



A M. K. FÖLDTANI INTÉZET GYAKORLATI FÜZETEI.

A KOVASAV ÉS AZ ALUMINIUM
ACIDIMETRIÁS TITRÁLÁSA,
EZZEL KAPCSOLATBAN
AZ ACIDIMETRIÁS TITRÁLÁSOK
ELMÉLETÉNEK KIBŐVÍTÉSE.

IRTA:

KUHN ISTVÁN.

*A magyar királyi földművelésügyi miniszter fennhatósága alatt álló
m. kir. Földtani Intézet kiadása.*

BUDAPEST.

M. KIR. FÖLDTANI INTÉZET HÁZINYOMDÁJA

1928.



A M. K. FÖLDTANI INTÉZET GYAKORLATI FÜZETEI.

A KOVASAV ÉS AZ ALUMINIUM
ACIDIMETRIÁS TITRÁLÁSA,
EZZEL KAPCSOLATBAN
AZ ACIDIMETRIÁS TITRÁLÁSOK
ELMÉLETÉNEK KIBŐVÍTÉSE.

IRTA:
KUNH ISTVÁN.

*A magyar királyi földmívelésügyi miniszter fennhatósága alatt álló
m. kir. Földtani Intézet kiadása.*

BUDAPEST.
M. KIR. FÖLDTANI INTÉZET HÁZINYOMDÁJA
1928.

A kovasav titrálása.

Ismeretes, hogy a kovasav¹ acidimetriásan² közvetlenül nem határozható meg, túlságosan csekély disszociációja folytán. Az irodalomban nyomait sem találjuk annak, hogy a kovasavat acidimetriás úton mérhetővé próbálták volna tenni. Mégis feladattal való rokonsága révén meg kell emlékezni a szilikofluorsav acidimetriás mérésére szolgáló módszerekről.³ Ezek a módszerek mind megegyeznek abban, hogy észreveszik és fölhasználják azt a tényt, hogy a szilikofluorsav egy molekulája hol 2, hol 6 molekula lúggal neutralizálható. A szerzők a jelenségnek homályos magyarázatát is adják a szilikofluorsav hidrolites bomlásával. De mind megegyeznek abban is, hogy a reakció pontos viselkedését nem ismerik s csupán próbálgatásszerű változtatásokkal akarják a reakcióra épített módszereik hibáit javíttatni, inkább kevesebb, mint több sikerrel. CLASSEN⁴ még 1912-ben ezt írja: „Aus allen Publikationen über die Frage geht hervor, daß bezüglich der Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure und ihrer Verbindungen noch Unklarheit herrscht und daß diese ganze Frage von neuem wissenschaftlich bearbeitet werden muß.“ A kérdés azóta lényegileg semmitsem haladt előre.

Kísérleteink alapján mi már tudhatjuk, hogy a kovasav és a fluoridek reakciója, valamint a keletkezett szilikofluoridek elbomlása reverzibilisen egy bizonyos fix reakciószámhoz, illetőleg egy szűk pH -teriméhez van kötve, amelyet még egyéb körülmények is szabályszerűen befolyásolnak. Az idézett szerzők ezeket a körülményeket nem ismerték elég szabatosan s ezért nem is találhatták meg a titrálásokhoz a megfelelő körülményeket és indikátort.

¹ „Kovasav“ alatt a H_4SiO_4 és H_2SiO_3 alakú hidrátokat és a SiO_2 anhidridet egyaránt fogom érteni.

² Az acidimetriát és alkalimetriát — minthogy lényegileg azonosak — egyszerűség kedvéért és együttesen az előbbi kifejezéssel fogom emlegetni.

³ Főbbek: KATZ; Chem. Ztg. 28 (1904.) 356. és 387.; ZELLNER; Monatshefte f. Chem. 18 (1897.) 749.; SCHUCHT; Zftt. f. angew. Ch. 19 (1906.) 186.; SAHLBAUM UND HINRICHSSEN: Berichte, 39 (1907.) 2609.; SCHUCHT u. MÖLLER: Berichte, 39 (1907.) 3693.; HÖNIG; Chem. Ztg. (1907.) 1207.;

⁴ Theorie d. Massanalyse (1912.) 241.

Tudvalevően savanyú oldatban a fluoridek a kovasavat (akár hidrát, akár anhidrid alakjában) szilikofluoriddá oldják. A reakció praktice végeredményben így fogható fel:



A reakció, mint ismeretes, reverzibilis, a lúgos oldal felé a szilikofluorid fokozatosan elbomlik.

Egy Mol kovasav-anhidriddel együtt 4 Mol sav is eltűnik semleges sók keletkezése közben. Úgy látszik tehát, hogy a reakció a kovasav-hidráttal a maga egészében (mintha H_4SiO_4 volna), vagyis a nemdiszociáló felfogott kovasavat használja fel. A reakcióegyenlet tehát így is felfogható: $\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{KF} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{KOH} \dots 2.)$

Vagyis a nemdiszociáló (praktice neutrális) kovasav reagál a neutrális káliumfluoriddal, semleges káliumszilikofluorid és lúg keletkezése közben. Az utóbbi neutralizálásával mérjük a reagáltatott kovasavat. A keletkezett káliumszilikofluorid (vagy akár más alkálisó) többé-kevésbé jól oldódik.

Amint említettem, az 1.) [ill. a 2.)] egyenletben vázolt reakció reverzibilis és lefolyása egy szűk pH -területhez van kötve. Hogy a reakció lefolyását jobban megismerjem és ezáltal a szükséges legmegfelelőbb indikátorokat kiválaszthassam, empirikusan felvettem a reakció titrálási görbéjét, még pedig először a szilikofluorid keletkezésének, azután elbomlásának titrálási görbéjét. Előzőleg egyes indikátorokkal megállapítottam, hogy a terüle kb. $\text{pH}=4-8$ között fekszik, ami azt jelenti, hogy $\text{pH}=4.0$ alatt az 1.) egyenlet jobb oldalán, $\text{pH}=8.0$ fölött a baloldalon fölirt anyagok existálnak túlnyomóan. Bár a reakció minket érdeklő része ily módon $\text{pH}=8.0$ alatt folyik le, hosszú próbálkozások után mégis mellőztem a kínhidron-elektrodát,¹ általában az elektrometriát. Főképpen, mivel a titrálási pontok megállapításánál általuk szükségtelenül sokszorosán túloztam volna, másrészt kiderült, hogy lúgos irányban titrálva a szilikofluorid bomlása elég lassú ahhoz, hogy a pillanatnyi lúgfölöslegeket a reakció nem emésztvén föl elég gyorsan, a kínhidron apránként elbomolják és így az egész mérés illuzóriussá válik. Az is föltűnt, hogy kínhidron jelenlétében, — talán a kínhidron saját reakciósebessége révén — a szilikofluorid bomlási reakciója még lassabban látszott lefolyni, ami igen kényelmetlen volt s magának a kínhidronnak elbomlását is lényegesen fokozta.

Ennélfogva a görbéket koloriméteresen, a dr. SCHERF és általam ösz-

¹ Lúgos irányban kb. $\text{pH}=8.0$ -ig használható a kínhidron-elektrod.

szeállított „Neokomplex“ indikátorral¹ vettem fel. A mérendő pH -terimének minden egész és fél pH -egységére elkészítettem a megfelelő pufferoldatot. Ezeket kis kémcsövekbe téve és a „Neokomplex“ indikátorral megfestve színskálául használtam fel a titrálandó oldat színének, ill. pH -jának megítélésére. A $tized\text{-}pH$ -egységeket hozzávetőlegesen megbecsültem. A koloriméteres módszer már csak azért is, mivel a gyakorlati titrálásnál is színindikálást akartam használni, teljesen megfelelőnek bizonyult.

Mérőfolyadékul $\frac{1}{10}$ HCl-at és KUSTER² szerint fémnátriumból készült karbonátmentes $\frac{1}{10}$ NaOH-ot használtam.³ A tapasztalatok szorítottak rá, hogy nagyobb folyadéktérfogatok elkerülésére $\frac{1}{10}$ helyett $\frac{1}{100}$ oldatot használjak. A bemérések pontosságát növelendő, hiteles teljipipettákkal, illetve igen szűk, kalibrált bürettákkal dolgoztam.

A méréseket 200 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikban végeztem. A lombik nyaka alatt fenéig érő gázvezető cső volt beforrasztva, amelyen tömény káliumgőgön és vizen átbuborékoltatott szénsavmentes levegőt fujtathattam titrálás közben is a lombikba. Ezzel történt az oldatok szénsavtalanítása (l. 6. oldalt), illetőleg az állandóan szénsavmentes légtér fenntartása, ami a neutrális pontnál és annál följebb dolgozó indikátorok miatt kellett. Később a lombikot belülről paraffinnal vontam be, hogy az üvegből a fluoridok által kioldott kovasav és aluminium hibát ne okozhasson. Az indikátorok színváltozásait az utóbbi esetben a lombikba a nyakánál belenézve lehetett a legjobban megállapítani.

Elsősorban a használt alapanyagok (kovasav, káliumfluorid) titrálási görbáját vettem fel. A szénsavától megfosztott kovasav-törzssoldat (l. a 6. old.) $pH=8.0$ -tól lefelé praktice nempuffer, ezen a terimén bárhol élesen állítható be (l. 18. o.: SiO_2 -görbe). A káliumfluorid a neutrális pontnál még praktice nempuffer, a savanyú terimén mindinkább erős puffer (K_2F_2 -görbe). A savanyú káliumfluorid (KHF_2) méréseink céljaira alkalmatlan, ezért használat előtt győződjünk meg arról, hogy tényleg semleges fluoriddal van-e dolgunk.

¹ Ez oly összetett indikátor, amely $pH=4.0-10.0$ mentén színét a vöröstől a spektrum színein át a liláig változtatja. (Ismeretése nyomás alatt: Comptes Rendus, Nemzetközi talajkongresszus, Washington, 1926. — S. KÜHN und dr. E. SCHERF: „Über zwei neue Indikatorengemische, . . . und über die Feldmethoden zur kolorimetrischen Bestimmung des pH von Böden.“)

² Zlft. f. anorg. Chem. XIII. (1897.) 134.

³ Hosszas kísérletek tanúsága szerint a báriummal szénsavtalanított lúg, — valószínűleg a változó összetételben kicsapódó sok báriumfluorid révén — kb. $\pm 0.1 \frac{1}{100}\text{ cm}^3$ ingadozást okoz a mérési eredményekben, ami a mérések tényleges hibáját aránytalanul növelné.

Kevés fluoridot vízben feloldva és brómtímolkékkal megfestve, az indikátornak zöldeskék színt kell felvennie. A desztillált vízben oldott neutr. káliumfluorid reakciója kb. semleges.

A kovasav + fluorid reakció titrálási görbéjéhez 10 cm^3 törzsoldatot (l. a 8. oldalon) lehető kis térfogatban megsavanyítottam és levegő átbuborékolatásával szénsavától megfosztottam, utána meglúgosítottam, elegendő (3–5 g) káliumfluoridot tettem hozzá és lúgosból savanyúba végigtitáltam. A kovasav + fluorid A./-görbénél a kezdő térfogat 21.5 cm^3 volt. A titrálás irányát nyíl szárnyak jelzik. Minthogy a titrálási görbének a p_H -skálán való elhelyezkedése jelen esetben függ a térfogattól (l. később), titrálás közben pedig a térfogat állandóan nőtt, a görbéket tulajdonképpen állandó térfogatra kellene redukálni, hogy szabatos értékeket mutassanak. Azonban a praktikus titrálásoknál a görbék fölveteléséhez hasonlóan fog változni a térfogat, ezért az ábrabeli görbék a mi céljainknak jobban megfelelnek.

