

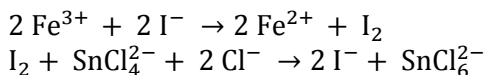
Mihucz Viktor Gábor

## A redoxtitráláson alapuló vasmeghatározási módszerek története

Szerte a világon az analitikai kémia volt a vegyészet legkorábban művelt ága. Minden ország elsődleges igénye, hogy természeti kincseit megismerje. Különösen igaz volt ez az ipari forradalomnak nevezett átfogó társadalmi, gazdasági és technológiai változás során, mely 1769 és 1850 között először Nagy-Britanniában, majd Európa és Észak-Amerika területein zajlott le. Az átalakulás az eleinte szénfűtésű gőzgép feltalálásával és a textilüzemekben elindult gépesítéssel kezdődött. Az ipari forradalom technológiai és gazdasági folyamatainak a gőzhajtású hajók, csónakok és a gőzvasút bevezetése adott újabb lendületet. A vas egyre növekvő alkalmazása miatt megjelent az igény a vas egyre pontosabb meghatározását lehetővé tévő módszerek kidolgozására.

A 19. század közepén az analitikai kémiában a térfogatos elemzés (*titrimetria*) került előtérbe. A titrimetria úttörői francia tudósok voltak, akik térfogat leolvasására alkalmas üvegeszközből úgynevezett mérőoldatot adagoltak a folyékony vagy feloldott szilárd minta ismert mennyiségéhez. A reakció befejeztét színváltozással állapították meg általában egy, erre a célra alkalmas vegyülettel (pl. bizonyos növények levélvel). A magyar nyelvben is meghonosodott *titrimetria*, *titrálás* szó eredete bizonytalan, hiszen a *titre* szó franciául jelenthet *címet*, *címkét*, *nemesfémek finomságát*; általában véve anyagok megfelelőségének mértékére utalhatott.

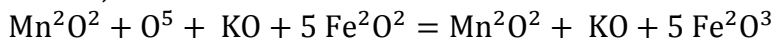
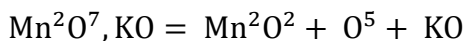
A legrégebbi térfogatos elemzési eljárás az acidi-alkalimetria és az argentometria. A jódnak, illetve jodidnak első felhasználása a titrimetriában nem sokkal felfedezése után HOUTON DE LA BILLARDIÈRE nevéhez fűződik (1826-ban). Alkoholos jódmérőoldatot DU PASQUIER használt először 1840-ben. DUFLOS 1845-ben vasat határozott meg jodometrián. A vas(III)-oldathoz kálium-jodidot adott, a felszabaduló jodot ón(II)-klorid mérőoldattal határozta meg a következő egyenletek szerint:



A DUFLOS által kidolgozott módszer azonban nem eredményezett mindig pontos eredményt. Ugyanebbe az évtizedbe esik a permanganometria első alkalmazása is. A kálium-permanganátot MARGUERITTE vezette be 1846-ban. Vasat határozott meg vele. Rövid, de tartalmas és világos közleményben számolt be munkájáról. Bevezetőjében MARGUERITTE rámutat a vasmeghatározás fokozódó jelentőségére, és arra, hogy megfelelő, gyors és pontos módszer nem ismeretes e célra. Az ő módszerét a vasöntőmester is elvégezheti. Alapja a kaméleon (kálium-permanganát) reakciója az alacsonyabb oxidációs fokú vassal. (A kálium-permanganátot sokáig kaméleonoldatnak is hívták.)

