelenti (A Nemzetközi Mértékegységrendszer (SI) is a molaritás használatát javasolja).

Pontosan ismert koncentrációjú mérőoldatokat csak kellően nagy tisztaságú, pontosan ismert összetételű, levegőn stabilis alapanyag számított mennyiségének analitikai pontossággal történő bemérésével nyerhetünk (ezen feltételeknek megfelel pl. a csapadékos titrálások mérőoldatának alapanyaga, az ezüst-nitrát). Amennyiben az előzőleg ismertetett feltételek maradéktalanul nem teljesülnek (pl. sósav, nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, nátrium-tioszulfát mérőoldatoknál), akkor közelítő pontosságú beméréssel készítünk mérőoldatot, majd annak pontos koncentrációját utólag állapítjuk meg. A pontos koncentráció

utólagos meghatározásához használatos standard anyaggal szemben fennálló követelmények a következők:

- ✓ A meghatározandó mérőoldattal egyértelmű, gyors reakcióba lépjen.
- ✓ Könnyen tisztítható, ismert és időben állandó összetételű, nem higroszkópos, a levegő oxigénje által nem oxidálódó, szén-dioxidra sem érzékeny, a tömegmérés hibáját csökkentendő lehetőleg minél nagyobb egyenérték-tömegű és az alkalmazott oldószerben jól oldódó legyen.

Titrimetriás meghatározásokhoz szükséges alapismeretek

1. Az eljárás során általánosan alkalmazott térfogatmérő eszközök (különféle pipetták, mérőlombikok, buretták) alkalmazásának, tisztításának, kalibrálásának ismerete.

2. A tömegmérés (analitikai- és táramérleg) alkalmazásának, a különféle mérési technikáknak (pl. közvetlen bemérés, visszamérési technika) ismerete.

3. Egy titrálandó mintához szükséges anyagmennyiség kiszámítása: e kérdés kapcsán fontos szempont, hogy a titrálás végpontjáig szükséges mérőoldat térfogata ne legyen sem túl kevés (pl. 1 – 2 cm³), sem szükségtelenül (anyagpazarlóan, és főleg a buretta egy mérés során történő újratöltését igénylően) sok. Az általános laboratóriumi gyakorlatban ideálisnak tartott a buretta 50 %-ának a kihasználása (egy 20 cm³ térfogatú buretta esetében ez 8 – 12 cm³-nyi mérőoldat fogyást jelent).

Oxidációs és redukciós reakciókon alapuló meghatározások

A redoxireakció(ko)n alapuló titrálásokat két csoportba oszthatjuk:

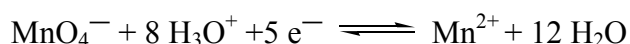
Oxidimetria: a mérőoldat hatóanyaga oxidálószer a meghatározandó komponensnek. Ezen belül a mérőoldat hatóanyaga alapján történhet a csoportosítás: pl. permanganometria, kromatometria, bromatometria, cerimetria...

Reduktometria: a mérőoldat hatóanyaga oxidálódik a meghatározás során (pl. aszcorbinometria, titanometria...).

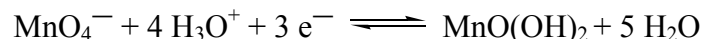
Mindkét csoportba tartozó meghatározásra is több példa ismert a jodometriában, mivel a jódot redukáló, valamint a jodidot oxidáló anyagok mérése egyaránt történhet egy meghatározásban. Így tehát a jodometria – reakciópartnertől függően – az oxidimetria, illetve a reduktometria csoportjába is sorolható.

Permanganatometriás titrálások

A kálium-permanganát erősen savas közegben erélyes oxidálószer, ami az alábbi reakcióval fejezhető ki:



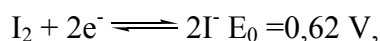
Mérsékeltén savas vagy semleges pH közelében $\text{MnO}(\text{OH})_2$ keletkezik az alábbi reakciónak megfelelően ezért a titrálás során kellően nagy savfeleslegről kell gondoskodni:



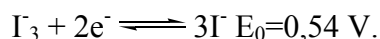
Az oldat savanyítására leggyakrabban tömény salétromsavat használunk, a sósav használata kifejezetten tilos, mert a kálium-permanganát ionok a klorid ionokat klórrá oxidálják, ($\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ V}$) (laboratóriumban pl. így lehet Cl_2 gázt előállítani) ami erősen mérgező gáz.