Jól kivethető, hogy a kovasav + fluorid-görbe a fogyott savat tekintve sokkal jobban elhúzódik, mint akár a tiszta kovasav, akár a tiszta fluorid görbéje. Ha a két utóbbi között nem történné semmiféle reakció, együttes jelenlétükben a titrálási görbének a két külön görbe egyszerű addíciójának kellene lennie, a jelen esetben igen közel a tiszta fluorid-görbének. Az együttes görbe enormis elhúzódása lúgtermelő (savemésztő) reakcióra mutat az 1., ill. 2.) egyenlet értelmében. A görbe fölvetelésénél szerepelt viszonyok között a reakció kb. $p_H = 7.5$ -nél kezdődik, a java $p_H = 7.0$ körül zajlik le és $p_H = 6.5$ -nél már kb. be is van fejezve. A görbe további része megegyezik a fölöslegben maradt fluorid görbéjével.

A reakció megindulását azon is észrevehetjük, hogy a reakciós elegy nem veszi fel rögtön a görbebeli értékeket, hanem a sav becsöppentésekor lényegesen savanyúbb értékre szalad le s csupán a savemésztő reakció előrehaladása mértékében állapodik meg lassanként az egyensúlynak megfelelő értéken.¹ Ezeket a kiugrásokat az ábrán pontozott vonallal jelöltem.

A szilikofluorid elbomlásának görbéje a kovasav + fluorid B./-görbe. Az első (A./-)görbe fölvetelésénél megsavanyított elegyet $n/1$ NaOH-dal titráltam. A görbe egyideig a fölös K_2F_2 görbéje mentén halad, kb. $p_H = 6.8$ -nál azonban attól elválik és a lúgemésztő bomlási reakció folytán vízszintes-

¹ Ezért nem fedi egymást teljesen a savanyú és lúgos irányból készült görbe (eltérve az eltérő térfogattól). Kétségtelennek látszik, hogy ha kellő ideig várnánk minden sav-, ill. lúgagólas után és pontosan azonos térfogatokban dolgoznánk, a két titrálási görbe egybeesne. Mivel azonban egyik feltétel sem áll fenn, a két görbe eltér egymástól. Komplexképződésnél ez az eltérés aránylag csak a reakció elején és végén jelentékeny.

hez hajló irányt vesz fel¹. A reakció zöme $p_H = 7.3$ -nél látszik lefolyni. Ekkor a munkatérfogat 27.0 cm^3 volt. A térfogatnak és a reakciós p_H -nak összefüggését vizsgálándó, az elegyet — egyébként változatlanul hagyva — titrálás közben kiforralt desztillált vízzel ötszörösére, 135 cm^3 -re hígítottam fel.

A reakció most kb. $p_H = 6.0$ -nál állapotodik meg és a görbe törése (hígítás) után az ábrabeli módon megy tovább. Egyébként azonos körülmények között tehát a reakció nagyobb térfogatban alacsonyabb p_H -nál folyik le.

A térfogattal való hasonló összefüggésre jutottam akkor is, ha a savanyú irányba titráláskor változtattam a munkatérfogatot.

A reakciós p_H a $15-40^\circ \text{C}$ közben a hőmérséklettel gyakorlatilag nem változóan tekinthető. (A hőfok emelkedésével kevéssé a savanyú irányba tolódik).

A fentiek alapján módszert dolgozhattam ki a kovasav acidimetriás meghatározására.

A titrálás alappontjául (az elsőnek beállítandó titrálási pontul) a kovasav + fluorid-reakció lúgos oldatát választottam. Erre főképpen két okom volt. Egyrészt, mivel lúgusból savanyúba titrálva a reakció hamarabb folyik le, minthogy a szilikofluorid képződése kevésbé olyan lassú, mint a már meglevő komplex elbomlása; másrészt összes közönségesen használt fluoridkészítményeink szilikofluoridot is tartalmaznak, amit hozzámérnénk a mérendő kovasavhoz, ha a titrálást a szilikofluoridok elbomlásával fejeznők be.

Indikátorul legjobbnak látszott a brómtímolkék. Átütési teriméje $p_H = 6.0-7.6$ között van. Savanyú oldalon sárga, közepén zöld, lúgosan kék. Színei ragyogóan élénkek, szóval kitűnő indikátor. A görbék szerint kb. a legmegfelelőbb helyen üt át: lúgusból titrálva a reakció kezdete, savanyúból visszamérve a bomlás kezdőpontja átcsapási teriméjébe esik.

Maga a módszer végleges alakja a következő lett:

A mérendő kovasav-oldatot a $p_H = 7.0$ körül pufferező anyagoktól megszabadítjuk. Ezen pufferanyagok között leggyakoribb a szénsav, amit célszerűen levegővel hajthatunk ki (5. ill. 6. oldal). Ekkor a titrálendő oldatnak 30 cm^3 -nél nagyobb térfogatúnak nem szabad lennie, mert különben túl nagy végtérfogatok adódnak, ami a titrálást lehetetlenné teszi (l. 10. oldalt). A már leírt, paraffinozott titráló lombikban (5. oldal) a mérendő oldatot brómtímolkékkal megfestjük és addig csöppentünk hozzá savat vagy lúgot (most

¹ Ugyanakkor a most már természetesen lúgos irányba eső kiugrások is megkezdődnek (vonalkázottan jelölve). Ezek még sokkal nagyobbak és tovább tartanak, mint az előző savanyú irányú kiugrások, ami azt jelenti, hogy az elbomlás a keletkezésnél jóval lassabban megy.

még mérés nélkül), amíg az oldatot kékes-zöldre élesen beállítottuk. Ez a brómtímolkékre nézve kb. $pH=7.0$, vagyis éppen semleges reakciót jelent. Most kb. 3–4 g neutrális káliumfluoridot adunk hozzá.¹ Az indikátor ekkor megkékül, jelezve a káliumszilikofluorid képződésének megindulását. Ha sok fölös fluoridtól nem kékül meg az oldat, akkor nincs, vagy csak nyomokban lehet kovasav jelen.² Most pipettával 5–10 cm³ megfítrált, fölös $n/1$ sósavat csurgatunk a lombikba, majd csaknem rögtön utána, már kb. $1/2$ perc múlva ismét fiterű $n/1$ lúggal visszamérjük a sav fölöslegét. A titrálás végéhez akkor értünk el, amikor a becsöppentett egész vagy tört-csepp lúgtól a reakciós elegy legalább 3–5 mp-re kékre, majd még hosszabb időre az alappontul beállított kékeszöldre színeződik. A végreakciónak legfeljebb 40 cm³ végtérfo-gatban ily módon élesnek kell lennie, különben valami hibát követtünk el (l. később a 10. oldalon).

A visszamérés előtt a használt lemerít sósavnak mindenesetre fölöslegben kell lennie, különben a kovasav csak részben alakul szilikofluoriddá, egy része a mérésből kimarad. Amennyiben a hozzácsurgatott sósavból nem maradna semmi fölöslegben, ez könnyen felismerhető, ha az elegybe igen kevés metiloránszot teszünk: a fölös sósav ezt tartósan pirosra színezi, míg elégtelen sósavmennyiség esetén a reakció visszacsúszik a lúgos oldal felé, vagyis a metiloránsz nem, vagy csak átmenetileg piros. Természetesen a metiloránsz piros színe a jelenlévő sok brómtímolkék sárga színével együtt csupán narancsvöröset mutat.

A fölös sósav mennyisége nem játszik szerepet, úgyszintén $1/2$ percen túl a reakció ideje sem. A visszamérés pontosságát fokozzuk, ha nem túlsok, kb. 20–30% fölös sósavat alkalmazunk.

Az éppen leírt módszerrel kovasav-anhidridből készült törzsoldat kovasav-tartalmát határoztam meg.

A MERCK-féle «pro analysi» kovasav-anhidrid víztartalmát izzítással, kovasav-tartalmát pedig a kovasavnak fluorhidrogénnel és kénsavval való elűzése útján meghatározva, a vizsgált készítmény szennyezéseit elhanyagolhatóaknak találtam. Káliumkarbonátos feltárás útján cm³-enkint kb. 5 mg izzított

¹ Tapasztalataink szerint ammoniumfluorid is egészen jól megfelel, bár nagyobb elővigyázattal kell dolgozni, minthogy $pH=7.0$ körül az ammonia már kevéssé pufferez. Az ammoniumfluoriddal végzett titrálás kitűnő példa arra, hogy bár úgyszólván csakis a $pH=7.0$ pont nempufferezett, a titrálás mégis jól elvégezhető. Nátriumfluorid kevésbé jó, mert rosszabbul oldódik.

² Ezen reakció alapján a kovasav kimutatására kvalitatív reakció is kidolgozható, amint hogy az alumíniumot analog reakció alapján rendkívül érzékenyen sikerült kimutatnom (l. a 17. oldalon).





kovasavat tartalmazó törzsoldatot készítettem. Az így készült törzsoldatból az egyes meghatározásokra 20, 10, 5, ill. 2.5 cm^3 -es részleteket mértem le. Ezen törzsoldat-részletek izzított kovasav-tartalma :

Törzsoldat :	20 cm^3	10 cm^3	5 cm^3	2.5 cm^3
SiO_2 mg :	99.6 mg	49.8 mg	24.90 mg	12.45 mg

A legnagyobb mért kovasav-mennyiség tehát kb. 10 cg volt. Az egyes mérésekre fogyott sósav-mennyiség ml cm^3 -ekre átszámítva a következő volt :

Törzsoldat :	20 cm^3	10 cm^3	5 cm^3	2.5 cm^3 *
Fogyott sósav ml cm^3 -ekben:	6.57	3.28	1.66	0.82
	6.55	3.31	1.65	0.82
	6.56	3.32	1.64	0.83
	6.56	3.30	1.66	0.83
	6.58	3.29	1.64	0.83
	6.59	3.29	1.65	0.82
Középérték :	6.57	3.30	1.65	0.825

Ezeket az adatokat SiO_2 mg-okra átszámítva :

lemért	talált	lemért	talált	lemért	talált	lemért	talált *
99.6	99.3	49.8	49.50	24.90	30.05	12.45	12.38
	99.0		49.95		24.90		12.38
	99.1		50.10		24.75		12.53
	99.1		49.80		30.05		12.53
	99.4		49.65		24.75		12.53
	99.6		49.65		24.90		12.38
99.6	99.3	49.8	49.78	24.90	24.90	12.45	12.45
 0.3 mg		 — mg		 — mg		 — mg	
Legnagyobb abszolút hiba :							
~ 0.6 mg		~ 0.3 mg		~ 0.15 mg		~ 0.07 mg	
Legnagyobb relatív hiba :							
~ 0.5%		~ 0.5%		~ 0.5%		~ 0.5%	

A táblázatok utolsó, *gal jelzett oszlopa $n/2$ NaOH-dal készült, hogy a leolvasás pontossága, — a fogyott csekély mennyiségű fiteroldatra való tekintettel — megfelelő legyen. Az itt jelzett számokat a $n/1$ cm^3 -re való átszámításnál és csakis annál 0.01 cm^3 -ekre kerekítettem le.

A bürretta leolvasási pontossága 0.01 cm^3 .

A táblázatban föltüntetett összes meghatározások ammonfluoriddal készültek.

Amint látható, a mérések pontossága elég jelentékeny, amiben a kovasav szerencsésen kicsi egyenértékűségének [$1/4 \text{ SiO}_2 = 15.10$] is része van.