Idézzük csak MARGUERITTE eredeti közleményének néhány fontos részletet SZABADVÁRY FERENC Széchenyi-díjas magyar vegyész-mérnök, egyetemi tanár, akadémikus fordításában:

*„A vasprotoxid és kaméleon reciprok hatása a következő egyenlettel fejezhető ki:*



*Látjuk tehát, hogy a permanganát 1 ekvivalense 10 ekvivalens vasprotoxidot tud oxidálni. Felesleges mondanom, hogy az oldat, amelyben a reakció végbemegy, feles savat tartalmazzon, hogy a keletkező vasoxid és mangánoxid ki ne váljon...*

*Egy kísérletem meggyőzött a fenti egyenlet helyességéről: 0,350 g vashoz, melyet sósavban oldottam, 0,198 g szép kristályos kálium-permanganátot adtam, vagyis olyan mennyiségeket, melyeknek elméletileg egymást közömbösíteniök kell. S valóban, ha ezenfelül még 0,002 g kaméleont adtam hozzá, már rózsaszínű lett az oldat.*

*Ezen tapasztalatok alapján tehát a következő lépéseket kell tenni:*

- 1. Feloldani az ércet valamilyen savban (pl. sósavban).*
- 2. A keletkezett vasoxidot vasprotoxiddá alakítani, ehhez cinket, kénessavat vagy nátrium-szulfidot lehet használni, utóbbi esetekben a folyadékot fel kell forralni a kénessav elűzésére.*
- 3. Ezután óvatosan adagolni a normál kaméleonoldatot, egészen addig, amíg az oldat rózsaszínű lesz, és leolvasni a bürettán a fogyást.”*

Ez volt az első olyan közlemény, ahol kémiai reakció egyenlettel volt kifejezve. A korabeli kémiai tárgyú könyvekben ilyeneket nemigen

lehetett látni. Ezt a hagyományt törte meg KARL HEINZ SCHWARZ első, 1850-ben megjelent térfogatos elemzésről szóló könyve, a **Praktische Anleitung zu Massanalysen (Titrir-Methode)**. Már SCHWARZ is kiemelte a titrimetria jelentőségét az ipar számára: *„A térfogatos elemzés segítségével sikerült a mennyiségi analízist a gyakorlati életbe bevezetni. Meg lennék elégedve, ha művemmel csak kismértékben is hozzájárulhatnék ahhoz, hogy Németországban is megnyissam azt az utat, melyen át a tudomány behatol az ipar és technika szorgalmas életébe.”*

A vasércekben a leggyakrabban hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) és limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) fordul elő. E vasércek forró, tömény sósavval oldhatók fel sikeresen. A sósav elterjedését a salétromsavhoz és kénsavhoz képest az indokolja többek között, hogy mind a vas(II)-, mind a vas(III)-ion kloridionokkal stabil klorokomplexeket képez. A vas(III)-klorokomplexek jellemző mélysárga színűek. Mivel a Fe(III)-ionok nem reagálnak a permanganáttal, a minta vas(III)-ionjait vas(II)-ionokká kell redukálni. A redukálószer kiválasztásához MARGUERITTE megnézte, hogy milyen más anyagok fordulhatnak elő vas mellett, és ezek jelenlétében is kipróbálta módszerét. Úgy találta, hogy a mintához feleslegben adagolt kénessavval végzett redukció esetén az arzén(V) és a réz(II) is protoxiddá redukálódik, és ezek is fogyasztanak mérőoldatot. A kénessavas redukciót azért kedvelik a mai napig is, mert a kénessav feleslege savas oldatból melegítéssel könnyen eltávolítható. Ezért MARGUERITTE arra a következtetésre jutott, hogy jobb a fémcinkkel történő redukció. Idézzünk újra MARGUERITTE eredeti közleményéből!

*„Ami a pontosságot illeti, mindenki 100-ból 1 és 1,04 közti pontossággal határozhatja meg a vasat egy ércben; gyakorlott vizsgáló esetén a pontosság 1% alá megy. A permanganát-mérőoldat elég stabilis. Egy hónapig használtam ugyanazon oldatot, és titere (a mérőoldat pontos koncentrációja) nem változott. Csupán vigyázni kell, hogy szerves anyagokkal ne lépjen érintkezésbe.”*

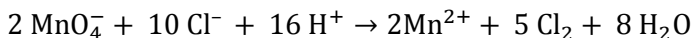
Mára már tudjuk, hogy a permanganát-mérőoldat azért nem stabilis, mert a  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoxpár nagy standardpotenciálja ( $\varepsilon^0 = +1,52 \text{ V}$ ) miatt a vizet bontja a következő egyenlet szerint, hiszen a víz oxidációjának megfelelő redoxpotenciál a pH-tól függően +0,41 és +1,23 V között változik:



