

VIZSGÁLATOK A KATALITIKUS HATÁSON ALAPULÓ
ELEMZÉSEK KÖRÉBEN. SZELÉN, EZÜST, HIGANY ÉS JODID
MEGHATÁROZÁSA.

Doktori értekezés

Sárosi Szilvia

Miskolc, 1967.



Diss. B 489



Doktori értekezésemet a miskolci Nehézipari
Műszaki Egyetem Szervetlen és Elemző Kémiai
Tanszékén készítettem.

Őszinte köszönetet mondok dr. BOGNÁR JÁNOS
tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki a tudo-
mányos kutatómunka szellemébe és módszereibe
bevezetett és akinek munkatársaként készítet-
tem jelen értekezésemet is.

B e v e z e t é s.

Az ipari termelési módszerek nagymértékű fejlődése, a tudomány /metallurgia, orvostudomány, agrokémia, biokémia, stb./ rohamos fejlődése egyre inkább szükségessé teszi olyan érzékeny meghatározási módszerek kidolgozását, melyekkel 10^{-5} - 10^{-6} % vagy ennél kisebb nagyságrendű szennyezések - nyomelemek - kimutathatók, ill. meghatározhatók.

Nyomelem alatt egy kémiai, biológiai, vagy szerkezeti rendszer olyan kis mennyiségben jelenlévő alkatrészét értjük, mely az egész rendszer sajátosságára lényeges hatást gyakorol. A nyomelemek jelenléte ill. hiánya egyaránt lehet szükséges vagy káros. Jelentőségük tudományos és gyakorlati szempontból egyaránt igen nagy.

A tranzisztor pl. olyan germánium vagy szilícium kristály, melyet indiummal vagy arzénnel szándékosan szennyeznek. Más nyomelemek károsan befolyásolják az anyagi sajátosságokat. Néhány milliommód rész bór pl. az uránt maghasadási reakciókra alkalmatlanná teszi. A fémek és félfémek sajátosságai és a nyomelemek között szoros összefüggés van. /pl. az aluminium vezetőképessége és a vanádium-tartalom között/. /1/

Az élő szervezet mindegyike több-kevesebb nyomelemet tartalmaz.

A növények normális fejlődéséhez egész sor nyomelemre van szükség. Életműködésük szempontjából nélkülözhetetlen a réz, bór, mangán, cink, vas és klór. A bór hiánya pl. gátolja az ásványi sók felvételét a talajból.

Az ember és a magasabbrendű állat számára létfontosságú a réz, cink, vas, mangán, jód, fluor és kobalt. A jód hiánya vagy túltengése pl. életveszélyes zavarokat okozhat /golyva, Basedow-kór/. Sok egyéb nyomelem valószínűleg csak véletlenül kerül az emberi szervezetbe /az emberi hajban pl. 19 fajta fémm nyomot találtak/, lét-

fontosságú szerepük nincs.

Egyes élőlények aránylag nagy koncentrációban halmozák fel szervezetükben az ónt, ólmot, krómot. Más fajtákra ugyanezek az alkatrészek méregként hatnak.

A nyomelemek hatását azonban csak akkor lehet tanulmányozni és megfelelő módon értékesíteni, ha megfelelő elemzési módszerek állnak rendelkezésre. A nyomelemzésnek ma már igen nagy szerepe van, de jelentősége a jövőben még fokozódni fog, ha pl. a reaktorkémia által megkövetelt tisztaságot, a tiszta-fémek elemzését s a nyomelemek biokémiában való szerepét tekintjük.

A nyomelemzés klasszikus és újabban kifejlesztett módszerei, a spektrográfia, spektrofotometria, lángfotometria, polarográfia, radiokémiai módszerek, stb. újabb és újabb feladatokat oldanak meg és egyre fejlődnek. E módszerek mellett igen szép eredményeket ért el a nyomelemek kimutatásában és meghatározásában az analitikai kémia egy viszonylag fiatal ága a katalitikus analízis.

A katalitikus reakciók a kémiai analízisben. /2,3/.

A kémiai reakciók lefolyásának sebességét egyes ionok - nyomelemek - nagy mértékben megváltoztathatják anélkül, hogy maguk a reakcióban maradandó változást szenvednének. A reakcióban kifejtett katalitikus hatásuk alapján ezek az ionok kimutathatók, ill., meghatározhatók.

Mivel a katalitikus hatást kifejtő anyag a reakció folyamán regenerálódik, s így a katalizátor saját sztöchiometriai mennyiségéhez képest elvileg korlátlan mennyiségű reakcióterméket is létrehozhat, a katalitikus reakciók elsősorban érzékenyséjükkel tűnnek ki, ezenkívül szelektívek, sőt specifikusak is lehetnek, mert ritkán fordul elő, hogy ugyanazt az alapreakciót sok alkatrész katalizálja. A katalitikus reakciók többféle típusa ismeretes.

Elektronátviteli katalízis. Ebben az esetben a meghatározandó katalizátor megfelelően megválasztott redoxi-folyamatban működik. Az ilyen típusu katalízis jellemzője, hogy a katalizátorként működő redoxi-rendszer normálpotenciáljának általában a két reagáló rendszer normálpotenciálja közé kell esnie. /4/

Komplexbkatalízis. Ebben az esetben a fém-ion katalitikus hatása legtöbbször komplexképző folyamatokkal áll összefüggésben. Pl. a 3-3' dimetilnaftidin, az apomorfin és a p-feniléndiamin vizes oldatban nem reagál a kloráttal, az OsO_4 által aktivált kloráttal azonban már oxidálható. /5,6/.

A komplexkatalízis lehetőségére mutatott rá Feigl és West a szelén által katalizált metilénkék-nátriumsulfid reakcióban. A sulfid ugyanis a szelén-vegyületeket fém-szelénre redukálja, mely a fölös sulfiddal poliszulfid-szerű heterostomos $\text{S}_2\text{Se}^{0/2-}$ ionná egyesül, mely a metilénkék és nátriumsulfid között lezajló reakciót jelentősen meggyorsítja. A szabaddá váló kén és szelén a sulfid fölösleggel újra komplexszé egyesül, a szelén tehát komplex katalizátor szerepét játsza. /7/.

A komplexkatalízis különös esetei a kelátkatalizisek. Ezeknél az eseteknél a komplexképzés két irányban hathat. Az egyik esetben csökkenti a katalitikus hatást. Analitikai szempontból ez is hasznosítható, mert a komplexképzés katalizist gátló hatását a zavaró ionok meghatározására használhatjuk fel. A komplexkatalízis érdekes esete a purpurin-hidrogénhiperoxid reakció, melyben a nikkel olyan erősen gátolja a kobalt katalízisét, hogy a reakció ultramikromennyiségű nikkel kimutatására használható fel. /8/. Másik esetben a komplexképzés felfokozza a katalitikus hatást. Így a kobalt katalitikus hatása tiron segítségével jelentősen felfokozható a 2-7-dioxinaftalin, az orcin, az apomorfin, ill. difenilkarbazon peroxidos oxidációs folyamataiban. /9/.

Indukált reakciók. A katalízis különleges típusai,

amelyekben a reakció sebességét egy másik ugyanabban a rendszerben játszódó, látszólag független reakció megnöveli. Az indukáló reakció az indukált folyamattal párhuzamosan vagy azt megelőzően játszódik le. Az ilyen kapcsolt reakciókra jellemző, hogy egyik komponensük közös /aktor/. Az indukáló reakcióban az aktorral reagálót induktornak, az indukált reakcióban pedig az aktorral reagálót akzeptornak szokás nevezni.