Jodometria

A jodometriás meghatározások elterjedésének alapját a jód-jodid rendszer előnyös standard potenciálja képezi:

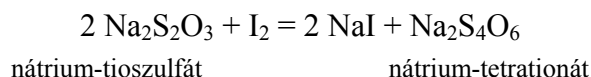


illetőleg KI jelenlétében:



Azok a redoxirendszerek, amelyeknek standardpotenciálja $+0,54 \text{ V}$ -nál kisebb – mint redukálószer - jódoldattal mérhetők. Az ennél nagyobb standardpotenciálú rendszerek oxidálószerként határozhatók meg a kálium jodidból szabaddá váló ekvivalens jód reduktometriás mérése útján.

A jodometriás meghatározás alapegyenlete:



A redukálószer meghatározása jód mérőoldattal közvetlenül vagy alkalmas - legtöbbször kálium-hidrogénjodát - segédmérőoldat közbeiktatásával, a jódfelesleg visszamérése útján történhet.

Az oxidálószer hatására a kálium jodidból kiváló ekvivalens jódot a tetratiószulfát redoxirendszerrel mérjük.

A jodometriás mérések végpontjában tehát mindig a jód eltűnését vagy megjelenését kell jelezni, erre a célra a keményítőoldat alkalmas, amely a jóddal megfelelő pH és jodidionkoncentráció mellett, kis hőmérsékleten, élénk kék színű jódkeményítő (komplexet) képez.

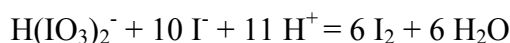
A jodometria mérőadatainak készítése és ellenőrzése

Mérőoldatként nátrium-tioszulfát-oldatot, segédmérőoldatként kálium-hidrogén-jodát oldatot alkalmazunk. Ez utóbbiak jó alapanyagok, analitikai beméréssel pontos koncentrációjú oldatok készíthetők.

A nátrium-tioszulfát mérőoldat alapanyaga a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sztöchiometriás képletének megfelel ugyan, de állás közben az oldat koncentrációja kezdetben nő, később csökken. A változást a vízben oldott szén-dioxid és a levegő oxigénjének oxidáló hatásával magyarázzák.

A tioszulfát bomlásakor keletkező szulfition a levegő oxigénje hatására szulfát-ionná oxidálódik, aminek következménye a mérőoldat koncentrációjának csökkenése. A tioszulfátoldat koncentrációjának csökkenésében a tiobaktériumok is szerepet játszanak, ennek kiküszöbölésére Winkler 1 % izobutil-alkohol alkalmazását javasolta.

A nátrium-tioszulfát koncentrációjának ellenőrzésére leggyakrabban kálium-hidrogén jodát-oldatot használunk. A meghatározás alapjául szolgáló egyenlet:



Indikátorként szalicilsavval lebontott és egyben tartósított 1 %-os burgonyakeményítő-oldat vált be jól (Megjegyzés, ha a reakció elején nagy mennyiségű I_2 képződik az indikátoroldatot csak az ekvivalencia pont környékén szabad a reakcióelegyhez adni, mert nem visszafordítható színváltozással lejátszódó reakciók (komplexek) képződhetnek).

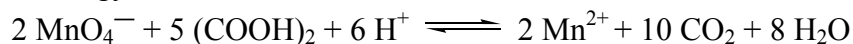
4. gyakorlaton elvégzendő konkrét feladatok

5.1. $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ KMnO}_4$ mérőoldat készítése

A titráláshoz használandó mérőoldatot a hallgatók készen kapják (kb. $100 \text{ cm}^3/\text{fő}$), melynek a pontos koncentrációját $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ -ra határozzuk meg.

5.2. A készített KMnO_4 mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ -ra

A meghatározás ionegyenlete:



A meghatározáshoz $0,05 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ törzsoldatot kell készíteni, aminek a segítségével **a bemutató során** közösen határozzuk majd meg a KMnO_4 oldat pontos koncentrációját.