A bomlási reakció azonban lassú. A reakciót fény, hő, savak, lúgok, mangán(II)-sók és a barnakó (mangán-dioxid) katalizálja. A legnagyobb gondot azonban a mangán-dioxid jelenti, mert még a legnagyobb tisztaságú permanganát mellett is megjelenik az oldatkészítéshez használt vízben lévő oldott szerves anyagok és por hatására. A bomlás kiküszöbölésére az elkészített mérőoldatot 24 óráig állni kell hagyni, majd rövid ideig melegíteni kell, hogy felgyorsuljon a szerves anyagok oxidációja. Ezt követően le kell szűrni. Az így keletkezett oldatot sötét színű üvegben tárolják sötétben. A mérőoldat pontos koncentrációját azért időnként szükséges ellenőrizni. Ehhez pl. arzén(III)-oxidot vagy oxálsavat lehet alkalmazni, ahogy azt BUSSY, illetve HEMPEL javasolta először.

MARGUERITTE a permanganát-mérőoldat hatóértékét 1 g zongorahúrra állította be. Közleményében ismertette az ércék és ötvözetek vizsgálatát és utalt arra, hogy az eljárás más protoxidokkal rendelkező fémek meghatározására is alkalmazható lehet. Hogy a kortársak szemében sokszor mennyire inkább a feltaláló neve, mint a módszer tartalma szabja meg egy eredmény értékét, azt jól mutatja, hogy MARGUERITTE módszerét BERZELIUS **Jahresbericht** című folyóiratában 12 sorban ismertette. Az utána következő lapon egy, akkor már híres francia vegyész és egyetemi tanár, PÉLOUZE mára rég feledésbe merült egyik módszerének BERZELIUS 92 sort szentelt.

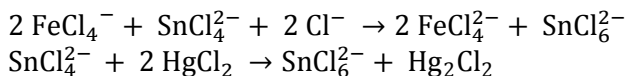
1862-ben igen nagy feltűnést keltett, hogy az addigra széles körben elterjedt MARGUERITTE-féle permanganometriás vasmeghatározásról egyesek azt állították, hogy nem ad kielégítő eredményeket az előírt sósavas közegben, csak kénsavas közegben pontos. A neves német vegyész, FRESSENIUS ellenőrző vizsgálatai igazolták ezt az állítást. Mai szemmel nézve az  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $\varepsilon^0 = +1,52 \text{ V}$ ) és a  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  ( $\varepsilon^0 = +1,36 \text{ V}$ ) redoxpárok standard redoxpotenciáljának pusztán kvalitatív összehasonlításával is érthető, hogy a permanganácion oxidálni tudja a kloridiont a következő egyenlet szerint:



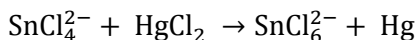
A reakció híg sósav esetén azonban nagyon lassú, csak szilárd káliumpermanganát és tömény sósav esetén gyorsul fel. Az ily módon kivitelezett reakciót használják a klórgáz laboratóriumi körülmények

közötti előállítására. A vasércek feltárásához azonban láttuk, hogy a sósav a legmegfelelőbb sav.

KESSLER a vas(III)-at a szokásos, de nehézkes cinkes eljárás helyett ón(II)-kloriddal redukálta, és ennek feleslegét higany(II)-kloriddal kötötte meg.



A keletkező higany(I)-klorid fehér csapadékként kiválik az oldatból. Vízben való kis oldhatósága miatt a higany(I)-klorid nem reagál a permanganáttal. Ha az ón(II)-ionokat nagy feleslegben alkalmazzák, a higany(II) redukciója nem áll meg higany(I)-nél:



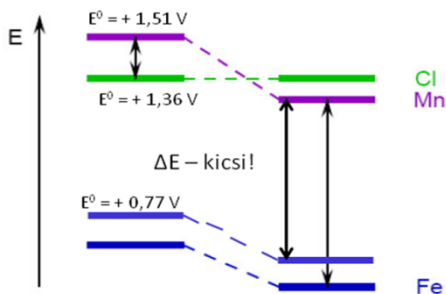
Fémhigany válik ki, mely azonban reagál a permanganáttal. Ha a higany(II)-klorid hozzáadásával az oldat megsűrűl, akkor azt jelenti, hogy túl sok ón(II)-t használtunk a redukcióhoz. Ilyen esetben a mintát ki kell dobni, és a redukciós lépést egy újabb mintával meg kell ismételni.