A reakciókban katalitikus hatást kifejtő ionok mennyiségi meghatározását az teszi lehetővé, hogy a katalizált reakció sebessége általában függvénye a rendszerben működő katalizátor mennyiségének / 26. oldal/.

A reakciósebesség mérése szempontjából mindig előnyösebb, ha a katalitikus reakciónak meghatározott végpontja van. Ilyen szempontból előnyös a Landolt-effektus analitikai felhasználása.

Landolt-reakciók és analitikai alkalmazásuk.

A klasszikus Landolt-reakció /jodát-szulfid/ H. Landolt időkísérletéről kapta nevét /10/, felfedezése azonban G. Salet nevéhez fűződik. /11/.

A klasszikus Landolt-reakció és a hozzá hasonló reakciók esetében olyan redoxi-rendszerekről van szó, melyekre az időben lejátszódó folyamatok végén hirtelen fellépő jód kiválás jellemző. E Landolt-típusú reakciókkal az irodalomban számos kutató foglalkozott.

A Landolt-reakciók kinetikai vizsgálatával foglalkozott pl. C. F. Walker, G. Jørgensen, J. Eggert, L. Berczeller, B. Scharnow, E. Abel, A. Skrabal, R. Rieder, R. P. Senyál, N. R. Dhar, A. Thiel, E. Mayer, W. Roman Lewinson /12-26/.

H. Baines jodidot határozott meg Landolt-reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján /27/.

Erdey L. és Swehla Gy. a peroxid-jodid Landolt-rendszerben kifejtett katalitikus hatása alapján molibdén-

nyomokat határozott meg. /28/.

Analitikai szempontból a Landolt-reakció nagyfokú ki-
szélesítését és bővítését jelentik Bognár J. kutatásai,
melyek számos fém-ion meghatározását tették lehetővé az
irodalomban eddig még nem található Landolt-reakciók be-
vezetésével. Újfajta Landolt-típusú reakciókat is beveze-
tett, mely szükségessé tette a régi klasszikus és az új-
típusú reakciók megkülönböztetését elnevezés szempontjá-
ból is. Ezért Bognár J. a sajátos Landolt-effektus alap-
ján a klasszikus Landolt-reakciókat "jódbázisu" Landolt-
reakcióknak nevezte el az általa bevezetett "brómbázisu"
ill. "klórbázisu" Landolt-reakciókkal szemben.

Tanszékünkön intenzív kutatások folynak e reakciók-
ban katalitikus hatást kifejtő fém-ionok meghatározását
illetően.

A "jódbázisu" Landolt-reakciók analitikai alkalmazá-
sa során először a klasszikus jódát-arzenit reakcióval
foglalkoztunk, melyet a jodid mikromeghatározására érté-
kesítettünk /29/. Ezután Bognár J. kutatásai során olyan
új "jódbázisu" reakciók bevezetésére került sor, melyek
az irodalomban még nem voltak ismeretesek. /30, 31, 32/.

A "brómbázisu" Landolt-típusú reakciók esetében a
Landolt-effektust a reakció végpontjában hirtelen fellépő
brómkiválás jelzi, melynek vizuális észlelését Bognár J.
az o-tolidin alkalmazásával valósította meg. /33-36/.

A "klórbázisu" Landolt-típusú reakciók, azaz a klo-
rát-klorid-rendszer végpontját a redukálószer által meg-
határozott idő múlva klór kiválása jelzi. Alkalmas re-
dukálószer megválasztása e rendszerekben sokkal nehezebb,
mint a "jódbázisu" rendszerek esetében. E reakciók meg-
valósítási lehetőségei sokkal korlátozottabbak, mert a
 $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ rendszer normálpotenciálja sokkal pozitívabb,
mint a kedvezőbb normálpotenciálú $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}^-$ rendszeré.

A "klórbázisu" Landolt-típusú rendszerek Landolt-ka-
raktere is rejtettebb, csak a feltételek szisztematikus
felkutatásával tehetők nyilvánvalóvá. A reakció végpont-
jában fellépő klór ugyanis vizuális nem észlelhető, ezért

elengedhetetlen fontossága a hirtelen kiváló klór gyors indikálása. Olyan indikátort kell alkalmazni, amely már a klór nyomaival is élénk színreakciót ad. Követelmény az is, hogy az indikátor a reakció hőmérsékletén az oxidálószerrel, azaz a kloráttal színreakciót ne adjon. Ezeknek a követelményeknek nagyon jól megfelelt az o-tolidin, melyet Bognár J. előbb a "brómbázisu", majd a "klórbázisu" Landolt-reakciók végpontjelzésére bevezetett. /37,38/.

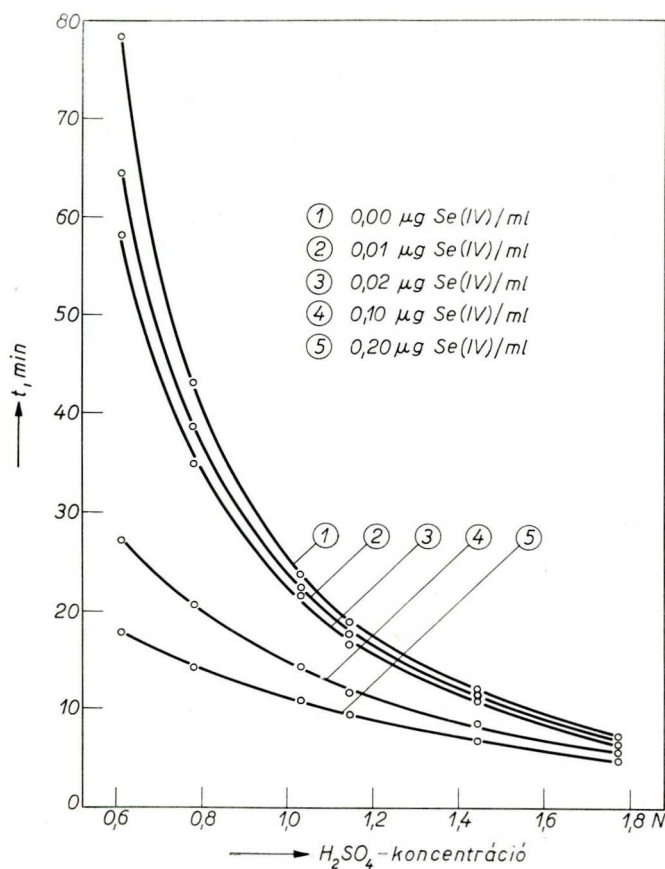
A klorát-klorid-hidrazinszulfát rendszert a vanádium katalitikus hatása alapján annak mennyiségi meghatározására használtuk fel. /39/. A rendszer behatóbb vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a szelén /IV/ katalitikus hatása a vanádiumét egy nagyságrenddel felülmúlja. Eppen ezért a klorát-klorid-hidrazinszulfát Landolt-típusú reakciót a szelén meghatározása szempontjából kívántuk értékesíteni annál is inkább, mert ilyen típusú reakciókkal a szelén analitikájában nem találkoztunk.

Feladatunk volt a szelén/IV/ mikromeghatározása a klorát-klorid-hidrazinszulfát Landolt-típusú reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján.

1. táblázat.

A reakciósebesség függése a kénsvkoncentrációtól.