Csupán a táblázat első oszlopában szereplő, kb. 10 cg-os kovasav-mennyiségeknél lehet korrekciót alkalmazni. Az erre az oszlopra megadott 0.50 -os relatív hiba a $+0.3$ mg-os korrekció tekintetbe vételével még a felére, kb. 0.30 -ra szorítható le.

Egy-egy méréssel legfeljebb 10 perc alatt el lehet készülni.

Mivel állandóan egyazon kovasav-törzsoldatból dolgoztam, ez lehetővé tette, hogy kisebb kovasav-mennyiségeknél kisebb legyen a munkatérfogat. Innen magyarázható az, hogy a relatív hiba mindig egyforma volt. Ha mindig egyforma kicsi térfogattal dolgoznánk, (pl. bepárologatás útján), az abszolút hiba leszorítható volna kb. ± 0.1 mg állandó értékre. Maga a komplexreakció kifogástalanul kvantitatív, a «lerántás»-stb. okozta hibák is elenyészőek lehetnek. A mérések hibái úgyszólván csakis a titrálási végpontok indikálási hibájából erednek.

Ha a munkatérfogat a végreakciónál 40 cm^3 -nél nagyobb, akkor lúgosba titrálva a bomlás már jóval $\text{pH} = 7.0$ alatt elkezdődik. Következésképpen indikátorunk csak akkor fogja tartósan fölvenni a $\text{pH} = 7.0$ -nek megfelelő szint, ha a jelenvolt szilikofluorid egy része már elbomlott. Ekkor eleinte csak pillanatokig tartó kéküléseket tapasztalunk, ami után a szín mindig visszasüllyed ugyanazon, mondjuk sárgászöldbe. A hibát erről vehetjük észre. Hasonló okokból hasonlóan viselkedik az indikátor akkor is, ha kevés a fluoridfölösleg.

Az elbomlási kezdőpontnak a térfogattól való erős függése révén állapítottam meg, hogy összes fluoridpreparátumaim kovasavat tartalmaznak. Ha valamelyik fluoridot jól megsavanyítottam [vagy KHF_2 -ot próbáltam ki], utána 150 — 200 cm^3 -re főlhígítottam és neutralizálni akartam brómtímolkékre, mindig tapasztaltam az ábrabeli B.) görbén pontozva jelzett kiugráskat. Ezeket a kiugrásokat csakis az eredeti készítményben jelen volt kovasav,

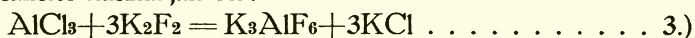
ill. szilikofluorid okozhatta, mert a készítmény egy másik részletét kis térfogatban teljesen simán lehetett semlegesíteni.

A titrálási görbék alapján megjósolható, hogy a legpontosabb, de az éppen leírtnál hosszadalmasabb kavasavtitrálás valószínűleg a most ismertetett eljárásnak éppen a fordítottja lenne: nem a szilikofluorid keletkezési, hanem elbomlási reakcióját használná fel.

Az aluminium titrálása.

Az aluminium acidimetriás titrálására már régóta ismerünk módszereket. A legrégebbi ezek közül BAYER¹. Az aluminiumot [Al-hidroxidot] nátronlúgban feloldja s az oldatot egyrészt tropeolinnal, másrészt lakmusszal megtitrálja. A két mérés közti differencia szolgál az aluminium mennyiségének mértékéül. Valójában tehát a nátriumaluminát elbomlásának kezdő- és végpontját határozza meg. Utána GATENBY², majd LESCOEUR³ metiloránszot, ill. fenolftaleint használ indikátorul, vagyis az aluminium-kation hidrolizisének kezdetét és végét indikálja. Az ő terminológiájuk szerint a «szabad savat» és az «aluminiumhoz» kötött savat mérik meg. Módszereiknek jókora hibahatáraiknak kellett lenniök, ha az egyes szerzők között vitás az, hogy a két indikátor átsapása között talált savmennyiség az aluminium mennyiségéből számított savmennyiséghez úgy aránylik-e, mint 2·5:3, avagy mint 3:3.

Egészen más úton halad TELLE⁴, SCOTT⁵, FISCHL⁶ és DROSSBACH⁷. Módszereik között csak árnyalati eltérések vannak. A következő egyenlettel vázolható reakciót használják fel:



A savanyú kémhatású aluminiumklorid helyett csupa semleges só, komplex káliumfluorid és káliumklorid keletkezik, vagyis a reakció folyamán mintegy sav tűnik el. Az eltűnt savat egyenlőnek vették fel az eredetileg az «aluminiumhoz kötött» savval. Ennek alapján módszereik lényege a következő: A kérdéses aluminiumsó «összes savtartalmát» fenolftalein-

¹ BAYER: Z. anal. Chem., **24** (1885.), 542.

² GATENBY: Chem. News, London, **55** (1887.), 278.

³ LESCOEUR: Jahresberichte über d. Fortschr. d. Chem., (1897.), 721.

⁴ TELLE: Bull. des Sciences Pharmacol., **16** (1910.), 656.

⁵ W. W. SCOTT: Journ. of Ind. and Engin. Chem., **7** (1915.), 1059.

⁶ S. FISCHL: Chem. Ztg., **46** (1922.), 504.

⁷ DROSSBACH: Zftf. f. anorg. u. allg. Chem., **166** (1927.), 225.

nel és valami erős lúggal megtitrálják. Egy másik részletben a «kötött savat» K_2F_2 -dal való reagáltatás útján előre leközümbösítik és a megmaradt «szabad savat» mérik meg. A számítás alapja a két mérés közötti differencia. DROSSBACH már a kínhidron-elekródot alkalmazza; színindikálásnál fenolftalein helyett brómfenolkéket használ.

Lényegileg GATENBY és LESCOEUR módszerével azonos SABALITSCHKA és REICHEL¹ eljárása, csupán metiloránsz és fenolftalein helyett alizarinszulfosavas nátriumot és antociánt használnak a mérendő oldat egy-egy részletének megtitrálására.

Ezeket a módszereket magam is próbáltam megjavítani, de természetesen az aluminiumsók titrálási görbéinek fölvétele alapján. Egy ilyen javítás mindjárt abban állott, hogy nem kellett két törzsoldat-részletet fölhasználni, minthogy az egyik indikátorra neutralizáltam az oldatot, utána hozzátettem a másik indikátort is és tovább titráltam. Így egy méréssel kaptam meg a keresett «kötött savat», vagyis az aluminium mennyiségét. A két indikátort úgy választottam meg, hogy az első a másodikat lehetőleg ne zavarja. Továbbá minden esetben Seignette-sóval lúgosan is oldatban tartottam az aluminiumot. Ilyen és egyéb javításokkal sikerült is a felsorolt szerzőkénél jobb abszolút és paralell értékeket kapnom. Ezeket a változtatásokat nem célok most közölni, minthogy nem küszöbölik ki a fenti módszereknek azt a hibáját, hogy csak nagyon korlátozott körülmények között lehet velük dolgozni. Ezen hiba leküzdése tekintetében éppen a részletesen ismertető eljárásom jelent lényeges haladást.

A már TELLE által felhasznált és a 3.) egyenletben vázolt reakciót használtam fel én is, de a viszonyokat mélyebben vizsgálva és lényegesen másképp alkalmazva. Úgy elektrometriásan, mint koloriméteresen felvéve a reakció titrálási görbéit², feltűnő hasonlatosság mutatkozott a kovasav + fluorid reakció megfelelő titrálási görbéivel³. A reakció itt is egy szűk pH -területhez van kötve, amely azonban most kb. $pH = 8.5-10.5$ között fe-

¹ SABALITSCHKA u. REICHEL: Arch. d. Pharm. 263 (1925.), 193.

² A görbe felvétele céljából az Al -oldathoz néhány g Seignette-sót tettem, erősen meglúgosítottam, 3-4 g semleges K_2F_2 -ot adtam hozzá és $pH=11$ -től letittráltam $pH=7$ -ig (és vissza), az összetartozó savköbcentimétereket és pH -értékeket feljegyezve. Az egészet szénsavmentes légtérben (5. old.), de nemparaffinozott lombikban végeztem. Lúgosan a fluorid az üveget nem támadja meg.

³ Éppen ezért az aluminium-görbéket fölöslegesnek tartom rajzban is közölni.

szik. A terimét valamivel nagyobbnak találtam, mint a kovasavnál. Kiderült továbbá, hogy a reakció — eltérőleg a kovasavétól — úgyszólván *irreverzibilis*, az egyszer keletkezett K_3AlF_6 még aránylag nagy lúgosságoknál is gyakorlatilag nem bomlik el.

Természetesen a tiszta aluminium-tartarát titrálási görbáját is fölvettem, hogy a titrálási alappont beállítására legalkalmasabb indikátort kiválaszthassam. Hosszas kísérletek után a fenolftalein bizonyult a gyakorlat számára a legjobbnak.

Az így szerzett adatok alapján az aluminium egy *gyakorlati* titrálási módját a következő módon szabtam meg:

A mérendő aluminiumsó (nála: klorid) legfeljebb 25 cm^3 térfogatú oldatához $3\text{--}4\text{ g}$ Seignette-sót és 10 cm^3 96% os alkoholt adunk; sok fenolftalein jelenlétében erős lúg és erős sav kölcsönös hozzáadásával (most még minden mérés nélkül) az oldatot éppen elszíntelenítjük. Ennek a beállításnak a pontossága dönti el úgyszólván az egész mérés pontosságát. Mint hogy a beállítás huzalkodó és lúgusból savanyúba titrálva az oldat többször is visszapirosodhat, nem szabad a dolgot elsietni, hanem legalább $2\text{--}3$ percet kell reászánni, amíg ismételt gondos elszíntelenítés után végre vagy $\frac{1}{2}$ perccig színtelen marad. E körülményesség miatt az alappont helyes beállítása — valamint az egész titrálás is — meglehetősen begyakorlottságot és egyöntetű munkát igényel. Az így beállított oldatnak legfeljebb $40\text{--}45\text{ cm}^3$ térfogatúnak szabad lennie. Ha kevesebb volna, akkor még a végleges beállítás előtt erre a térfogatra deszt. vízzel kiegészítjük.

Ha sikerült az alappontot jól beállítani, $2\text{--}4\text{ g}$ neutrális kálium-fluoridot ejtünk az oldatba és rázogatóssal feloldjuk. Az oldat ekkor — ha aluminium egyáltalán volt jelen — intenzív piros színt vesz fel, minthogy a megindult reakcióból keletkező lúg révén az oldat pH -ja kb. 10.5 -re emelkedett. A reakció itt megáll s csak az ezután következő savadagolásra folyik le teljesen. A $\frac{1}{1}$ sósavat tartalmazó néhány cm^3 -es szűk bürettát leolvassva, a savat «cseppenként csurgatva», folytonos keverés közben a piros színű oldatot újból színtelenre titráljuk s az eközben fogyott savmennyiséget feljegyezzük. Visszamérés nincs. A végpont beállítása épp oly huzalkodó, mint az alapponté volt, itt azonban még óvatosabban kell végigtitrálni, mert a túltitrálás hibát okoz. A végpont végleges beállítására is az alappontra már fentebb elmondottak érvényesek.

Hogy az intenzív piros színű oldatban titrálva a végponthoz való közele-

dést jól megfigyelhessük, «előindikálás»-képpen a mérősav hozzácsurgatása előtt sok tímolfaleint¹ adunk az oldathoz. Ez intenzív kék (a vörössel együtt lila) színének eltűnése által jelzi, amikor a fenolfalein elszíntelenedési pontjához közeledünk. Maga a tímolfalein a savanyú oldal felé színtelen és így a fenolfalein átcsapásánál nem zavar.