Recept: A $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit (kétjelű hasas pipetta segítségével) 100 cm^3 -es titráólombikba mérjük, és a minták térfogatát desztillált vízzel $20 - 30 \text{ cm}^3$ -re állítjuk. 10 cm^3 $10 \text{ (m/m) \%}$ -os H_2SO_4 oldatot adunk az egyes mintákhoz (Megjegyzés: ha a titráólombik térfogata kisebb (50 cm^3), a desztillált víz hozzáadása elhagyható). A reakcióelegybe kevés (spatula hegynyi, kb. $0,025 - 0,05 \text{ g}$)

MnSO₄-ot szórunk, majd 60 – 80 °C-ra melegítjük az oldatot, Bunsen égő segítségével (*de nem forraljuk*). Az oldatot melegen KMnO₄ mérőoldattal halvány rózsaszínig titráljuk. Az időben elhúzódó titrálásnál a mintát a titrálás vége felé szükség esetén ismét felmelegítjük.

5.3. Ismeretlen vízminta Na₂(COO)₂ tartalmának meghatározása

Recept: A kiadott ismeretlent maradék nélkül 100,00 cm³-es mérőlombikba mossuk és jelig töltjük. Az ismeretlen 10,00 – 10,00 cm³-es részleteit desztillált vízzel 20 – 30 cm³-re hígítjuk, majd 10 – 10 cm³ 10 (m/m) %-os H₂SO₄ oldatot adunk az egyes mintákhoz (*Megjegyzés: ha a titrálólombik térfogata kisebb (pl. 50 cm³), kisebb térfogatú desztillált vizet kell a mintához adni*). A reakcióelegybe kevés (spatulahegynyi, kb. 0,025 – 0,05 g) MnSO₄-ot szórunk, majd 60 – 80 °C-ra melegítjük az oldatot Bunsen égő segítségével (*de nem forraljuk*). Az oldatot melegen KMnO₄ mérőoldattal halvány rózsaszínig titráljuk. Az időben elhúzódó titrálásnál a mintát a titrálás vége felé szükség esetén ismét felmelegítjük.

Beadandó: az ismeretlen minta Na₂(COO)₂ tartalma mg-ban (KMnO₄ molekulatömege: 158,04 g/mol; a Na₂(COO)₂ molekulatömege: 134,00 g/mol).

Hibahatárok: 0 – 1 % → „5”

1 – 2 % → „4”

2 – 3 % → „3”

3 – 5 % → „2”

> 5 % → „1”

Forrás: Schulek-Szabó, 184. o.

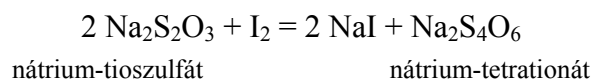
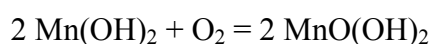
5.4 Vizek oxigénfogyasztásának meghatározása (olvasmány)

A természetes és ipari vizek organikus anyagszennyezésük miatt oxigént, azaz oxidálószeret fogyasztanak. Az oxidációs folyamat nem pillanatszerű, ezért a vizsgálandó víz mért mennyiségét 0,02 mol/dm³ lúgos KMnO₄ mérőoldat pontosan lemért mennyiségével meghatározott ideig forraljuk, majd ismert mennyiségű kénsavas 0,05 mol/dm³ oxálsav hozzáadása után az utóbbi feleslegét ugyancsak 0,02 mol/dm³ permanganátoldattal mérjük. A fogyott 0,02 mol/dm³ permanganátoldat mennyiségét O₂ mg-ban kifejezve adjuk meg, 1 liter vízre átszámítva.

Az eljárás leírása: A szükség szerint megszürt vizsgálandó víz 100 cm³-ét 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikban 10,00 cm³ 0,02 mol/dm³ 2%-os nátrium-hidroxidot tartalmazó permanganát mérőoldattal elegyítjük. A reakcióelegyet felforraljuk, és a forrás kezdetétől számított 10 percen át enyhe forrásban tartjuk. Ezután az oldathoz 10,00 cm³ kénsavas 0,05 mol/dm³ oxálsavat adunk, amely úgy készült, hogy 100 cm³ 0,5 mol/dm³ oxálsavat 1:2 arányban hígított kénsavval 1000 cm³-re töltöttünk. Az oxálsav feleslegét a 0,02 mol/dm³ permanganátoldattal még melegen titráljuk.