Kénsvkon- centráció n	Se/IV/ μ g/ml									
	0,20		0,10		0,02		0,01		0,00	
0,61	17,58 17,58 17,75	17,64	27,08 27,17 27,25	27,17	57,45 57,92 59,00	58,12	64 64 65	64,33	79 78 78	78,33
0,78	13,83 14,33 14,17	14,11	20,17 20,33 20,33	20,28	34,67 35,00 35,03	34,90	38,00 38,50 39,17	38,56	43 43 43	43,00
1,03	10,53 10,63 10,70	10,62	14,08 14,10 14,12	14,10	21,50 21,25 21,50	21,42	22,25 22,25 22,17	22,22	23,58 23,42 23,73	23,58
1,14	9,13 9,37 9,50	9,33	11,50 11,33 11,58	11,47	16,40 16,50 16,58	16,49	17,25 17,25 17,50	17,33	18,25 18,67 19,00	18,64
1,44	6,58 6,67 6,67	6,64	8,35 8,35 8,50	8,40	10,58 10,58 10,67	10,61	10,58 10,75 11,08	10,80	11,50 11,83 12,08	11,80
1,77	4,83 4,92 4,92	4,89	5,58 5,50 5,53	5,54	6,50 6,50 6,53	6,51	6,50 6,50 6,67	6,56	6,67 6,58 6,67	6,64



1. ábra.

A reakciósebesség függése a kénsav-koncentrációtól.

Klorát-konc.: 0,11 mol/l.

Hidrazin-konc.: $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Tolidin-konc.: $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Klorid-konc.: 0,32 g-ion/l.

$t = 65^\circ\text{C}$

Készítése: 0,3331 g p.a. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 ml-re töltve. Ebből készülnek pontos hígítással az $1 \mu\text{g/ml}$; $0,1 \mu\text{g/ml}$ és $0,01 \mu\text{g/ml}$ szelén/IV/-t tartalmazó oldatok.

A vizsgálat során a reakcióelegy összterfogata minden esetben 5 ml, ezért a reagensek közül a kálium-kloridot és hidrazint összemérve használtuk.

A vizsgálat menete: Caro-savval gondosan tisztított és kétszerdesztillált vízzel kiöblített normálméretű kémcsövekbe 1 ml katalizátoroldatot $1 \mu\text{g}$, $0,5 \mu\text{g}$, $0,1 \mu\text{g}$, $0,05 \mu\text{g}$ / 1 ml hidrazin + kálium-klorid-oldatot, 1 ml különböző normalitású kénsavoldatot és 1 ml tolidin-oldatot mértünk be 0,01 ml-es beosztású pipetta segítségével. Abban az esetben, ha a katalizátor oldatból 0,5 ml-t pipettáztunk/pl. $0,5 \mu\text{g}$ -os bemérés esetén 0,5 ml-t az $1 \mu\text{g/ml}$ -es oldatból/ akkor a térfogatot desztillált vízzel 4 ml-re egészítettük ki. A katalizátormentes próbák /vakpróbák/ a reagenseket ugyanolyan mennyiségben tartalmazzák, csak a katalizátor-oldat helyett 1 ml desztillált vizet mérünk be. Az oxidálószer 1 ml-ét startpipetta segítségével egyszerre adagoljuk a különböző katalizátoroldatokat tartalmazó kémcsövekbe és a katalizátormentes oldatot tartalmazó kémcsőbe egyaránt./Az alaposan összerázott oldatot tartalmazó kémcsöveket 65°C -os termosztátba merítjük s mérjük a Landolt-effektus fellepéséig eltelt időket. A mérési eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az 1. ábrából jól látható, hogy a vizsgálati feltételek mellett az optimális kénsavkoncentráció 1,00 n körül van.

A reakciósebesség függése a hőmérséklettől.

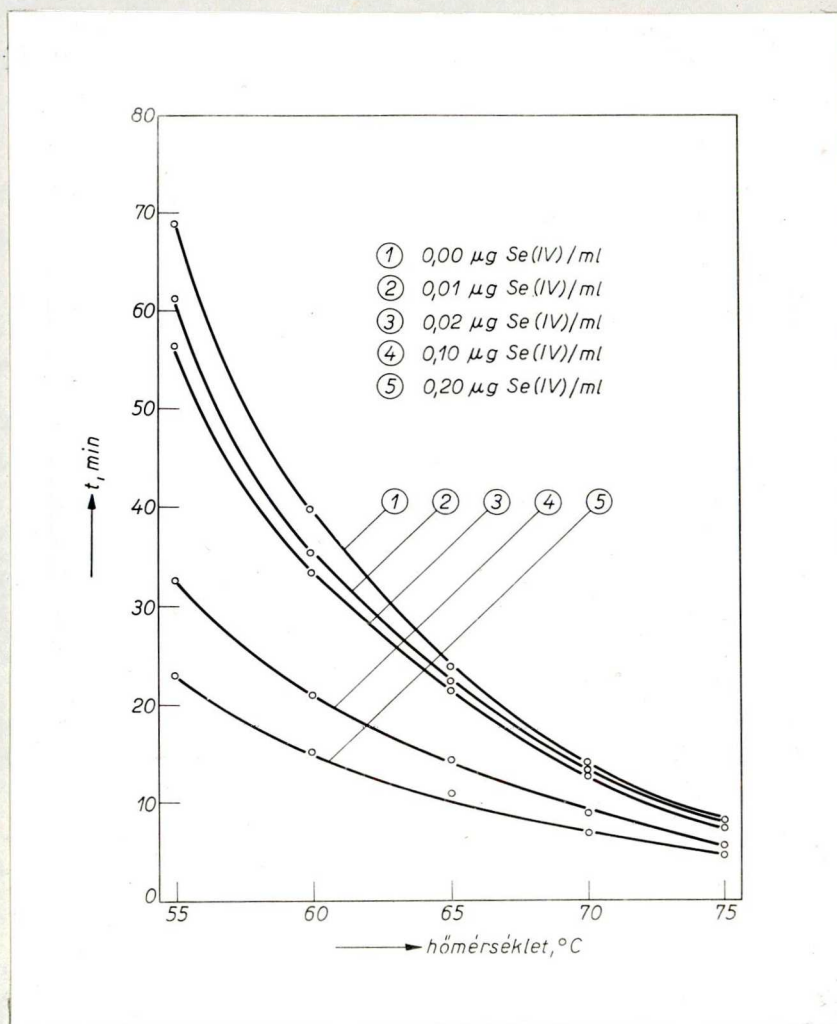
Reagensek:

- 1./ 0,05 n hidrazinszulfát + 12 %-os kálium-klorid-oldat.
- 2./ 0,01 %-os vizes tolidin oldat.
- 3./ 7 %-os kálium-klorát oldat.

2. táblázat.

A reakciósebesség függése a hőmérséklettől.

Hőmérsék- let C°	Se/IV/ μ g/ml									
	0,20		0,10		0,02		0,01		0,00	
55	22,75 23,17 23,17	23,03	32,00 32,58 32,92	32,50	56 56 57	56,33	61 61 62	61,33	68 69 70	69,00
60	15,08 15,13 15,13	15,11	20,83 20,92 21,00	20,92	33,17 33,25 33,25	33,22	34,67 35,33 35,50	35,17	38,92 40,00 40,50	39,81
65	10,53 10,97 10,70	10,73	14,08 14,10 14,12	14,10	21,27 21,50 21,50	21,42	22,17 22,25 22,25	22,22	23,58 23,58 23,73	23,63
70	6,72 6,75 6,75	6,74	8,70 8,77 8,83	8,77	12,40 12,50 12,50	12,47	12,97 13,08 13,13	13,06	13,83 14,08 14,13	14,01
75	4,58 4,63 4,67	4,63	5,75 5,83 5,83	5,80	7,25 7,33 7,37	7,32	7,70 7,92 7,97	7,86	7,98 8,08 8,08	8,05



2. ábra.

A reakciósebesség függése a hőmérsék-
lettől.