Az eljárást KESSLER azonban csak dikromáttal történő vasmeghatározásra ajánlotta, mivel a permanganometriás titrálásnál sósavas lesz tőle az oldat, ami pontatlanná teszi a módszert. Később KESSLER rájött arra is, hogy a permanganátos eljárás sósavas közegben is pontos mangán(II)-sók jelenlétében, azonban nem gondolt arra, hogy ezt a meghatározást saját kényelmes redukciójával összekapcsolja. Ahogy gyakran megtörténik, KESSLER egyik eljárását sem vette át a gyakorlat és feledésbe merültek. A mangán(II)-sók kedvező hatását majdnem húsz évvel később ZIMMERMANN 1861-ben újra felfedezte. A kloridion zavaró hatását ZIMMERMANN azzal magyarázta, hogy a sósavat egy instabil vas-peroxid oxidálja. Ma már tudjuk, hogy a vas(II)-ion indukálja a klorid oxidációját, de ebben többek között a permanganáttal többlépcsős redukciója során keletkező Mn(III) szpecies játszik fontos szerepet. A Mn(III)  $\rightarrow$  Mn(II) redukció egy elektront igénylő nagyon gyors reakció. Nem is meglepő, hogy a Mn(III)-ion csak komplex vegyületekben stabilizálható. A kloridion pedig nagyon készségesen tudja szolgáltatni a Mn(III)-ionnak a Mn(II)-vé történő redukációjához szükséges elektront, miközben saját maga

elemi klórrá oxidálódik. A vasredukció azonban ZIMMERMANN idejében még mindig cinkkel történt. Csak öt évvel később kapcsolta össze REINHARDT a KESSLER-féle redukcióval és így alakult ki ez a máig is olyan fontos módszer. A ZIMMERMANN–REINHARDT-reagens mangán(II)-szulfátot, kénsavat és foszforsavat tartalmaz. A mangán(II)-szulfát szerepe, hogy csökkentse a  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , illetve a  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$  redoxpárok standardpotenciálját. A standardpotenciál érték csökkenésének szemléltetésére induljunk ki a  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoxpárra felírt Nernst-egyenletről:

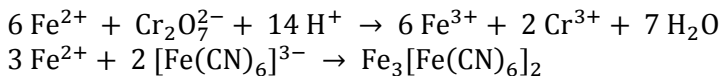
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ha az oldat hidrogénion-koncentrációját 1 M-ra állítjuk be, és a rendszer csak  $\text{Mn(II)}$ -sót tartalmaz (akkor a  $[\text{Mn}^{2+}] \approx 1$  M-nek vehető), továbbá a permanganátion koncentrációját jó közelítéssel  $10^{-6}$  M-nak véve (hiszen szennyezésmentes oldatok nem léteznek), az  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoxpár potenciálja +1,24 V. Ez kisebb, mint a  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  standard redoxpotenciálja ( $\varepsilon^0 = +1,36$  V). Ha csak kvalitatív képpel akarunk érvelni, akkor azt is mondhatjuk, hogy a  $\text{Mn(II)}$ -ion koncentrációjának növelésével csökken a logaritmikus tört értéke, következésképpen a redoxpotenciál értéke is. Ugyanakkor a fenti megfontolás alapján a  $\text{Mn(II)}$ -ion csökkenti a  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$  redoxpár potenciálját, és ezzel e pár oxidálóképességét is. A ZIMMERMANN–REINHARDT-reagensben jelenlévő foszfátionoknak kettős szerepük van. Egyrészt, mivel stabil komplexet képeznek háromértékű fémionokkal [pl.  $\text{Fe(III)}$  és  $\text{Mn(III)}$ ], tovább csökkentik a  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$  redoxpár potenciálját, de természetesen a  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  redoxpárét is. Ez utóbbi azért is fontos, mert a  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoxpár potenciáljának csökkenésével a kálium-permanganát veszít oxidálóképességéből. Minél nagyobb az oxidáló- és redukálószer redoxpotenciálja közötti különbség, annál nagyobb valószínűséggel megy végbe a reakció a két redoxpár között. Másrészt, a foszfátionok a  $\text{vas(III)}$ -ionokkal szintelen komplex vegyületet képeznek, mely stabilisabb, mint a mélysárga színű  $\text{vas(III)}$ -klorokomplex. Így az oldat szintelen lesz, és a permanganát-mérőoldat elszíntelenedése a végpontban könnyebben észlelhető. A ZIMMERMANN–REINHARDT-féle vasmeghatározás során fellépő redoxpotenciál-változások az alábbi ábrán foglalhatók össze:



Mint fentebb említettem, vasat savas közegben dikromácionokkal is meg lehet határozni. A dikromácionokkal végzett eljárásokat kromatometriának szokás nevezni. A kálium-dikromát-mérőoldatot egymástól függetlenül nagyjából egyidejűleg SCHABUS és PENNY vezette be az 1850-es évek elején, mindketten a vas permanganometriás meghatározásának alternatívájaként. A kálium-kromát viszonylag olcsó anyag, ugyanakkor stabil is, így a belőle készített mérőoldat hosszú ideig eltartható, nem szükséges ellenőrizni koncentrációját szakszerű tárolás közben. A permanganáthoz képest gyengébb oxidálószer, standardpotenciálja közel azonos a  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  redoxpáréval, így a vas-meghatározás során kloridionok zavarására nem igazán kell számítani. A meghatározások különböző savas közegben végezhetők, így a minta savanyítására alkalmazható sósav, kénsav, sőt még perklórsav is. Mivel a dikromácion főzéssel nem bomlik, a kromatometria volt az első olyan térfogatós elemzési módszer, mely lehetővé tette számos szerves vegyület meghatározását, ugyanis e vegyületekre sok esetben az jellemző, hogy reakcióik savkatalízist és hosszabb ideig tartó melegítést igényelnek a kémiai egyensúly eltolására, és egyúttal a reakció végbemenetelére. A kromatometria hátrányai közé tartozik, hogy a dikromácion az oldat pH-jától függően polimerizálódik és különböző összetételű specieszek keletkeznek (pl.  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  stb.). Másik nagy hátránya, hogy a permanganometriához hasonlóan a dikromácion redukciója során is többelektronos átmenetekkel kell számolnunk, mely bonyolult kinetikájú reakciólépésekhez, számos közttermékhez vezet. Ezek végeredménye számos nemkívánatos indukált reakció. SCHABUS a bemért vizsgálandó vas(III)-tartalmú mintát cinkkel redukálta, és addig titrálta kromátoldattal, míg a folyadék egy kivett cseppje a vörösvérleűgősnak is nevezett kálium-

hexaciano-ferrát(III)-mal már nem adta a jellegzetes Turnbull-kék elnevezésű csapadékot.



A végpontjelzés azért volt nehézkes, mert a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  átalakulásnak megfelelő narancssárga  $\rightarrow$  zöld átmenet nehezen észlelhető, főleg ha az oldatban lévő egyéb ionok is színesek. A meghatározandó vegyület koncentrációjától függően az oldat hígítása pedig nem mindig lehetséges. A vas kromatometriás meghatározásánál a végpontjelzést végül a redoxindikátorok családjába tartozó difenil-amin bevezetésével sikerült megnyugtatóan megoldani. PENNY módszere a SCHABUS által kifejlesztetthez hasonló volt, csak más koncentrációkat alkalmazott. A már említett SCHWARZ könyvében megjegyezte, hogy erre a módszerre nincs is szükség, mivel a permanganometriás módszer kielégítő. Az a vélemény sem indokolja az új eljárást, hogy a permanganátoldat bomlékony, mert ha a reagenst PÉLOUZE szerint készítjük, akkor az kielégítően stabilis. *„Különben is a tapasztalat azt tanítja, hogy minden olyan elemzés, ahol a reakció befejeztét cseppek kivételével és többszöri csepróbával kell egy reagenssel becsepegtetett tányéron, vagyis a folyadékon kívül észlelni, körülményes és pontatlan. Ilyen módszerhez csak akkor szabad nyúlni, ha semmilyen más út nincsen”* – írja könyvében SCHWARZ. A vas kromatometriás meghatározása végül mégis elterjedt a kloridionnak a vas permanganometriás meghatározására gyakorolt zavaró hatása miatt.