A 10 cm³ alkohol jelenlétében az alappont beállítása jobban sikerül. Másrészt sorozatos méréseim azt mutatták, hogy — eddig még ki nem derített okokból — a mérésre fogyott sav mennyisége függ a jelenlevő alkohol mennyiségétől, így pl. az indikátorokkal az oldatba jutott alkohol mennyiségétől is. Ha azonban már kb. 10 cm³ alkohol van jelen, az alkoholtartalom kis mérvű (1–2 cm³-es) változása nem jelentős.

Fontos az is, hogy a titrálási térfogat mindig 40 cm³ körül legyen. Más térfogatnál némileg más számokat kapunk.

Nagyon érdekes az a körülmény, hogy a mérések egészen más eredményeket adnak, ha fölös mérősavat csurgatunk az oldathoz és a fölösleget ugyanazon szokásos pH-pontig lúggal visszamérjük. Sőt kis mértékben még attól is függenek a kapott számok, hogy a mérősavat cseppenként, folytonos keverés közben, avagy folytonos sugárban csurgatjuk-e a reakciós elegybe². Éppen ezért írtam elő a cseppenkénti adagolást (13. old.). A reakciónak ez a viselkedése arra mutat, hogy különböző — bázisos v. savanyú — alumíniumfluoridok válhatnak le az oldatból, a keletkezésükkor éppen uralkodó aktuális aciditás szerint.

A sok fölös fluorid pufferhatása ezen titrálási pontunkon teljesen elhanyagolható. A káliumfluoridban jelen volt szilikofluorid elbomlásából származó lúgfogyasztást, minthogy a mérés pontossága most úgysem oly nagy, figyelmen kívül hagytam, ill. annak átlagos értékét betudtam a nyert korrekcióértékekbe.

A módszer vizsgálatát fémalumíniumnak sósavban való feloldásával nyert törzsoldattal végeztem. Az oldat alumínium-tartalmát gravimetriásan, hidroxid alakjában lecsapva és izzítva, oxid alakjában határoztam meg. A szennyezésként jelenlevő kevés vasat koloriméteresen mértem és az oxidok méréséből kapott alumínium-értéket evvel helyesbítettem. A törzsoldat alumínium-oxid-tartalmára így a következő értékeket kaptam:

¹ Átcsapási intervalluma: pH = 9.3–10.5.

² Ennek a ténynek az alapján szinte érthetetlen, hogy a régi fluoridos módszerekkel tűrhető abszolút és paralell értékeket lehetett kapni.

Törzsoldat:	15 cm ³	10 cm ³	5 cm ³	2 cm ³
Al ₂ O ₃ mg:	101·4 mg	67·6 mg	33·8 mg	13·5 mg

Az egyes mérésekre fogyott sósavmennyiség n/1 cm³-ekre átszámítva a következő volt:

Törzsoldat:	15 cm ³	10 cm ³	5 cm ³	2 cm ³
Fogyott sósav n/1 cm ³ -ekben:	5·72	3·94	1·88	0·77
	5·76	3·91	1·90	0·76
	5·78	3·89	1·92	0·76
	5·76	3·87	1·92	0·77
	5·76	3·89	1·93	0·77
	5·71	3·92	1·92	0·77
Középérték:	5·75	3·90	1·91	0·77

Ezeket az adatokat Al₂O₃-mg-okra átszámítva:

lemért	talált	lemért	talált	lemért	talált	lemért	talált
101·4	97·2	67·6	66·9	33·8	31·9	13·5	13·2
	97·8		66·5		32·3		13·0
	98·2		66·1		32·5		13·0
	97·8		65·7		32·5		13·2
	97·8		66·1		32·7		13·2
	97·6		66·7		32·5		13·2
101·4	97·6	67·6	66·3	33·8	32·4	13·5	13·2
$\sim 3\cdot8$ mg		$\sim 1\cdot3$ mg		$\sim 1\cdot4$ mg		$\sim 0\cdot3$ mg	
Legnagyobb abszolút hiba:							
Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül
0·6 mg	4·4 mg	0·6 mg	1·9 mg	0·5 mg	1·4 mg	0·2 mg	0·5 mg
Legnagyobb relatív hiba:							
Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül	Korrektcióval	Korr. nélkül
kb. 0·5 0/0	kb. 4·5 0/0	kb. 1 0/0	kb. 3 0/0	kb. 1·5 0/0	kb. 4 0/0	kb. 1·5 0/0	kb. 4 0/0

Az aluminium reakció-egyenértéke itt: $\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 = 16·99$.

Amint a táblázatból kivehető, a kapott eredmények a szokásos analitikai pontosságot nem érik el, de — a megfelelő korrekciók alkalmazásával — jó közelítő értékeknek mégis tekinthetők. Éppen ezért — tekintettel az eljárás gyorsaságára — gyakorlati (pl. technikai, talajvizsgálati stb.) célokra jól megfelelhetnek.

A módszer^{nyújtotta} előnyök közül a legfontosabb az, hogy oly pufferanyagok, amelyek a fenolftalein átcsapási pontjánál nem puffereznak (és a reakcióban egyébként sem vesznek részt), jelen lehetnek. Ilyen pl. a foszorsav és a szénsav, amelyek a Seignette^{sós} oldatból nem választják le az alumíniumot és csupán a fenolftalein^{pontnál} aránylag csekély pufferképes^{ségükkel} zavarhatnak. Sőt kevés ammonia is lehet jelen, ha mennyisége nem elegendő a titrálási pont kipufferezéséhez. A régi módszerek szerint dolgozva (pl. metiloránzzsal és fenolftaleinnel), a felsorolt anyagokat részben (pl. az ammoniát) vagy egészben belemérnénk az alumíniumba s így ezek annak közvetlen mérését lehetetlenné tennék. Az új módszer egyetlen pH -pontra redukált két beállítási pontjával ezen anyagok zavaró hatását szinte kiküszöböli. Nem is szólok az összes, a lúgos alumínium^{oldattal} nem reagáló és fenolftaleinnel titrálható gyenge savakról, amelyek természetszerűleg nem zavarhatnak.

A mangánsók (mangán^o és mangánisók) a lúgos Seignette^{sós} oldatban erős barna (szürkésbarna) színt vesznek fel és ennyiben a titrálást zavarják. Csekély mennyiségük azonban, — minthogy a reakcióban nem vesznek részt — nem zavar lényegesen.

A titán vegyületei (titán^o és titánisók) szintén reagálnak a fluoridokkal, de az alumíniuménál alacsonyabb (különösen a négyvegyértékű titán) pH -nál. Éppen ezért jelenlétük (alumínium mellett) abban mutatkozik, hogy egyrészt a beállítási pontot kipufferezik, másrészt kis részben reagálnak a fluoriddal, minthogy a sav becsöppentésekor helyileg és átmenetileg elég nagy hidrogénionkoncentráció keletkezik ahhoz, hogy a titán egy kis részét reakcióra bírja. Kevés, különösen a szokásosabb négyvegyértékű titán azonban praktice nem zavarónak tekinthető. Színükkel nem zavarhatnak.

A vas (ferri⁺) szintén alkot az alumíniumfluoriddal analog ferrifluoridot, amelynek keletkezési pH -ja kevéssel a fenolftalein^{pont} alatt (savanyúban) fekszik, sőt nagyobb fluoridkoncentrációnál azt el is éri. Éppen ezért a mérősav becsöppentésekor az alumínium mellett mindig a vas is reagál és pedig jókora részben, (kb. 20—50%-a), olyannyira, hogy az alumínium közvetlen mérését lehetetlenné teszi. Ha a vas mennyiségét ismerjük, fluo-

ros komplexük képződése alapján megfelelő módon megítírlhatjuk a két fém együtt és a vas levonásba vétele után bizonyos — sajnos komplikált — korrekciók alkalmazásával megkaphatjuk az alumíniumot.

Vas és alumínium közös oldatából az utóbbit úgy is meghatározhatjuk, hogy előzetesen a vasat nagyjából, pl. savanyúan és hidegen berlinikék alakjában elválasztjuk s utána a szűrletben (leszívott alikvot részben) K_2F_2 -dal és sósavval lúgosan az alumíniumot megítírljük. A fölös ferrociankálium és a megmaradt (berlinikék alakjában a szűrőn átment) minimális vasmennyiség nem zavarónak tekinthető, minthogy a berlinikék lúgosan elbomlik s így nincs semmi, ami (színével vagy pufferképességével) a mérést lényegesen zavarná. A régi módszerek szerint dolgozva és pl. a berlinikékes, elég kényelmes elválasztást alkalmazva, a szűrőn átmenő, kvantitatíve szinte számításba sem jövő legkisebb vasmennyiség is intenzív kék (zöld) színével a savanyú oldalon az indikálást lehetetlenné tenné. Az új módszer előnyei itt is mutatkoznak.

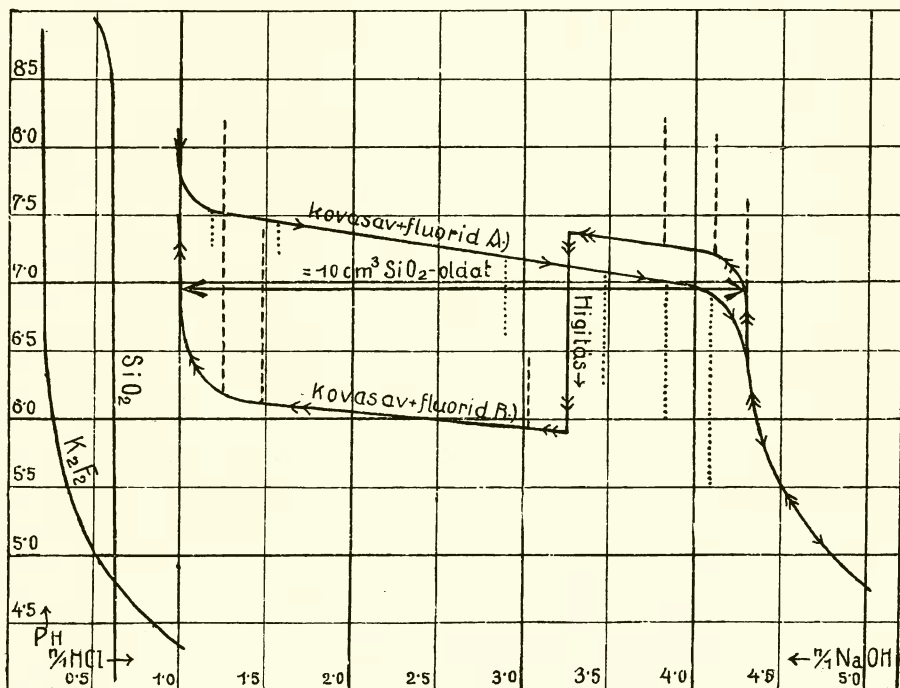
Hogy a felsorolt fémek (mangán, titán, vas) tényleg csak a sav becsöppentésekor fellépő erősebb savanyúságra reagálnak, mutatja az, hogy mindezen fémek jelenlétében, tőlük függetlenül, az alumínium aránylag igen nagy érzékenységgel kimutatható a következő módon:

A fentemlített fémeket (ill. a mangánnak csupán nyomait) együttesen tartalmazó oldatot a fenolftalein elszíntelenedésére pontosan beállítjuk (13. oldal). Most azonban nem szilárd káliumfluoridot, hanem folytonos keverés közben annak tömény ($2-3\text{ g } K_2F_2$ $4-5\text{ cm}^3$ vízben) oldatát adjuk apránként az elegyhez. (A fluorid-oldatot is előre beállítjuk a fenolftalein elszíntelenedésére). Ilyenkor csak az alumínium reagál, (a fenolftalein megpirosodik) oly élesen, hogy $10\text{ cg } Fe_2O_3$ -nak megfelelő vassó jelenlétében 0.2 mg alumíniumoxid még kimutatható. A reakció a felsorolt fémek mellett jellemző is. A mondottnál több K_2F_2 alkalmazásakor lassan a vas is reagál.