Klorát-konc.: $0,11 \text{ mol/l.}$

Hidrazin-konc.: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$

Tolidin-konc.: $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.}$

Klorid-konc.: $0,32 \text{ g-ion/l.}$

Kénsav-konc.: 1 n.

4./ 5 n kénsavoldat.

5./ 1000 μ g szelén/IV//ml katalizátor törzsoldat, melyből pontos hígítással készülnek az 1,0 μ g/ml, 0,1 μ g/ml és 0,01 μ g/ml szelént tartalmazó oldatok.

A vizsgálat menete: Caro-savval tisztított kémcsövekbe 1 ml katalizátoroldatot /1 μ g, 0,5 μ g, 0,1 μ g, 0,05 μ g, 0,00 μ g/ 1 ml kálium-klorid + hidrazin-szulfát-oldatot, 1 ml kénsavoldatot és 1 ml tolidin-oldatot pipettázunk. Az így elkészített reakcióelegyhez startpipetta segítségével szimultán adagoljuk a kálium-klorát-oldat 1-1 ml-ét s a kívánt különböző hőmérsékletű termosztátba merítjük a kémcsöveket. A termosztátba merítés pillanatától a Landolt-effektus fellépéséig eltelt reakcióidőt stopperórával mérjük. A mérési eredményeket a 2. sz. táblázatban foglaltuk össze. A 2. ábrából látható, hogy a reakcióidőket és az érzékenységet is tekintetbe véve az eddigi kísérleti feltételek mellett az optimális hőmérséklet 65 C°.

A reakcióidő függése a hidrazinkoncentrációtól.

A hidrazinkoncentráció befolyásának vizsgálatánál a hőmérsékletet alacsonyabb értékben 60 C°-ban állapítottuk meg, hogy tágabb intervallumban is kedvező reakcióidőket mérhessünk.

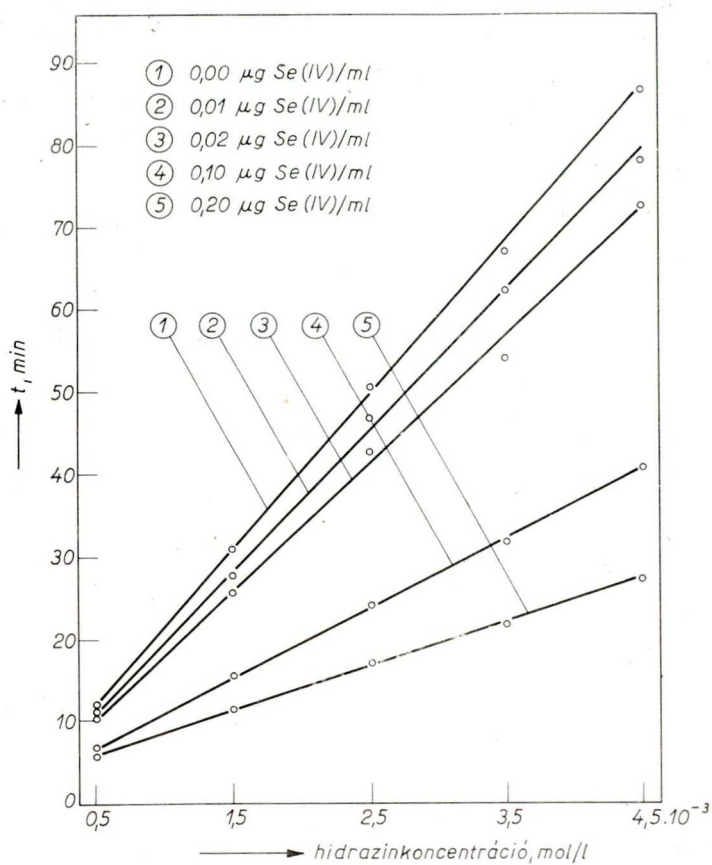
Reagensek:

- 1./ 7 %-os kálium-klorát-oldat /majdnem telített/.
- 2./ 12 %-os kálium-klorid-oldat.
- 3./ 0,01 %-os tolidin 5 n kénsavban oldva.
- 4./ 1,0 μ g, 0,1 μ g/ml szelén/IV/-t tartalmazó oldatok.
- 5./ Különböző normalitású /0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,09/ hidrazin-szulfát-oldat.

3. táblázat.

A reakciósebesség függése a hidrazinkoncentrációtól.

Hidrazin kone. mol/l.	Se/IV/ μ g/ml.									
	0,20		0,10		0,02		0,01		0,00	
$0,5 \cdot 10^{-3}$	5,53	5,58	6,67	6,72	9,92	10,03	10,75	10,98	11,58	11,77
	5,53		6,75		10,08		11,08		11,75	
	5,67		6,75		10,08		11,12		11,98	
$1,5 \cdot 10^{-3}$	11,13	11,14	15,50	15,56	25,50	25,56	27,50	27,72	30,50	30,89
	11,13		15,50		25,50		27,67		31,00	
	11,17		15,67		25,67		28,00		31,17	
$2,5 \cdot 10^{-3}$	17,00	17,07	23,50	23,94	42,00	42,50	46,00	46,58	50	50,33
	17,08		23,83		42,67		46,75		50	
	17,13		24,50		42,83		47,00		51	
$3,5 \cdot 10^{-3}$	21,50	21,54	31,50	31,67	53	54,00	62	62,00	65	67
	21,53		31,50		54		64		68	
	21,58		32,00		55		60		68	
$4,5 \cdot 10^{-3}$	27,00	27,33	40,17	40,56	72	72,33	76	78,00	85	87
	27,50		40,50		72		77		88	
	27,50		41,00		73		81		88	



3. ábra.

A reakciósebesség függése a hidrazin-koncentrációtól.

Klorátkonc. : 0,11 mol/l.

Kloridkonc. : 0,32 g-ion/l.

Tolidinkonc. : $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Kénsavkonc. : 1,0 n

t = 60 °C.

A vizsgálat kivitelezése: Caro-savval tisztított és kétszerdesztillált vízzel kiöblített kémcsőbe 1 ml katalizátor-oldatot /1,0 μ g, 0,5 μ g, 0,1 μ g, 0,05 μ g, 0,00 μ g/ 1 ml kénsavas tolidint, 1 ml kálium-klorid-oldatot és 1 ml különböző koncentrációju hidrazin-szulfát-oldatot pipettázunk 0,01 ml-es beosztású pipettával. A kálium-klorát-oldatot startpipetta segítségével szimultán adagoljuk a próbákhoz és a reakcióelegyek alapos összerázása után a kémcsőveket 60 C°-os termosztátba merítve mérjük a Landolt-effektus fellepéséig eltelt reakcióidőket. A mérési eredmények számszerű adatait a 3. táblázatban foglaltuk össze. A 3. ábra szerint a 0,03 n hidrazin-szulfát alkalmazása a legcélszerűbb 60 C°-os termosztálás esetén.

A reakcióidő függése a kloridkoncentrációtól.

