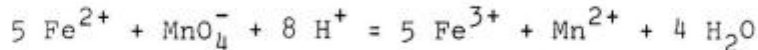


20. Vas(III)ionok meghatározása sósavas közegben
Zimmermann és Reinhardt szerint

A mérés elve: Az eljárást vastartalmú ércek és ötvözetek vastartalmának sósavas feltárása után történő meghatározására használják. A vas(II)ionok savas közegben a kálium-permanganáttal a



egyenlet szerint reagálnak.

$$M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ mol}$$

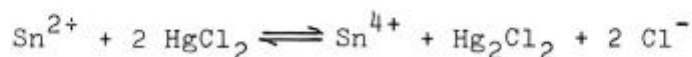
Hasonlóan a 19. feladathoz, 1 cm^3 $0,02 \text{ mol KMnO}_4/\text{dm}^3$ koncentrációjú mérőoldat $0,1 \text{ mmol}$, azaz $(55,847) \cdot (0,1) = 5,5847 \text{ mg}$ vas(III)iont mér.

A vas(II)ionok sósavas közegben való permanganometriás titrálása során mérőoldat-túlfogyást tapasztalnánk, mivel a titrálási reakcióban a kálium-permanganát a vas(II)ionokon kívül a kloridionokat is oxidálná klór-gáz képződése közben. A mérést tehát a kloridionok zavarják. A kálium-permanganát több elektronos redukciója során ui. közbülső oxidációs állapotú átmeneti termékek képződhetnek, így Mn(VI), Mn(V), Mn(IV) és Mn(III)-tartalmú vegyületek, melyek mindegyike oxidáló hatású. Az említettek valamelyike az oldatban jelenlevő sósav kloridionjait gyorsabban oxidálja klórrá, mint a meghatározandó vas(II)ionokat vas(III)ionokká.

Mivel a vizsgálandó minták a vasat sósavas oldás után vas(III)ionok alakjában tartalmazzák, a mérést a vas(III)ionok redukálásával kell kezdeni. A redukciót ón(II)-klorid-oldat kis feleslegével végezzük:



A reakciósebesség meggyorsítására ezt a műveletet forró oldatban végezzük. Az ón(II)-klorid-oldat feleslegét higany(II)-kloridoldattal eltávolítjuk:



A kiváló kalomel csapadék a továbbiakban nem zavarja a titrálást. Ha az ón(II)-kloridot nagy feleslegben alkalmaztuk,

a higany(II)-klorid fémhiganyig redukálódhat, s ez a permanganátos titrálásnál hibát okoz. A kálium-permanganát ui. oxidálja a fémhiganyt. Ennek elkerülésére úgy járunk el, hogy a forró vas(III)-oldathoz cseppenként adagoljuk az ón(II)-kloridot a vas(III)ionok sárga színének eltűnéséig (és még egy cseppet adva), majd a lehűtött oldathoz gyors mozdulattal, nagy feleslegben adjuk a higany(II)-kloridoldatot. Ha csapadék nem válik ki (kevés az SnCl_2), vagy a kivált csapadék megszűrjük (sok az SnCl_2) a redukción új oldattal meg kell ismételnünk. Ha a higany-kloridot nem elég gyorsan elegyítettük az oldattal, kristályos csapadék helyett amorf csapadék válik ki és kevés permanganátot fogyaszthat.

A kloridionok zavaró hatásának kiküszöbölésére való a Zimmermann-Reinhardt-oldat (mangán(II)-szulfát, kénsav és foszforsav elegye). A mangán(II)ionok megakadályozzák, hogy a kálium-permanganát a kloridionokat klórrá oxidálja. A permanganát ui. Mn(IV)ionokká oxidálja a Mn(II)ionokat, s ezek a vas(II)ionokat gyorsabban oxidálják vas(III)ionokká, mint a kloridionokat. (A rendszer redoxipotenciálja a klór-klorid rendszer redoxipotenciálja alá csökken, s emiatt már nem fejt ki olyan erős oxidáló hatást, mint a Mn(II)ionok távollétében.)

A Zimmermann-Reinhardt-oldatban levő foszforsav a végpont észlelését könnyíti meg, mivel a vas(III)ionokkal színtelen komplex vegyületet ad. A komplexképződés egyidejűleg eltolja a vas(III)-vas(II) redoxirendszer potenciálját negatív irányba, ami a vas(II)ionokat igen erélyesen redukálhatóvá teszi. Ezzel a $\text{MnO}_4^- - \text{Fe}^{2+}$ reakció gyorsul a $\text{MnO}_4^- - \text{Cl}^-$ reakció rovására.

A kénsav a titráláshoz a vas hidrolízisének elkerüléséhez szükséges kémhatást biztosítja.

Az előbb említett műveletek elvégzése után az oldatot a kálium-permanganát-oldattal megtitráljuk.

Szükséges vegyszerek: 0,02 mólos kálium-permanganát mérőoldat
20%-os sósav-oldat
15%-os sósavas ón(II)-klorid-oldat
5%-os higany(II)-klorid-oldat
Zimmermann-Reinhardt-oldat (35 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 250 cm³ deszt. vízben oldva, hozzáadva 60 cm³ tömény H_2SO_4 és 150 cm³ 45%-os H_3PO_4 , majd deszt. vízzel 500 cm³-re hígítva)

Mérési eljárás: 100 cm³-es titrálólabikba analitikai pontossággal kb. 50 mg vasat tartalmazó oldatot mérünk, majd hozzáadunk 10 cm³ 20%-os sósavat és vízzel 30-40 cm³-re hígítva

gítjuk. Az oldatot forrásig melegítjük és cseppenként annyi ón(II)-klorid-oldatot adunk hozzá, míg a vas sárga színe eltűnik és utána még egy cseppet feleslegben. Az oldatot ezután lehűtjük és hirtelen 10 cm^3 5%-os higany(II)-klorid-oldatot adunk hozzá. Selymesfényű, fehér kalomel kristályok válnak ki. 1000 cm^3 -es Erlenmeyer lombikba 300 cm^3 vizet és 15 cm^3 Zimmermann-Reinhardt-oldatot mérünk és 1-2 csepp kálium-permanganát-oldattal rózsaszínűre festjük, hogy elkerüljük a reagensek permanganát fogyasztásából adódó hibát. Ebbe az oldatba mennyiségileg átmoszuk a kis titrálólombik tartalmát és hidegen, kálium-permanganát mérőoldatunkkal a rózsaszín megjelenéséig titráljuk.

A Z.R.-féle vasmeghatározást zavarják mindazon ionok, amelyek a KMnO_4 -tal a Fe^{2+} -ionokhoz hasonlóan oxidálhatók (pl. Mo, As, nitritek), valamint azok a színes ionok (pl. Co, Cr, Ni, Cu), amelyek mellett a Fe^{3+} redukciójának befejeződése nehezen észlelhető.

Feladat: Számítsuk ki a vizsgált oldat vas(III)ion koncentrációját g/dm^3 -ben.