Ha a felsorolt fémek csak minimális mennyiségben vannak jelen, akkor az alumíniumnak ez a kvalitatív reakciója rendkívül érzékeny. Literenként $1\text{ mg } Al_2O_3$ -ot tartalmazó desztillált vízben az alumínium még könnyen, bekonzentrálás nélkül kimutatható. Elővigyázatos munkával a reakció érzékenysége még ezen felül is sokszorosán ($1-2$ nagyságrenddel) fokozható.

* * *

Az alábbi ábrán feltüntetett titrálási görbék közül a kovásav + fluorid A.) görbét megtekintve, megállapítható, hogy az tökéletesen hasonlít az egybázisú savak (lúgok) titrálási görbéihez, amelyeket bármely, a titrálások elméletével foglalkozó kézikönyvből jól ismerünk. Az egyetlen eltérés az utóbbiaktól úgyszólván csakis a titrálási görbe rövidségében van. Míg pl. a dihidrofoszforsav titrálási görbéje kb. a metiloránzponttól a fenolftalein-pontig terjed, addig a kovásavé a tárgyalt esetben ennek csak egy tört része. Ettől a különbségtől eltekintve a kovásavat fluoridok jelenlétében éppen úgy titrálhatjuk, mintha pl. „valamely rövidebb titrálási görbéjű foszforsav”



volna: fenolftaleinre semlegesítenénk az oldatot, metiloránzsot tennénk hozzá és az utóbbi színváltozásáig titrálnánk. A fölös fluorid pufferképessége (de úgyszólván csakis ez!) némileg komplikálja a dolgot: ezért vette fel a kovásav titrálása a dolgozat első részében leírt alakot. Valójában azonban most is csak a kovásavat titráljuk, nem pedig pl. a reakcióban résztvevő fluorid mennyiségét, ámde föltűnő az, hogy a kovásavnak most nem a közismert, gyakorlatilag titrálhatatlan, hanem nagyon is jól titrálható, a dihidrofoszforsavéhoz hasonlítható titrálási görbéje van.

Ugyanígy vagyunk az ismertetett aluminium-módszerrel is. Itt is valóban az aluminiumot titráljuk meg, nem pedig a jelen levő fluoridot, tartarátot, vagy akármi mást, de ez a titrálás — látszólag — nem a megszokott disszociáció-állandójú aluminium-hidroxid titrálása.

A dolgok alaposabb vizsgálata annak felismerésére vezetett, hogy a kovasavnak és az aluminium-hidroxidnak ez a viselkedése egyáltalán nem kivételes, hanem igenis nagyon sok reakciónál kapunk látszólag megváltozott disszociáció-állandót, amely megváltozás azonban a reakció-komponensek és termékek bizonyos állandói alapján általában matematikailag követhető. Ilyen reakciók főképen a komplexek és csapadékok képződésével járó reakciók, sőt mindezek között teljes az analogia. Éppen ezért — de meg helyszűke miatt is — csak a legegyszerűbb esetekre fogom a számítások elméletét kifejteni.

Meg kell jegyeznem, hogy az ismertetendő igen egyszerű elméleti alapvetés további messzemenő kiépítése nem csupán az analitika számára lesz jelentős, hanem átcsap pl. a kolloidkémiába is, ahol segítségével valószínűleg lehetséges lesz megvilágítani a kolloidreakciók sok tekintetben mindaddig számíttással nem követhető viselkedését.

A csapadékos (komplexes) acidimetriás titrálások elméletéről.

Az acidimetriás titrálások jelentőségét felismerve, már OSTWALD¹ igyekezett azokat elmélettel támogatni. Az ő elmélete azonban elsősorban a szín-indikátorok viselkedését akarta tisztázni, de nem vonatkozott a titrálás egész folyamatának kvantitatív kifejtésére. Nyomában dolgozva, számos kutató munkájának eredményeképen az indikátorok viselkedését ma már nagyjából tisztázottnak tekinthetjük.

Átfogó kvantitatív képet először BJERRUM² adott az acidimetriás titrálásokról, alapvetőnek tekinthető könyvében. A hibaszámítás bevezetésével számíttással követhetővé tette az acidimetriás titrálások lefolyását és bizonyos állandók ismeretével előre megállapíthatóvá azokat a feltételeket, amelyek mellett valamely titrálás bizonyos maximális pontosságot elérhet. Matematikai kifejezései oly kézzelfoghatóak, hogy számításaimban többé-kevésbbé alapul fogom az ő eredményeit felhasználni.

¹ W. OSTWALD : Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie (1894).

² N. BJERRUM ; Theorie d. alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen (1914).

BJERRUM után csupán KOLTHOFF¹ foglalkozik átfogóan az acidimetriás titrálások elméletével. Könyve teljes képet ad a térfogatoss mérések minden fajáról, de az acidimetriára nézve nem találunk új szempontokat benne, mint a BJERRUM-éban. Felfogása, egyenletei és számításai — éppen talán túlzott általánosságuknál fogva — a BJERRUM-éinél sokkal kevésbé áttekinthetőek, illetve jóval komplikáltabbak.

* * *

Az irodalomban valamely savgyök (bázisgyök) acidimetriás meghatározása általában a savgyöknek megfelelő szabad sav (bázis) hidrogénionjainak acidimetriás megítélését jelenti. Már ritkábban találkozunk oly esetekkel, amikor a szabad sav (bázis) szerepét valamely „titrálható só” tölti be, mint pl. a nátriumhidrokarbonát, a káliumhidrotartarát titrálásánál.

A titrálendő szabad sav (bázis, só) oldatának a titrálás kezdetén bizonyos pH -értéke van, a titrálás kezdő pH -ja, avagy a pH -értékek skálaszerű geometriai ábrázolását tekintve: a titrálás kezdőpontja. A titrálás folyamán az oldat pH -ja mindinkább közeledik a titrálás bevezéskor elérendő pH -értékhez, avagy rövidebb terminológiával: a titrálás végpontjához. A kezdő és végpontnak a pH -skálán mért egymástóli távolsága adja „a titrálási terime” hosszát, pH -egységekben mérve.

Valamely szabad sav (bázis stb.) titrálásakor csak egyetlen pH -értéket kell ismerni és beállítani, azt, ahol az illető sav (bázis, stb.) a hozzácsurgatott lúggal (savval) éppen egyenértékben van: ez éppen a titrálás végpontja. A titrálás helyességének egyik alapfeltétele az ilyen esetekben az, hogy a szabad sav (bázis, stb.) mennyisége ekvivalensekben mérve éppen egyenlő legyen a mérendő savgyök (stb.) mennyiségével. A másik fontos feltétel az, hogy a titrálendő oldatban a mérendő anyagon kívül más titrálható sav (stb.), vagy oly kémiai alkatrész, amelynek a titrálás végpontján pufferhatása van, ne legyen jelen.

Mint ahogy a gyakorlatban rendszeren többféle alkatrészt tartalmazó elegyek kerülnek meghatározásra, az acidimetriás mérés céljából az egyes alkatrészeket egymástól kvantitatíve elválasztjuk és a megfelelő szabad savvá (stb.) alakítjuk. Pl. az ammonium- és foszfát-ionok bizonytalan arányú elegyének oldatából az előbbi ammonia alakjában kidesztilláljuk, vízben (ill. főzős savban) fölfogjuk és mint ammoniumhidroxidot titráljuk meg. A fosz-

¹ Die Theorie der Massanalyse (1927). Csodálatosképpen BJERRUM alapvető könyvét szinte nem veszi tudomásul.

forsavat magnézium-ammonium-foszfát alakjában különíthetjük el és ezt a sót titrálhatjuk meg acidimetrián.

Kivételesen és csak kivételes alkatrészekre oly acidimetriás titrálások is vannak, amelyeknél a meghatározandó alkatrészt a meghatározás céljából a többi jelenlévő alkatrésztől nem kell előzetesen elválasztani, hanem a jelenlévő többi (de nem akármilyen) alkatrész jelenlétében is megtitrálhatjuk acidimetrián. Ilyen pl. a hidroszénsav, a dihidrofoszforsav, az aluminium titrálása két indikátorral, pl. metiloránzzsal és fenolftaleinnel. Tudvalevőleg ezeknek titrálását a legtöbb neutrális só alkatrészeinek bármilyen elegye sem zavarja. Míg azonban a szabad savak, stb. titrálásánál csupán egy indikátorral és egyetlen pH -értékre — a titrálás végpontjára — kell dolgozni, addig pl. az aluminium említett titrálásánál két pH -értékre kell egymásután beállítani a mérendő oldatot. A két titrálási pont közül akármelyiket állíthatjuk be előszörre: ezt fogom a titrálás alappontjának nevezni. A két titrálási pont közül akármelyik lehet az alappont: ebből a szempontból ekvivalens a két titrálási pont, de később meg fogom őket különböztetni. A két titrálási pont között fekszik a titrálási terimé. Az alappontot előzetesen beállítva, a megfelelő mérőoldattal végigtitrálunk a titrálási terimén, amíg a másik titrálási ponthoz érkezünk el: az eközben — vagyis a két titrálási pont között — fogyott mérőoldat mennyisége fejezi ki a mérendő alkatrész mennyiségét.

Az irodalom az utóbbi fajta, vagyis a két titrálási pontot igénylő titrálásokat eddigelé nem részesítette kellő figyelemben, amit pedig azon nagy előnyüknél fogva, hogy igen sok alkatrész kvantitatív elválasztását elkerülhetővé teszik, megérdemelték volna. Az ilyenfajta titrálási módszerek szerzői közül egyik sem ismerte fel, hogy módszerének alapelvei egészen általános érvényűek és bármely kémiai alkatrész meghatározására lehet azok szerint módszerrel felépíteni. Éppen ennek a lehetőségnek kimutatását tekintem jelen dolgozatom elméleti része főcéljának.

Bár a kettős titrálási pont a mérés kivitelét látszólag megnehezíti, a mérendő alkatrésznek valamely elegyben való meghatározása végeredményben mégis egyszerűbb. Kimutatható ugyanis, hogy éppen a kettős titrálási pont elve alapján a legtöbb esetben bármely kémiai alkatrészt meghatározhatunk az elegy egyéb alkatrészeitől való előzetes elválasztás nélkül is. Az ilyen eljárások előnyeit az analitikai munka szempontjából fölösleges részletezni. Sőt, mivel ily módon elkerülődik a sokszor igen körülményes kvantitatív elválasztásokat, az ilyen módszereket idővel tán a legpontosabb eljárásokká sikerülhet fejleszteni.

Mint hogy jelen dolgozatban az effajta titrálásoknak csupán elvét akarom általánosságban kidolgozni, főlöskézes komplikációk elkerülésére csakis az egyszerű egybázisú s a v a k titrálását tárgyalom részletesebben. Egyrészt, mivel bázisok esetében a kifejezésekben csupán a hidrogénionkoncentrációt kell hidroxilionkoncentrációval felcserélni; másrészt, mivel az egybázisú savaknál komplikáltabb esetekben is az egyes tényezők hatásának irányában nem, csupán ezen hatások nagyságában lehetnek különbségek, ami fejtegetéseim céljának szempontjából nem lényeges.