Az előző vizsgálatok tapasztalatai alapján a reagensek:

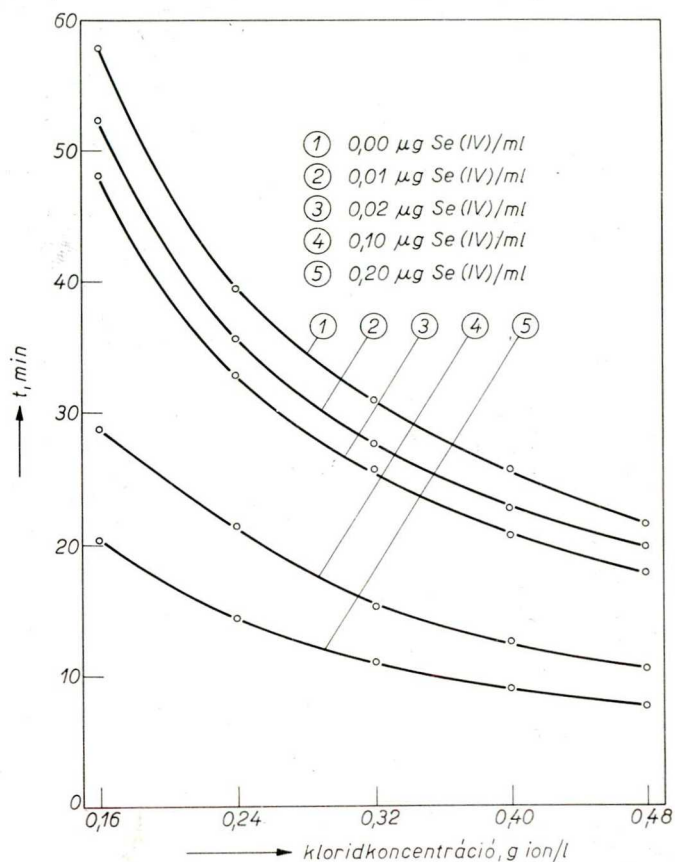
- 1./ 7 %-os kálium-klorát-oldat.
- 2./ 0,01 %-os tolidin 5 n kénsavban oldva.
- 3./ 0,03 n hidrazinszulfát-oldat. Készítése: 0,0976 g p.a. $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 100 ml-re töltve.
- 4./ 1,0 μ g/ml, 0,10 μ g/ml szelén/IV/-t tartalmazó katalizátor oldatok.
- 5./ Különböző koncentrációju /6,9,12,15,18 %-os/ kálium-klorid-oldatok.

A vizsgálat menete: A vizsgálatokat az előbbiekhöz hasonló módon végeztük. Caro-savval tisztított kémcsővekbe bemérünk 1 ml katalizátor-oldatot. /1,0 μ g, 0,5 μ g, 0,1 μ g, 0,05 μ g, 0,00 μ g/, 1 ml hidrazin-szulfát-oldatot, 1 ml kénsavas tolidin-oldatot s 1 ml különböző koncentrációju kálium-klorid-oldatot s végül szimultán adagoljuk az összes próbákhoz a kálium-klorát-oldat 1-1 ml-ét. A próbákat 60 C°-os termosztátba helyezzük s mérjük a Landolt-effektus fellepéséig eltelt reakcióidőket.

4. táblázat.

A reakciósebesség függése a kloridkoncentrációtól.

Klorid- konc. g-ion/l.	Se/IV/ μ g/ml.									
	0,20		0,10		0,02		0,01		0,00	
0,16	20,38 20,38 20,52	20,43	28,57 28,57 29,00	28,71	47,92 48,13 48,25	48,10	52,12 52,23 52,33	52,23	56,67 56,97 60,00	57,88
0,24	14,23 14,42 14,45	14,37	20,68 21,27 21,50	21,15	32,25 32,67 33,17	32,70	35,28 35,67 35,67	35,54	38,67 39,17 40,33	39,39
0,32	10,83 10,88 10,88	10,86	14,75 15,20 15,25	15,07	25,50 25,50 25,67	25,56	27,25 27,50 28,42	27,72	29,83 31,00 31,58	30,80
0,40	8,83 8,83 8,87	8,84	12,37 12,37 12,53	12,42	20,37 20,58 20,67	20,54	22,50 22,50 22,75	22,58	25,37 25,53 25,53	25,48
0,48	7,50 7,57 7,58	7,55	10,27 10,42 10,42	10,37	17,67 17,75 17,92	17,78	19,17 19,75 20,42	19,70	20,67 21,17 22,00	21,28



4. ábra.

A reakciósebesség függése a klorid-koncentrációtól.

Klorátkonc. : 0,11 mol/l.

Hidrazinkonc.: $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Tolidinkonc. : $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Kénsavkonc. : 1,0 n

$t = 60^\circ \text{C}$

A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza. A 4. ábrából látható, hogy az eddig is alkalmazott 12 %-os kálium-klorid-oldat használata a legmegfelelőbb.

A reakciósebesség függése a sósavkoncentrációtól.

A reakciósebesség hidrogénion és kloridion koncentrációtól való függésének tanulmányozására nem használhattunk sósavat, mert annak alkalmazása esetén két paramétert csak együttesen tudtunk volna változtatni. Miután már az optimális feltételeket megismertük megkeztük ezt a legalkalmasabb sósavkoncentrációt, mely lehetővé teszi, hogy a továbbiakban a kénsav és kálium-klorid helyett csak sósavat használhassunk.

Reagensok:

- 1./ 7 %-os kálium-klorát-oldat.
- 2./ 0,03 n hidrazinszulfát oldat.
- 3./ 0,01 %-os vizes tolidin-oldat.
- 4./ 1,00 $\mu\text{g/ml}$, 0,10 $\mu\text{g/ml}$ szelék/IV/ katalizátort tartalmazó oldatok.
- 5./ Különböző koncentrációju /2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 normál/ faktorezett sósavoldat.

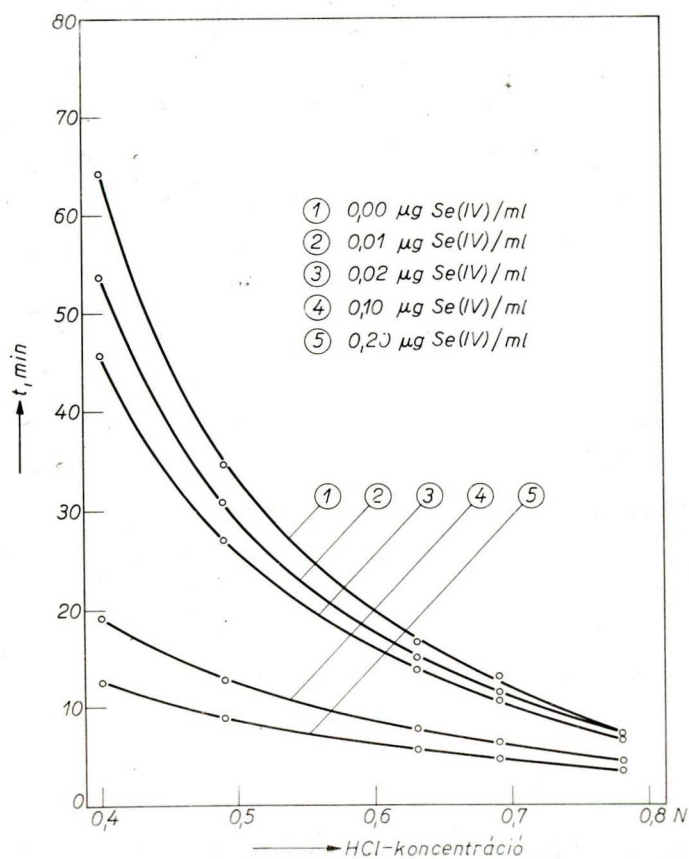
A vizsgálat menete: Caro-savval gondosan tisztított kémcsőbe 1 ml katalizátor-oldatot /1,0 μg , 0,5 μg , 0,10 μg , 0,05 μg , 0,00 μg /, 1 ml hidrazin-szulfát-oldatot, 1 ml tolidin oldatot és 1 ml különböző koncentrációju sósavoldatot pipettázunk 0,01 ml-es beosztásu pipettával. A kálium-klorát 1 ml-ét szimultán adagoljuk a próbákhoz startpipetta segítségével. Alapos összerázás után a próbákat 60 °C-os vízfürdőbe helyezzük és mérjük a Landolt-efektus fellépéséig eltelt reakcióidőt.