5.5 Vizek oxigéntartalmának meghatározása Winkler szerint (olvasmány)

A meghatározás alapelve, hogy a lúgos közegben leválasztott mangán(II)-hidroxid a közeg oxigénjét nagyobb oxidációsszámú mangán-hidroxovegyületek képződése közben pillanatszerűen megkötí. A reakcióközeg átsavanyítása után a nagyobb oxidációsszámú mangán a jodidionokat ekvivalens mennyiségben színjóddá oxidálja, miközben mangán(II)ionná redukálódik. A kivált és vízben oldott oxigénnel egyenértékű jódtioszulfátoldattal mérhető (miközben ez utóbbi nátrium-tetracionát képződése mellett, az elemi jódot jodiddá redukálja). A lezajló reakciókat, a mechanizmusok részletesebb ismertetése nélkül az alábbi egyenletekkel jellemezhetjük:



Az eljárás kritériumai a helyes mintavétel, ezt követően (víz alatt megtöltött és ledugaszolt lombik) pedig olyan kísérleti feltételek biztosítása, hogy a vizsgálandó vízhez a hozzá elegyítendő kémszerekkel (MnCl_2 , KI, NaOH, végül HCl) a levegő oxigénjéből nyomnyi mennyiség se kerülhessen. A levegő oxigénje már nem zavar, mikor a reakcióelegyet átsavanyítottuk. A levegő zavaró hatását úgy küszöböljük ki, hogy kémszereink tömény oldatok, melyek oldott oxigént gyakorlatilag nem tartalmaznak.

Az eljárás leírása: A vízmintát csiszolatos jódszámlombikban vesszük, légmentesen megtöltve azt a vízmintával. Az üveg dugóját óvatosan kiemelve 1 cm³-es kétjelű pipettából 1,00 cm³ ~30 (m/m)%-os MnCl_2 oldatot juttatunk a vízmintába oly módon, hogy a pipetta vége a lombik aljához érjen. A kifolyt nagy sűrűségű oldat az üveg alján helyezkedik el. Másik, ugyancsak 1 cm³-es kétjelű pipettából hasonló módon 1,00 cm³ KI-os tömény NaOH oldatot jutattunk a vízminta aljára. Az üveget szárazra törölt dugóval óvatosan buborékmentesen lezárjuk. Ekkor 2 cm³ vizet a mintából természetesen kiszorítunk, amit azonban számításba tudunk venni. Az üveget párszor megforgatjuk, hogy a levált mangán(II)-hidroxid a folyadékkal intenzíven érintkezzék. A csapadékos oldatot negyedóránig ülepítjük, majd az üveg dugóját óvatosan eltávolítva pipettával 5 – 10 cm³ koncentrált HCl-oldatot rétegezzük a folyadék aljára. Ilyenkor ismét víz szorul ki a lombikból, amit nem kell számításba vennünk, hiszen a kiszorított víz már oxigénmentes volt. A lombikot a dugóval buborékmentesen gyorsan lezárva, a mintát sötét helyen tároljuk a jódkiválásra néhány perccel várva. Ezt követően a jódtartalmú reakcióelegyet 300 – 500 cm³-es lombikba töltve haladéktalanul megtitráljuk a nátrium-tioszulfát mérőoldattal. Végpontjelzésre 1 (m/m)%-os

keményítőoldatot használunk és sötétkék szín eltűnéséig titráljuk a mintát (*Megjegyzés a keményítő oldatot a titrálás végpontja előtt, szemlátomást halványsárga színű oldathoz célszerű adni, mert a nagy I_2 jelenlétében irreverzibilis folyamatok játszódhatnak le a reakcióelegyben és a végpontjelzése elnyúlhat*).

Forrás: Pataki-Zapp: Analitikai kémiai praktikum 267. o.