A feladat tárgyalásának megkönnyítésére BJERRUM nyomán tekintsünk el a titrálás technikai hibáitól, sőt a hidrogén- és hidroxilion- hibától is, (BJERRUM id. műve, 76.—80. old.), illetőleg mindezeket a gyakorlatilag titrálható terimén ($pH = 4-10$) belül elegendő kicsinek vegyük fel. Ezen a terimén kívül ugyanis a H^+ - és az OH^- -hiba már egymagában is túl nagy volna.

Ugyancsak egyszerűség kedvéért azt, hogy a titrálandó oldat térfogata titrálás közben a mérőoldat térfogatával növekszik, figyelmen kívül hagyom és általában a titrálandó oldat térfogatáról, röviden a titrálás térfogatáról, (azon térfogatról, amelyben a titrálás reakciója lefolyik), avagy egyszerűen munka- térfogatról fogok beszélni. Ezt a térfogatot (v) cm^3 -ekben fejezem ki.

A titrálásnál szereplő anyagok mennyiségét milligramm-egyenértékekben, illetőleg az ezzel számszerűen egyenlő normál cm^3 -ekben fogom számolni. Ilyen természetű mennyiség elsősorban a mérendő HS sav összes mennyisége: W_s ; azon hiba nagysága, amelyet egy-egy titrálási ponton megengedünk: w ; a W_s mennyiség disszociált és nemdisszociált részei: es' és chs .

Ha általában a milligramm-ekvivalensek számát (e) a cm^3 -ek számával (v) osztjuk, akkor a szokásos gramm-ekvivalens koncentrációt kapjuk:

$$\frac{e \text{ (mg)}}{v \text{ (cm}^3\text{)}} = c \left(\frac{g}{lit} \right) \dots\dots\dots 4.)$$

Valamely oldható szabad sav titrálásánál csak akkor tekinthetjük a titrálást befejezettnek, előbb semmi esetre sem, ha a sav W_s mennyisége valamely megadott kis w mennyiség híján ionalakba ment át. Erős savaknál ehhez járul még a H^+ -hiba kompenzálása, amely igen erős savaknál oly nagy lehet, hogy igen közel a sav egész mennyiségével egyenlő. Oly gyenge savaknál azonban, amelyeknél a jelzett w pontosságú disszociáció csak $pH = 4-10$ között következik be, a H^+ -hiba — éppen ezen intervallum természeténél fogva — biztosan elhanyagolható. Az ily savak titrálására tehát nemcsak szükséges, de elegendő is azon feltétel, hogy a nemdisszociált HS-nek nem szabad w -nél nagyobb mennyiségben még jelen lennie, vagyis legfeljebb

$$c_{\text{HS}} = w. \dots\dots\dots 5.)$$

A sav disszociáció egyenlete:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \times c_{\text{S}^-}}{c_{\text{HS}}} = K_{\text{S}} \dots\dots\dots 6.)$$

Ha még hozzávesszük: $c_{\text{HS}} = v_{\text{HS}}$ és $c_{\text{S}^-} = v_{\text{S}^-}$, akkor ezen egyenletekből:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{S}} \frac{w}{c_{\text{S}^-}} \dots\dots\dots 7.)$$

Itt c_{H^+} a titrálás végpontjának értéke. Jelöljük $c_{\text{H}^+}^{\text{II}}$ -vel. Ezt az értéketerős savaknál a H^+ -hibának megfelelő póttaggal korrigáljuk (l. BJERRUM id. műve III. részének 3., 4. és 7. fejezeteiből az idevágó részeket). De 7.)-ben a c_{H^+} igen keveset változik, ha (w igen kicsi lévén), c_{S^-} helyett W_{S} -et írunk, minthogy $c_{\text{S}^-} = W_{\text{S}} - w \approx W_{\text{S}}$; ezért igen nagy közelítéssel írhatjuk:

$$c_{\text{H}^+}^{\text{II}} = K_{\text{S}} \frac{w}{W_{\text{S}}} \dots\dots\dots 8.)$$

A gyakorlatban inkább a c_{H^+} negatív logaritmusával, p_{H} -val dolgozunk:

$$p_{\text{H}}^{\text{II}} = -\log K_{\text{S}} \frac{w}{W_{\text{S}}} \dots\dots\dots 9.)$$

A p_{H}^{II} tehát a titrálás végpontjának reakciószáma.

Pusztán a sav 7.) disszociáció-egyenletéből az következik, hogy elméletileg minden savra van oly c_{H^+} , amelynél a sav valamely kis w mennyiség híján teljesen nem disszociált HS alakban van oldatban.¹ Most tehát

$$c_{\text{HS}} = W_{\text{S}} - w \approx W_{\text{S}} \text{ és } c_{\text{S}^-} = w$$

Az új feltételek mellett:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \times w}{W_{\text{S}}} = K_{\text{S}}, \text{ amiből}$$

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{S}} \frac{W_{\text{S}}}{w} \dots\dots\dots 10 \text{ a.)}$$

Ez utóbbi c_{H^+} tehát oly hidrogénionkoncentrációt jelent, amelynél a sav disszociációja valamely w mennyiség híján teljesen vissza van szorítva. Gyakorlatilag ezt persze csak azon (gyöngébb) savakra nézve érhetjük el, amelyeknél az így megállapított c_{H^+} -érték nem nagyobb, mint a megvalósítható legnagyobb hidrogénionkoncentráció, vagyis a legerősebb ismert sav legnagyobb ismert koncentrációja által megszabott c_{H^+} -érték.

¹ Nem változtat ezen a következtetésen az sem, ha az erős elektrolitek viselkedését jobban kifejező, DEBYE és HÜCKEL által elektrosztatikus alapon kidolgozott elméletet fogadjuk el.

Könnyen elérhetjük azonban ezt oly (gyönge) savaknál, amelyeknél a 10a.)-ből számított c_H^- -érték a titrálható terimébe, ($p_H = 4-10$), vagy attól nem messze esik. Ha most a savat ily állapotba hoztuk és vele egyenértékű erős bázist adunk hozzá, belátható, hogy ezzel a nemdisszociált savat a hidroxilionok révén nemdisszociált vízre, a savmaradék révén pedig (többé-kevésbé) disszociált sóra bontottuk, vagyis éppen közömbösítettük. Ha pedig ez így van, akkor ezt éppen a p_H^{II} -pontnál, a titrálás végpontjánál fogjuk elérni. Ha a p_H^{II} -értéket a titrálás végpontjának, a 10a.) egyenletből számított c_H^- értéket (illetőleg ennek negatív logaritmusát) épp oly joggal a a titrálás kezdőpontjának (c_H^I ; p_H^I) nevezhetjük: szavakkal így különböztetve meg a titrálás szempontjából különben ekvivalens két titrálási pontot (21. oldal). Tehát most $c_H^- = c_H^I$:

$$c_H^I = K_s \frac{W_s}{w} \dots\dots\dots 10.)$$

$$p_H^I = -\log K_s \frac{W_s}{w} \dots\dots\dots 11.)$$

Gyönge savak titrálását tehát úgy foghatjuk fel, hogy a titrálás által a nemdisszociált állapotból (ez a titrálás kezdeti állapota p_H^I -nél) \rightleftharpoons disszociált állapotba (ez az állapot a titrálás végénél, p_H^{II} -nél) hozzuk őket, vagy viszont.¹ A titrálandó savról még azt is fogom mondani, hogy a p_H^I -nél ki nem titrált, a p_H^{II} -nél kítitrált állapotban van.

Az így végzett titrálásnál az illető gyönge savnak nem kell egyúttal szabad savnak, hanem csupán nemdisszociált állapotba hozhatónak lennie. További feltétel az, hogy a két állapotnál szereplő p_H -értékek jól indikálhatók legyenek, ha ezt az elvet a gyakorlatban is fel akarjuk használni. A 21. oldalon említett, két titrálási ponttal dolgozó eljárások éppen ilyen természetűek.

Elképzelhető ezek után, hogy bizonyos erős savakat csak azért nem tudunk ily módon megtitrálni, mivel egyrészt nem tudjuk őket (p r a k t i k u s o k o k b ó l) megfelelően nemdisszociált állapotba hozni, másrészt, ha tudnánk is, az illető igen nagy c_H^- -értékeket nem tudnánk elegendő pontossággal indikálni. A szabad savaknál ezzel szemben a p_H^I -pont fölkeresése ki van kerülve csupán a p_H^{II} -pontot kell a mérőoldattal felkeresni.

¹ Pl. a dihidrofoszorsav titrálása a metiloránzponttól a fenolftaleinpontig, avagy viszszafelé.

Igen fontos (különösen a későbbiek szempontjából,) a két titrálási pontnak a p_H -skálán mért egymástóli távolsága, a titrálási terime nagysága (21. oldal). Ez a HS savra legyen T_s :

$$T_s = p_H'' - p_H' = \log\left(\frac{W_s}{w}\right)^2 \dots\dots\dots 12.)$$

$\frac{w}{W_s}$ azonban a mérés relatív hibája egy-egy titrálási ponton, a nem tárgyalt technikai, stb. hibákon kívül. Legyen $\frac{w}{W_s} = \frac{1}{r}$ ekkor

$$T_s = \log r^2 \dots\dots\dots 13.)$$

A titrálási terime hossza (és alakja is!) csakis a kívánt relatív pontosságtól függ, de nem függ a sav disszociáció=állandójától, K_s -tól; utóbbi pusztán a titrálási terimének a p_H -skála mentén való elhelyezkedését szabja meg. Ha $r = 1000$, vagyis a relatív pontosság 0.1%, akkor T_s minden savra (bázisra) 6 p_H -egységnyi. Erős savaknál ez a terime túlságosan a savanyú oldalon, gyenge savaknál a lúgos oldalon fekszik s csak kevésnél (pl. hidroszénsav, dihidrofoszforsav) esik úgy=ahogy a titrálható terimébe.

Ha az így megállapított terimét növeljük, a sav mennyiségét 0.1%-nál pontosabban határozhatjuk meg.

Most már könnyen belátható, hogy a szokásos körülmények között miért nem lehet bármely sav= (bázis=) gyököt két indikátorral meghatározni: azért, mert rendszeren csak az egyik titrálási pont esik a titrálható terimébe.

Eddigi egyenleteink természetesen csakis teljesen oldható savakra érvényesek.

* * *

Ha a sav rosszul oldódik, a viszonyok részben megváltoznak. Legyen a sav oldékonysági szorzata:

$$c_{H'} \times c_{s'} = L_s \dots\dots\dots 14.)$$

Egyéb adatok: K_s ; W_s ; w ; v .

A hibát $c_{H'}^I$ -nél a disszociált (oldatban lévő) S' okozza. Ez legfeljebb:

$$w = es' = vcs'$$

$$\text{De } cs' = \frac{L_s}{c_{H'}}; \text{ ezekből}$$

$$c_{H'}^I = \frac{v}{w} L_s \dots\dots\dots 15.)$$

Mínthogy $c_{H'}''$ -nél az egész sav oldatban van, a viszonyok teljesen az oldható sav egyenlete szerint:

$$c_{H^+}^{\text{II}} = K_s \frac{w}{W_s} \dots\dots\dots 8.)$$

$$\text{Ezekből } T_s = \log \frac{v W_s}{w^2} \frac{L_s}{K_s} \dots\dots\dots 16.)$$

Itt $\frac{L_s}{K_s}$ a sav tulajdonképpeni oldhatósága, vagyis a maximálisan lehetséges c_{HS} fenéktest kiválása nélkül. Ha ugyanis a 6.) egyenletet elosztjuk a 14.) egyenlettel, akkor

$\frac{L_s}{K_s} = c_{HS}$, ahol most c_{HS} láthatólag bizonyos⁻ állandó (maximális) érték.