Számszerű adatokat az 5. táblázatban foglaltuk össze. Az 5. ábrából leolvasható, hogy a 0,5 n sósavkoncentráció felel meg legjobban az eddig kiválasztott reakciófeltételeknek.

5. táblázat.

A reakciósebesség függése a sósavkoncentrációtól.

Sósav- konc. n	Se/IV/ μ g/ml.									
	0,20		0,10		0,02		0,01		0,00	
0,40	12,50 12,58 12,58	12,55	18,87 19,15 19,25	19,09	44,50 46,00 46,50	45,67	52 54 55	53,67	63 65 65	64,33
0,49	8,75 8,75 8,78	8,76	12,42 12,67 12,92	12,67	26,42 27,00 27,17	26,86	29,75 30,67 30,92	30,45	33,75 35,05 35,25	34,68
0,63	5,45 5,45 5,47	5,46	7,50 7,58 7,62	7,57	13,42 13,50 13,58	13,50	14,58 15,00 15,00	14,86	16,33 16,50 16,75	16,53
0,69	4,83 4,75 4,85	4,81	6,40 6,67 6,25	6,44	10,50 10,58 10,58	10,55	10,50 11,25 11,50	11,08	12,70 12,73 13,83	13,08
0,78	3,42 3,45 3,50	3,46	4,25 4,33 4,37	4,32	6,58 6,67 6,67	6,64	7,17 7,25 7,25	7,22	6,67 7,33 7,50	7,17



5. ábra.

A reakciósebesség és a sósav-koncentráció közötti összefüggés.

Klorátkonc. : 0,11 mol/l.

Hidrezinkonc.: $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Tolidinkonc. : $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

$t = 60^\circ \text{C}$.

A Se/IV/ kimutatási határának megállapítása.

Az optimális kísérleti feltételek meghatározása után megállapítottuk azt a katalizátor mennyiséget, mely a reakciót a vakpróbával szemben még jól észlelhetően és reprodukálhatóan meggyorsítja. A vizsgálatot a Bognár-féle szimultán komparációs módszer eszközeivel végezve gyorsan, igen egyszerűen és egyidejűleg több párhuzamos próbában végezhetjük el.

A reagenseket az optimális feltételek vizsgálatának eredményeképpen választottuk meg, s mint legmegfelelőbbet további vizsgálatainknál is ezeket használtuk.

Reagensek:

- 1./ 7 %-os kálium-klorát-oldat. /majdnem telített/
- 2./ 0,03 n hidrazin-szulfát. Készítése: 0,0976 g hidrazin-szulfát 100 ml-re töltve.
- 3./ 2,5 n sósavoldat, melynek faktora 1,006.
- 4./ 0,01 %-os vizes tolidinoldat.
- 5./ 1000 μ g Se/IV/ ml tartalmu törzsoldat, melyből pontos hígítással készülnek a kívánt mennyiségű Se/IV/ katalizátort tartalmazó oldatok. Készítése: 0,3331 g p.a. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 ml vízben oldva.

A vizsgálat menete: Caro-savval gondosan tisztított és kétszerdesztillált vízzel öblített kémcsőből 10 db-ot helyezünk a kézikomparátorba. 5 db. kémcsőbe 1 ml katalizátor oldatot, 5 db. kémcsőbe pedig 1 ml kétszerdesztillált vizet pipettázunk 0,01 ml-es beosztású pipettával, majd minden kémcsőbe további 1-1 ml sósavoldatot, 1 ml hidrazinoldatot, 1-1 ml tolidinoldatot pipettázunk s az oldat térfogatát minden kémcsőbe 4 ml-re egészítjük ki kétszerdesztillált vízzel. Az oxidálószer oldatát a startpipetta segítségével egyszerre adagoltuk az összes próbához. A próbákat a Landolt-effektus észlelése céljából 60 C°-os termosz-

tátba helyeztük. Mivel szobahőmérsékleten a reakció sebessége igen kicsi, a reakcióidőt a termosztátba helyezés pillanatától mértük. Az alábbi időadatok szerint $0,02 \mu\text{g}$ Se/IV/ az a katalizátormennyiség, mely a vakpróbával szemben még jól észlelhető és reprodukálható reakciósebesség-növekedést idéz elő 5 ml-es térfogatban.

$0,02 \mu\text{g}$ Se/IV//5 ml	$0,01 \mu\text{g}$ Se/IV//5 ml	$0,00 \mu\text{g}$ Se/IV//5 ml
32,33	33,67	35,17
32,50	34,33	35,33
33,33	34,33	35,67
33,38	35,83	36,00
33,83	36,50	36,10
32,58	34,00	33,75
32,67	34,33	35,08
33,25	35,00	35,17
32,25	35,08	35,33
34,00	35,13	35,50

6. táblázat.

A klorát-klorid-hidrazin-rendszer érzékenységi adatai.

Ion	Kimutatási határ μg	Határhigitás
Se/IV/	0,02	$1:2,5 \cdot 10^8$
V/V/	1,00	$1:5 \cdot 10^6$
Os/VIII/	1,00	$1:5 \cdot 10^6$
Cu/II/	1,00	$1:5 \cdot 10^6$
Mo/VI/	10,00	$1:5 \cdot 10^5$
Te/IV/	10,00	$1:5 \cdot 10^5$

Hasonló módon vizsgáltuk meg azt is, hogy ilyen körülmények között melyek azok az ionok, amelyek katalitikus hatást fejtenek ki a rendszerben. A 6. táblázatban látható, hogy az ott felsorolt ionok katalizáló hatása jóval gyengébb, mint a Se/IV/ katalizáló hatása. A reakció valóban a Se/IV/ kvantitatív kiértékelése szempontjából jelentős.

A mennyiségi kiértékelés módszerei.

A katalitikus analízis mennyiségi meghatározásának alapja az, hogy a katalizált reakció sebessége arányosan nő a rendszerben lévő katalizátor mennyiségével. Mennyiségi kiértékelésnél tehát a katalizátorkoncentráció és a sebességi állandó közötti összefüggést kell vizsgálni.

Ha egy katalizátor egy kémiai folyamatban semmiféle változást nem szenved, úgy a sebességi állandóra gyakorol csak befolyást, az időtörvényre /reakciórendre/ nem.

$$- \frac{dc}{dt} = K \cdot c^n ; \quad - \frac{dc}{dt} = K' \cdot c^n$$

ilyen esetben a sebességi állandó és a katalizátorkoncentráció között lineáris vagy négyzetes összefüggés van. Ezen egyszerű arányossági kapcsolat alapján a katalizátor mennyisége a megváltozott sebességi állandó segítségével kiszámítható. A sebességi állandó meghatározása azonban nem minden esetben szükséges. Levezethető ugyanis, hogy a katalizált és nem katalizált reakcióban azonos kémiai átalakulást véve figyelembe:

$$\frac{K}{K'} = \frac{t_2' - t_1'}{t_2 - t_1}$$

ahol K' ill. K a katalizált ill. a nem katalizált reakció sebességi állandója. A $t_2' - t_1'$, ill. a $t_2 - t_1$ pedig azonos kémiai átalakuláshoz tartozó reakcióidőket jelenti a katalizált ill. a nem katalizált reakcióban.