Noha azt gondolnánk, hogy az 1845-ben kezdődő és közel 40 évig tartó útkeresés a vasnak ércekben való meghatározására a ZIMMERMANN-REINHARDT-reagens bevezetésével lezárult, később is születtek javaslatok vasmeghatározásra térfogatos elemzési módszerekkel. Így például már a 20. században a cérium(IV)  $\rightarrow$  cérium(III) egyelektronos átmeneten alapuló cerimetriás módszert is javasolták vas(II) meghatározására. Az analitikai kémia mint alkalmazott tudomány ezzel is csak azt igazolta, hogy képes megújulni és alkalmazkodni a különböző korok követelményeihez is.



A szövegben megemlített és manapság kevésbé ismert tudósok életrajzi adatai SZABADVÁRY FERENC *Az analitikai kémia módszereinek kialakulása* c. műve alapján, melyet az Akadémiai Kiadó jelentetett meg 1959-ben, s mely mű jelen közlemény alapjául is szolgált:

---

BUSSY, Antoine Brutus (1794-1883)	Gyógyszerész, a kémia tanára, majd igazgatója a párizsi gyógyszerészi főiskolán, a Francia Tudományos Akadémia tagja.
DUFLOS, Adolphe (1802-1889)	Franciaországban született Artenais-ben, ott is tanult. Később Németországba költözött, és végül a gyógyszerészeti kémia tanára lett a boroszlói (ma Wroclaw, Lengyelország) egyetemen. 1869-ben szembántalmi miatt visszavonult az oktatástól. Számos, elsősorban gyógyszerészeti és toxikológiai könyv szerzője.
DU PASQUIER, Alphonse (1793-1848)	Orvos, majd a lyoni orvosi főiskolán lett a kémia tanára.
HOUTON DE LA BILLARDIÈRE, Jacques Julien (1755-1834)	Kémiantanár a roueni főiskolán, a Párizsi Akadémia levelező tagja.
KESSLER, Friedrich Christian (1824-1896)	Különböző német technikumokban kémia- és fizikatanár, majd igazgató.
PENNY, Frederick (1816-1869)	Gyógyszerész, a kémia tanára a glasgow-i egyetemen.
MARGUERITTE, Frédéric	A párizsi gázművek alkalmazásában állt. Születési adatait és pályafutását homály fedi. Mintegy tíz kémiai tárgyú közleményt írt összesen.

---

---

SCHABUS, Jacob (1825-1867)

A bécsi Kereskedelmi Akadémia természet-tanára.

---

SCHWARZ, Karl Leonard  
Heinrich  
(1824-1890)

A németországi Eislebenben született. Tanulmányait különböző egyetemeken folytatta, köztük Párizsban is. Itt PÉLOUZE mellett működött, aki GAY-LUSSAC utóda volt az *École Polytechnique*-en és titrimetriás módszerekkel foglalkozott. Itt ismerkedett meg SCHWARZ ezen analitikai eljárásokkal. Boroszlón lett egyetemi magántanár. Nevéhez fűződik a nátrium-tioszulfát-mérőoldat felhasználása a jodometriában. Később az osztrák nehéziparban töltött be különböző állásokat. 1865-ben a grazi egyetemre hívták.

---

ZIMMERMANN, Julius  
Clemens (1856-1885)

A müncheni egyetemen a híres BAEYER, illetve VOLHARD professzor asszisztense.

---

*Hempel és Reinhardt életrajzi adatait homály fedi.*

---