Jelen esetben a titrálási terime függ a titrálási térfogattól. Kimutatható, hogy T_s csakis kisebb lehet az oldható savénál és annak esetébe akkor megy át, amikor $c_{H^+}^{\text{I}}$ -nél a W_s éppen oldódik a v térfogatban.

Ha a sav igen rosszul oldódik, olyannyira, hogy a w pontosságú titrálásnál $c_{H^+}^{\text{II}}$ -nél még fenéktest is lehet jelen, (ha t. i. $w > v c_{HS}$), akkor a titrálás be van fejezve, ha w híján az egész sav S' alakban az oldatban van. Legyen ez B_s :

$$B_s = W_s - w = v c_{S'}; \text{ de } c_{S'} = \frac{L_s}{c_{H^+}} \text{ tehát ezekből}$$

$$c_{H^+}^{\text{II}} = \frac{v}{B_s} L_s; \text{ de most } B_s \cong W_s; \text{ ezt felhasználva}$$

$$c_{H^+}^{\text{II}} = \frac{v}{W_s} L_s \dots\dots\dots 17.)$$

Ugyanekkor fennáll a 15.) egyenlet $c_{H^+}^{\text{I}} = r e$; 15.) és 17.)-ből

$$T_s = \log \frac{W_s}{w} = \log r \dots\dots\dots 18.)$$

T_s újból független K_s -től (sőt L_s -től is!), de csak félaakkora, mint teljesen oldható savaknál. A két határeset közötti átmenetet képezi a 16.) egyenlet.

Ha összevetjük $c_{H^+}^{\text{I}}$ és $c_{H^+}^{\text{II}}$ két-két egyenletét az oldható [8.) és 10.)] és az igen rosszul oldódó savakra, [(15. és 17.)], akkor azt találjuk, hogy az utóbbiakban K_s szerepét általában L_s vette át. Minthogy általában csekély oldhatóságnál

$$L_s \ll K_s$$

azt kell mondanunk, hogy a rosszul oldódó sav a titrálási pontokon úgy viselkedik, mintha a valóságnál gyöngébb, csupán L_s erősségű sav volna.

A gyakorlat nyelvére lefordítva ez azt jelenti, hogy ha valamely sav oly erős, hogy kezdőpontja a titrálható terime ($p_H = 4.0 - 10.0$) alá esik, kellő oldhatatlanná tétele által a titrálás számára meggyöngíthető, vagyis fölszorítható a titrálható terimébe. Mivel egyúttal T_s is kisebb lesz, ennél fogva végpontja is biztosan titrálható marad. Ha tehát rajta kívül csupán oly alkatrészek vannak még az oldatban, amelyeknek a kérdéses terimen nincs pufferhatásuk, ez a savgyök a főbbi alkatrésztől való elválasztása nélkül is titrálhatóvá lesz, holott különben csak előzetes kvantitatív elválasztás útján tehetnők ezt meg. Természetesen ragaszkodni kell a megfelelő p_H^I és p_H^{II} -höz.

A titrálási terime rövidülése általában igen jelentékeny. Kimutatható azonban, hogy $\log r$ -nél kisebb a T_s nem lehet. Ezen értéket akkor éri el, ha $w = v_{CH_3}$, vagyis, ha éppen annyi nem disszociált HS oldható v -ben, amekkora hibát megengedünk. Már ilyenkor is előnyösen alkalmazhatjuk az „egy pontra titrálás” elvét a következő módon:

A p_H^{II} -nél átcsapó indikátorra savval—lúggal lehető pontosan beállítjuk a mérendő rosszul oldható savat és a nem zavaró alkatrészeket együttesen tartalmazó oldatot. Most az erős mérősav fölös hozzáadása által kicsapjuk a nehezen oldható savat. A lúggal óvatosan visszamérve — a viszonyoktól függően — sikerülhet az oldatot a fenéktest jelenlétében visszaállítani az előbbi p_H -ra ugyanazon indikátorral, anélkül, hogy a színmegfigyelésre szükséges néhány másodperc alatt a kicsapódott fenéktestből jelentékeny mennyiség oldódott volna. A visszamérésre természetesen a fenéktesttel egyenértékű lúggal kevesebb fog fogyni.

Az „egy pontra titrálás” itt azt jelenti, hogy egyazon p_H -értékre két irányból, a lúgos és a savanyú irányból közelítve állítjuk be az oldatot, amikor is a mérőoldatokban a meghatározásul szolgáló differencia mutatkozik. Ettől eltérően az eddig szokásos titrálásoknál egyazon aktuális aciditás egyazon titrálási aciditást jelentette. Az „egy pontra titrálás” lényegileg abban áll, hogy a két titrálási pontot az indikálás szempontjából oly közel hozzuk egymáshoz, hogy gyakorlatilag a két pont egynek tekinthető. Észrevehető, hogy ezzel a titrálás pontosságát is fokoztuk, mert a puffertermészetű szennyezések által okozott hiba, az indikátorhiba, stb. elesik.

A kezdőpont felnyomásával rendszeren a sav disszociációs viszonyai is megváltoznak. Célszerű ilyenkor az alappontot (az elsőül beállított végpontot), még mielőtt a savat oldhatatlanná tennők, beállítani és a leírt módon a tit-

rálást csak ezután elvégezni. Így ugyanis a „régí“ p_H^{II} és az „új“ p_H^{I} még közelebb juthat egymáshoz, teljes, sőt fölös fedésbe is kerülhetnek, ami a titrálás biztonságát és pontosságát csak növeli. Természetesen ügyelni kell, hogy az oldhatatlanná tétel az illető p_H -ra nézve teljesen közömbös anyagokkal történjék.

A gyakorlatban rendszeren az utóbbi módosítás fog hamarább célhoz vezetni.

Röviden fixíroznom kell itt «az illető p_H -pontra közömbös anyag» fogalmát. Az ilyen anyagnak két feltételt kell kielégítenie: 1. Az anyag hozzáadása az oldat illető p_H -ját nem változtatja meg. 2. Az illető p_H -ponton nempuffer. A sók közül nem csupán az u.n. neutrális sók lehetnek ilyenek. Pl. az ammonklorid a savanyú p_H -terimén (és csakis itt), mint közömbös, «neutrális» só szerepelhet, a lúgos terimén ellenben már nem. A nátriumbikarbonát a fenolftalein-pontra és csakis erre nézve meglehetősen közömbös só. Itt a «neutrális só» fogalmának kibővítését látjuk: «neutrális só valamely p_H -pontra (p_H -terimére) nézve». A lényege ennek az, hogy ha a só savi és bázikus része egyenértékben van, a só «neutrális» mindazon p_H -pontokra nézve, amelyekre az illető sav és bázis külön-külön elegendő pontosan ki volna titrálva. Más szavakkal: amely p_H -pontok úgy a savra, mint a bázisra elegendő pontosan szerepelhetnek, mint p_H^{II} . Ha káliumklorid oldatába jele nt é k t e l e n m e n n y i s é g ű s ó s a v a t t e s z ű n k, e z a reakciószámot ugyancsak eltolja, viszont az oldatot, mint «neutrális só oldatát» még esetleg használhatjuk.

A savak és bázisok erősségének megváltoztatására a legfontosabb segítségünk azonban valószínűleg oldhatatlan sók képzése lesz. A titrálandó oldathoz oly (főképen erős) bázisont tartalmazó sót teszünk, amely a kérdéses terimében nempuffer és a mérendő gyenge savval rosszul oldódó sót alkot. Itt két fősétet kell megkülönböztetni:

I.) Az erős bázis van fölöslegben.

II.) Fölös gyenge sav marad.

Tulajdonképpen még e csoportokon belül is disztingválni kellene igen nehezen és tűrhetően oldható sók képzése között. Ez azonban túl messze vezetne és most már nem is szükséges, mert amint a rosszul oldódó savaknál láttuk, a tűrhetően oldható sók titrálási teriméinek is fokozatos átmenetet kell alkotniok az oldható és az igen rosszul oldódó sók között. Ezért csak az igen rosszul oldódó sók esetét tárgyalom. Ezen esetekben a mérendő sav maga le g y e n o l d h a t ó.

I.) Legyen a só oldékonysági szorzata :

$$L_{BS} = c_{B'} \times c_{S'} \dots\dots\dots 19.)$$

További adatok: W_B = az erős bázis összes mennyisége; W_S ; K_S ; w ; v .

Ha a sav disszociációja folytán keletkező S' koncentrációja túllépi a 19.)-ből megszabott értéket, BS alakú só csapódik ki. $c_{H'}^I$ -nél a már (pl. neutrális só alakjában) jelenlévő W_B bázismennyiség ellenére sincs a HS sav w -nél jobban disszociálva, avagy csapadék alakjában. A titrálás folyamán viszont w híján az egész savat csapadékba akarjuk vinni. $c_{H'}^I$ -nél tehát

$$c_{HS} = \frac{W_S - w}{v} = \frac{c_{H'} \times c_{S'}}{K_S} ; \text{ de } c_{S'} = \frac{L_{BS}}{c_{B'}}$$

azonkívül újra föl vesszük: $W_S - w \cong W_S$;

Ezekből az egyenletekből, ha még a BS sót teljesen disszociálnak vesszük fel:

$$c_{H'}^I = \frac{W_B \times W_S}{v^2} \frac{K_S}{L_{BS}} \dots\dots\dots 20.)$$

Titráljunk a lúgos oldal felé éppen a BOH bázissal. Ekkor éppen annyi B' -ion megy a csapadékba, amennyit a titrálás folyamán a lúggal az oldatba viszünk, tehát $c_{H'}^{II}$ -nél újra W_B bázision van az oldatban. A titrálás akkor fejeződik be, ha legfeljebb w sav maradt HS alakban ;

$$w = v c_{HS} ; c_{HS} = \frac{c_{H'} \times c_{S'}}{K_S} ; c_{S'} = \frac{L_{BS}}{c_{B'}} ; W_B = v c_{B'}$$

Ezeket az egyenleteket fölhasználva :

$$c_{H'}^{II} = \frac{W_B w}{v^2} \frac{K_S}{L_{BS}} \dots\dots\dots , 21.)$$

20.) és 21.)-ből :

$$T_s = \log \frac{W_S}{w} = \log r \dots\dots\dots 22.)$$

Vessük össze a 8.) és 20.), illetőleg 10.) és 21.) egyenleteket. Ha egyszerűség kedvéért föl vesszük, hogy általában :

$$\frac{W_S}{w} \cong \frac{W_B W_S}{v^2} \text{ és } \frac{w}{W_S} \cong \frac{W_B w}{v^2}$$

akkor a sav K_S állandója a titrálási pontokon mint $\frac{K_S}{L_{BS}}$ mutatkozik. Minthogy igen rosszul oldódó sónál $K_S \gg L_{BS}$, a sav a titrálás szempontjából mint a valóságnál lényegesen erősebb sav viselkedik. Sőt egyúttal T_s is felére csökkent az oldható savéhoz képest, éppen mint az oldhatatlan savnál. Mondhatjuk tehát :

a gyöngé savat oldhatatlan só képzése által a
titrálás számára megerősíthetjük,

még pedig a kellő oldékonyságú só kiválasztása által éppen olyanra, hogy a legjobban titrálhassuk. Maga a titrálás éppen úgy történhet — mutatis mutandis — mint ahogyan azt oldhatatlan savakra a 27.—28. oldalon már leírtam.

A sav eredeti kezdőpontját és a megerősített sav végpontját itt is fedésbe hozhatjuk azáltal, hogy az alappont beállítását erősítés előtt végezzük, a végpontot pedig a só képzése után titráljuk le. Lehetséges ugyanis a gyöngé sav végpontját esetleg annyira lenyomni a savanyú oldal felé, hogy alacsonyabban feküdjön, mint a sav eredeti kezdőpontja.