A katalizált és a nem katalizált reakció sebességi állandója tehát fordítva arányos az egyenlő kémiai átalakuláshoz szükséges reakcióidőkkel. Ez elv szerint a katalizátorkoncentráció és a sebességi állandó közötti összefüggés a legegyszerűbben úgy vizsgálható, ha mérjük az azonos kémiai átalakuláshoz - pl. színreakciók esetén egy adott színintenzitás megjelenéséig szükséges időtartamok - reciprok értékei és a katalizátorkoncentrációk közötti összefüggést.

Ha a katalizátor a kémiai reakció időtörvényét befolyásolja, vagyis a reakció rendjét zavarja, úgy az általános kinetikai egyenlet a következőképpen fejezhető ki.

$$- \frac{dc}{dt} = K.f /c/$$

ahol $f/c/$ a c koncentráció egy rendszerint ismeretlen függvényét jelenti. Ebben az esetben a katalizátor koncentrációjának kiszámítása csak bonyolultabb függvénykapcsolatok alapján lehetséges.

A katalizátorkoncentráció meghatározása a kinetikailag még nem tanulmányozott reakciók esetében is szükségessé vált, ezért a szerzők a mennyiségi meghatározások céljára legtöbbször egyszerű összefüggések keresésére törekszenek, s a mérést sokszor empirikus kiértékelő görbe segítségével végzik el.

A mérés céljára minden olyan eljárás felhasználható, melyel a reakciósebességet vagy az átalakuló anyag koncentrációját különböző időpontokban mérni lehet. Ilyen szempontból alkalmazhatók különböző klasszikus analitikai módszerek, pl. titrimetriás, gravimetriás, kolorimetriás, konduktometriás, potenciometriás, amperometriás, stb. módszerek.

A katalizátor koncentrációjának meghatározása azonban mindenképpen időmérésre vezethető vissza. Az ilyen ún. kronometriás méréseknél a katalizátor /nyom-

elem/ mennyiségét mérőgörbe alapján /idő-koncentráció-görbe/ állapítjuk meg, melyet a vizsgált katalizátor ismert koncentrációju oldatával, s a vizsgált mintával azonos körülmények között veszünk fel.

A katalitikus reakciók sebessége azonban nagy mértékben függ a hőmérséklettől. $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletváltozás a reakciósebesség 10 %-os változását idézi elő. A pontosság elérése céljából a hőmérséklet $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ nagyságrendű állandóságát termosztálással biztosítani kell. Ez bizonyos foku kényelmetlenséggel jár. Nagyobb nehézséget főleg akkor jelent, ha a szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékletű reakciók sebességét pl. fotometrálassal akarjuk meghatározni. Termosztáttal felszerelt fotométerek ugyanis általában nem állnak rendelkezésre.

További nehézséget okoz az is, hogy a meghatározásnál a katalizátor-mentes próba /vakpróba, összehasonlítópróba/ reakcióidejét is számításba kell venni. Az abszolút reakcióidőkre még a reagensekben mutatkozó különbségek /szennyezések/ is hatással vannak. /Célszerűségi okokból sokszor nem közvetlenül a t reakcióidőket vesszük számításba, hanem a t_0/t hányadost ahol t_0 a katalizátornélküli próba reakcióidejét jelenti/.

A katalitikus reakciók sebessége tehát nagy mértékben függ a hőmérséklettől, a reagensek esetleges szennyeződésétől, sőt a reakcióedények minőségétől is, ezért a kronometriás meghatározások csak gondos termosztálás mellett, különlegesen tiszta oldószerek és reagensek birtokában végezhetők el, végül nagyon gondosan kell ügyelni arra, hogy az összehasonlító és a vizsgálandó oldatban a meghatározást teljesen azonos körülmények között végezzük el. /43, 44, 45/.

A felsorolt nehézségek kiküszöbölését szolgálja a Bognár-féle "szimultán-komparációs" módszer, mely nem csak apparatív szempontból ad újat, hanem a gyakorlati eljárás na gymértékü leegyszerűsítésével a sokszor körülményes számítást is mellőzi s a katalitikus reakciók

mennyiségi kiértékelését az eddiginél általánosabb alapokra fekteti.

A "szimultán-komparációs" módszer. /43, 46/.

A "szimultán-komparációs" módszer alapelve az, hogy az ismeretlen koncentrációjú elegyben és a katalizátort ismert koncentrációkban tartalmazó elegyekben az egyik reakciókomponens szimultán hozzáadásával egyszerre indítjuk meg az alapreakciót s a meghatározást úgy végezzük el, hogy az ismert és az ismeretlen koncentrációjú próbákban az oldat valamely fizikai-kémiai tulajdonságában bekövetkező változásokat hasonlítjuk össze. A "szimultán-komparációs" módszernél az összehasonlításra elvileg felhasználható a reakcióelegy minden olyan fizikai, ill. kémiai tulajdonsága, mely a katalizált folyamat sebességváltozásával áll összefüggésben, így pl. az oldat optikai sajátságai /szin, zavarosodás, fluoreszcencia/ potenciálváltozás, vezetőképességváltozás, stb. Az összehasonlításra az ad lehetőséget, hogy a sajátságok a reakciókomponensek koncentrációjával valamilyen összefüggésben állnak.

A "szimultán-komparációs" módszer gyakorlatilag és legáltalánosabban a színváltozással egybekötött katalitikus folyamatokra alkalmazható. A katalitikus reakciók esetében folyton mozgásban lévő rendszerekről van szó, melynél a katalizált reakció színének változásával tulajdonképpen a katalizált folyamat sebességének változását jellemezzük. A reakciók egyidejű megindítása esetén ugyanis a több katalizátort tartalmazó próba előbb színtelenedik el, ill. a festéktermeléssel egybekötött folyamatoknál a színintenzitás erősödése gyorsabb, mint a kevesebb katalizátort tartalmazó próbában.

A meghatározás abban áll, hogy a növekvő katalizátorkoncentrációk sorrendjében rendezett sorozatnak megkeressük azt a tagját, mellyel az ismeretlen koncentrációjú vizegálandó oldatnak az összehasonlításra kisse-

melt sajátsága gyakorlatilag megegyezik. Ilyen módon a kérdéses katalizátor mennyiségét számítás nélkül megkapjuk, mivel pl. szinegyenlőség esetén az ismeretlen és az összehasonlító oldat a keresett katalizátort egyforma mennyiségben tartalmazza. Az összehasonlítást a reakció beindítása után azonnal megkezdhetjük és a reakció lefolyása alatt folyamatosan végezhetjük.

A reakciók szimultán beindítása a Bognár-féle "start-pipettával" történik. A startpipetta üvegből készült, megfelelő csaprendszerrel ellátott készülék, mely lehetővé teszi több /pl. 12/ egymástól egyforma távolságban függő 1 ml-es pontosan kalibrált pipetta egyszerű feltöltését és szimultán ürítését.

A startpipettához tartozik még egy műanyagból készült kémcsőállvány, amely a startpipetta egyes pipettáinak megfelelő távolságokban kémcsöveket tartalmaz a reakció végrehajtása céljából. A kémcsőállvány egyben komparátor is, a kémcsövek alatt elhelyezett vízszintes tengely körül mozgatható tükre az alkalmas fényforrásból beeső fényt /pl. természetes fényt/ alulról felfelé reflektálja az oldatokon keresztül. A komparátor tolókás rendszere lehetővé teszi az oldatok színének összehasonlítását.