Leccapószerűül azért célszerű erős bázist alkalmazni, mert ennek fölöslege pufferhatásokkal a titrálást nem zavarja.

II.) Rendkívül érdekes és fontos az az eset, amikor a gyenge sav van az erős bázissal szemben fölöslegben, a BS-só pedig nehezen oldható. A sav kezdőpontja marad

$$c_H^I = \frac{W_B W_S}{v^2} \frac{K_S}{L_{BS}} \dots\dots\dots 20.)$$

Valamely idegen erős COH bázissal titrálva a lúgos oldal felé, (CS-só jól oldódik), az összes B⁺ bázision oldhatatlan só alakjába megy át, mielőtt a HS sav végpontját elértük volna. Minthogy a BOH bázis eredetileg erős bázis, amelynek titrálási pontjai a p_H-skálán erősen lúgos irányban fekszenek, föltűnő, hogy most ezek egy megerősített gyenge sav környezetében találhatók. A BOH bázisnak ugyanis a saját ktitrált végpontjánál teljesen ionalakban (B⁺) kell lennie, aminthogy a gyenge HS sav p_H^I-pontjánál tényleg ilyen alakban is van (teljesen disszociált só alakjában). Viszont a bázis saját kezdőpontjánál teljesen nem-B⁺ alakban (tulajdonképpen BOH alakban) kell lennie, ami egyenértékű a fölös gyenge sav esetében a teljesen nem-B⁺ alakot jelentő oldhatatlan BS-sóval. Disszociált állapotból — nemdisszociált állapotba: ez az erős sav titrálásának is a menete. Látjuk tehát, hogy fölös gyenge savval képzett oldhatatlan sóik által az erős bázisok is meggyöngíthetők és így elválasztás nélkül titrálhatóvá tehetőek.

A számítások a következők:

A kezdőpontot láttuk 20.) szerint. A végpontnál legfeljebb $w = v c_{B^+}$ bázisgyök lehet oldatban.

$$c_{s'} = \frac{L_{BS}}{C_{B'}} = \frac{v}{w} \frac{L_{BS}}{w}$$

ezt a sav disszociáció-egyenletébe helyettesítve és $c_{H'}$ -t kifejezve :

$$c_{H'} = \frac{w_{CHS}}{v} \frac{K_s}{L_{BS}}$$

Ha L_{BS} elég kicsi, W_s -höz képest $vc_{s'}$ elhanyagolható. W_s -ból W_B mennyiség a csapadékban van. A HS -ből maradt tehát az oldatban : $W_s - W_B = v_{CHS}$. Ezt összevonva az előbbi egyenlettel :

$$c_{H'}^{II} = \frac{w(W_s - W_B)}{v^2} \frac{K_s}{L_{BS}} \dots\dots\dots 23.)$$

17.) és 20.)-ből

$$T_s = \log \frac{W_s W_B}{w(W_s - W_B)} \dots\dots\dots 24.)$$

Ezt két részre bonthatjuk : a 21.) egyenletre és egy póttagra :

$$T_s = \log \frac{W_s}{w} + \log \frac{W_B}{W_s - W_B} \dots\dots\dots 24 a.)$$

Amint látható, T_s nem lehet kisebb, mint a 22.) egyenletben, de elképzelhetőleg nagyobb sem lehet, mint a tiszta oldható gyenge sav teriméje [13.) egyenlet], hanem jelen esetben

$$\log r < T_s < \log r^2$$

Az ilyen módon meggyöngyített erős bázis titrálásánál zavar a $c_{H'}^{II}$ -nél jelenlévő fölös gyenge sav. Ha a BS -só nagyon rosszul oldódik, megpróbálhatjuk a sav fölöslegének a $c_{H'}^I$ -pont felé való egyszerű visszamérését.

Az új $c_{H'}^I$ jele legyen $c_{H'}^{I, II}$, értéke :

$$c_{H'}^{I, II} = K_s \frac{W_s - W_B}{w} \dots\dots\dots 25.)$$

minthogy már csak $W_s - W_B$ gyenge sav van az oldatban.

Célhoz vezethet a fölös gyenge sav rögtönzött eltávolítása az oldatból valamely rosszul oldódó másik DS só képzése által, amikor azonban szükséges feltétel :

$$L_{BS} > L_{DS}$$

mert ekkor a DS só nem zavarja a BS só felső pontjának titrálását. Lassanként a BS só is DS sóvá alakul át. Az oldatból kicsapódó DS só helyett semleges sónak kell visszamaradnia.

Komolyan számításba jöhet a fölös gyenge sav visszamérése magának a mérendő B' bázisonnak valamely ismert oldatával. Ekkor nem kell új kritikus pontokat tekintetbe venni.

Az a speciális eset, amikor a HS gyenge savat éppen egyenértékű BOH bázissal kötjük le a rosszul oldódó BS sóvá, minket kevésbé érdekel, mivel ez a tiszta titrálható só esete volna. Kémiai elegyből ilyen csak kvantitatív elválasztással nyerhetünk, amit éppen elkerülni akarunk. Mindenesetre egyenleteimben ez az eset is bennfoglaltatik, ha $W_s = W_B \pm w$.

Mutatis mutandis: a fenti egyenletek gyenge bázisokra és erős savakra is érvényesek. Végeredményben

bármely erős vagy gyenge, sav vagy bázis titrálási teriméjét a titrálható, terimébe (illetőleg a fölösleges alkatrészeket a titrálandó terimén kívülre) szoríthatjuk s ezzel a kérdéses alkatrészt valamely elegyben magában megtitrálhatóvá tehetjük.

Nem szólok bővebben a savanyú és bázisos sók, illetve a komplexek képződésével járó látszólagos változásairól a diszociációs állandónak. Amennyiben ezek az oldható sav koncentrációját HS (bázisoknál BOH) alakú egyenértékek elvonásával (oldhatatlan só v. komplex alakjában) csökkentik, a hatás a sav (bázis) oldhatatlanná tételével egyenértékű s a 14.)—18.) egyenletek érvényesek rájuk. Viszont, ha az oldat S' (ill. B') ionjait nem S' (ill. nem B') alakba hozzuk, a 19.)—24.) egyenletek szerinti hatást várhatunk. Természetesen az egyenletekben lévő állandók némileg más értelmet nyernek. Helykimélés miatt nem tárgyalom részletesen továbbá valamely nehezen oldható sav meghatározását rosszul oldódó sója jelenlétében. Kvalitatíve az eredmény az, hogy a kezdőpont feljebb, a végpont lefelé tolódik a K_s állandójú, tiszta, oldható sav megfelelő pontjainál. T_s ilyenkor rendkívül kicsire szorulhat, ami egymagában elégséges feltétele az „egy pontra titrálásnak”. T_s értéke ugyanis

$$T_s = \log \frac{W_B - w}{W_B - W_s + w} \cong \log \frac{W_B}{W_B - W_s} \dots 26.)$$

ami általában szokatlanul kicsi terime.

Ha valamely alkatrészt a fentiek alapján új titrálási eljárást akarunk kidolgozni, a titrálás valószínű lefolyását papíron is kidolgozhatjuk. Minthogy azonban már egyszerű esetben is, főképpen a jelenlévő egyéb alkatrészek és az indikátorok egyéni tulajdonságai folytán a számítási adatok a legcélzerűbb gyakorlati kivitelnek csak valószínű közelítései, legalább is az átcsapási pontokat a megfelelő titrálási görbék közvetlen fölvétele által kell és

célszerű is meghatározni. A titrálásnál szereplő anyagok jelenlétében, lúgos és savanyú oldalról indulva keresztültitrálunk a várható T_s terimén s megállapítjuk a pH -nak a fogyott lúgtól (savtól) való függését. A titrálandó és titrálható pontok helyét így fedjük fel a legjobban. Ezután választjuk ki a legmegfelelőbb indikátort, illetőleg ezen görbék tulajdonságai alapján szabjuk meg a módszer valószínű végleges kivitelét. A legtöbb esetben új módszer kidolgozására a fenti egyenletek kvalitatív útmutatása is elegendő; a szükséges pontos adatoknak csupán közvetlen meghatározására szorítkozhatunk.

Az éppen ismertetett elmélet helyességét és alkalmazhatóságát nemcsak a segítségével készült, komplexreakciókra alapított és jelen dolgozat első részében ismertetett kovasav- és aluminium- mérések bizonyítják. A gyakorlatban már régen bevált egy csapadékos-acidimetriás titrálás, amelyre az elmélet pontról-pontra alkalmazható: ez pedig a BLACHER¹-féle kálium-palmitátos eljárás az összes keménység meghatározására. A módszer ismertetésétől, mint közismert dologtól, itt eltekintek. Az elmélet szempontjából az eljárás lényege az, hogy az erős bázis kalciumot és magnéziumot oldhatatlan palmitátjuk képződése alapján olyannyira meggyöngítjük, hogy ezek már a fenoltalein pirosodási pontjánál is (kb. $pH = 8.5$) teljesen nemdisszociált alakban (i. e. oldhatatlan és így nemdisszociált palmitátjuk alakjában) vannak. Sőt a BLACHER-féle módszer a titrálási végpontokat is fedésbe hozza azáltal, hogy a mérendő oldatot előzőleg fenoltaleinre neutralizáltatja és csak ezután téteti hozzá a káliumpalmitátot.

A kalciumot egyébként karbonátjának képződése alapján is megtitrálhatjuk, amennyiben a BLACHER-féle eljárásban csupán az alkoholos káliumpalmitát-oldatot kell vizes $\frac{1}{10}$ nátriumkarbonáttal helyettesíteni. Minthogy azonban a kalciumkarbonát ezen titrálás számára vízben nem eléggé oldhatatlan, a titrálást 50%-os alkoholos közegben kell végeznünk, ami által a kalciumkarbonát oldhatóságát kellőképpen leszorítottuk. A módszer egyetlen előnye a vizes $\frac{1}{10}$ Na_2CO_3 -oldat állandósága és könnyű eltarthatósága.

Összefoglalás.

Ismertettem a kovasavnak és az aluminiumnak új acidimetriás titrálását. Mindkét módszer oly körülményeket enged meg a jelzett alkatrészek meghatározásánál, amelyek mellett a régi módszerekkel dolgozva a mérések kivihetetlenek lettek volna.

¹ Chem. Ztg. 37 (1913.) 6., 57.

A közölt módszerek pontosságára kísérleti adatokat közöltem.

Egybázisú savak esetének példáján indulva felállítottam a csapadékos-acidimetriás (ill. komplexes-acidimetriás) titrálások elméletét. Ennek során kimutattam azt, hogy két titrálási pont alkalmazásával, megfelelő csapadék, ill. komplex képződésével járó reakciók segítségével adva van a lehetőség bármely kémiai alkatrész közvetlen meghatározására szolgáló acidimetriás módszer kidolgozására.

* * *

Nem mulaszthatom el, hogy köszönetemet fejezzem ki méltóságos BUCHBOCK GUSZTÁV dr. e. ny. r. tanár úrnak munkám közben adott jótanácsaiért és dolgozatom szíves előzetes átnézéséért.

Hálával tartozom méltóságos báró NOPCSA FERENC dr. úrnak, a m. kir. Földtani Intézet igazgatójának, hogy munkámnak az Intézet agrokémiai laboratóriumában való elkészítését és megjelenését lehetővé tette,

valamint EMSZT KÁLMÁN dr. m. kir. főgeológus, fővegyész úrnak munkám iránt való állandó figyelméért és támogatásáért.