Az a tény, hogy a szimultán komparációs módszernél a hőmérséklet nem játszik szerepet, lehetővé tette a katalitikus reakciók alkalmazását magasabb hőmérsékleten is. A megindított próbák vízfürdőben való összehasonlítására Bognár J. vízfürdős komparátort szerkesztett. A vízfürdős komparátor lehetővé teszi, hogy a próbák színét a kellő hőmérsékletre felmelegített vízfürdőbe állított kémcsövekben összehasonlíthassuk a vízfürdőn keresztül alulról felfelé vagy felülről lefelé reflektált fényben. A vízfürdő hengeres üvegedényének kivethető betétje van. A betét középső része a tengely segítségével elfordítható, miáltal lehetővé válik, hogy a belső forgó részben elhelyezett "ismeretlen" próbákat a külső álló részben koncentrikusan elhelyezett ismert koncentrációjú

próbákkal összehasonlíthatjuk. Az összehasonlítást végezhetjük szabad ablakfelület előtt külső megvilágítással, ilyenkor a tükör megfelelő beállításával az összehasonlítást alulról reflektált fényben felülnézetben végezhetjük, vagy végezhetjük az összehasonlítást komparátorlámpával is, mely a kémcsöveket felülről világítja át, ilyenkor a reflektált tükörképben oldalnézetben hasonlítjuk össze a próbákat.

A katalitikus folyamatok mennyiségi kiértékelése szempontjából a "szimultán-komparációs" módszernek igen sok előnye van a kronometriás módszerekkel szemben. Mivel a reakciósebességgel összefüggésben álló sajátságok összehasonlítását az időben folyamatosan végezzük, nincs szükség időmérésre. Nem játszik szerepet a hőmérséklet-ingadozás sem, csak az a fontos, hogy a hőmérséklet szempontjából egyforma behatás érje valamennyi próbát. Nem játszik szerepet a vakpróba s nem befolyásolja a mérés pontosságát a reagensnek minősége /kismérvű szennyezettsége/ sem. A módszer lehetővé teszi a reakciófeltételek /hőmérséklet, reagenskoncentráció, stb./ tetszőesszerűnti megválasztását s ezáltal az érzékenység rugalmas változtatását is, ugyanazon elemzési eljárásán belül. A "szimultán-komparációs" módszernél nem szükséges ismerni a reakciósebesség és a katalizátorkoncentráció közötti matematikai függvénykapcsolatot, az eredményt közvetlenül számítás nélkül kapjuk.

A módszer segítségével sok katalitikus rendszer, - mely kronometriás módszerrel mennyiségi kiértékelésre nem alkalmas - nyomelemek meghatározására alkalmassá válik.

A szelén/IV/ kronometriás meghatározása.

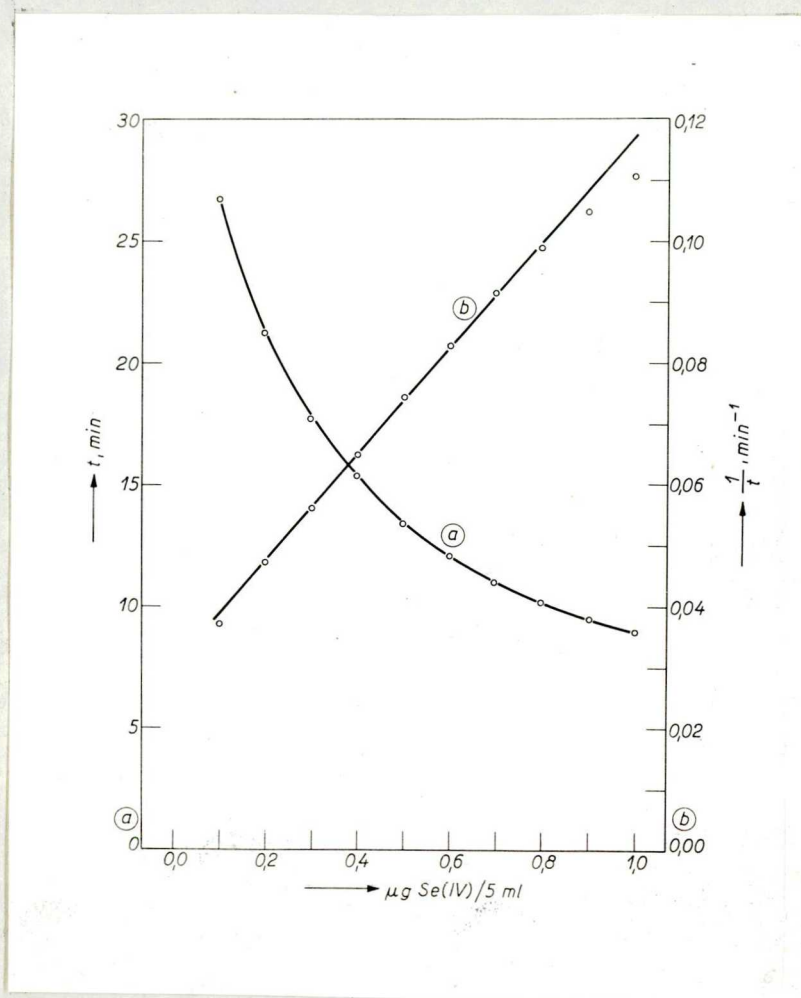
A meghatározásnál az érzékenységi vizsgálatoknál használt reagenset alkalmaztuk.

A vizsgálat menete: Caro-savval tisztított és kétszer-desztillált vízzel kiöblített kémcsövekbe növekvő sor-

7. táblázat.

A kronometriás mérési adatok reprodukálhatósága.

Se/IV/ <i>μ</i> g/5 ml	Reakcióidő t min.						1/t
	1.	2.	3.	4.	5.	Középért.	
1,00	9,00	9,00	8,95	9,00	9,02	8,99	0,1112
0,90	9,48	9,65	9,53	9,53	9,45	9,53	0,1049
0,80	10,07	10,35	9,92	10,13	10,22	10,14	0,0986
0,70	10,95	10,87	11,08	11,00	10,78	10,94	0,0914
0,60	12,17	12,17	11,93	11,87	12,17	12,06	0,0829
0,50	13,40	13,55	13,15	13,38	13,42	13,38	0,0747
0,40	15,08	15,30	15,52	15,10	15,50	15,30	0,0654
0,30	17,73	17,57	17,60	18,10	17,70	17,74	0,0564
0,20	21,12	20,88	21,62	21,62	21,05	21,26	0,0470
0,10	26,32	26,88	27,30	26,25	27,08	26,77	0,0374



6. ábra.

A reakcióidő ill. a reciprok reakcióidő függése a szelén/IV/ koncentrációtól.

Klorátkonc. : 0,11 mol/l.
 Hidrazinkonc.: $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 Tolidinkonc. : $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 Sósavkonc. : 0,5 n
 $t = 60^\circ\text{C}$.

rendben 0,1-1,0 μ g katalizátor oldatot pipettázunk 0,01 ml-es beosztású pipettával. Az oldat térfogatát két szerdesztillált vízzel 1 ml-re egészítjük ki. Ezután minden kémcsőbe 1-1 ml hidrazinszulfátot, 1-1 ml sósavoldatot, 1-1 ml tolidinoldatot pipettázunk. Az így előkészített reakcióelegyhez az oxidálószer 1 ml-ét a startpipetta segítségével szimultán adagoljuk. A Landolt-effektus észlelése céljából a próbákat 60 C°-os termosztátba helyezzük s a reakcióidőket a termosztátba helyezés pillanatától mérjük.

Azonos reakciófeltételek mellett a katalizált reakció jól reprodukálható időadatokat szolgáltat. / 7. táblázat/. Ennek alapján a reakció kiválóan alkalmas a szelén koncentrációjának kronometriás meghatározására. A 6. ábrából látható, hogy a szelén/IV/ koncentrációja és a reciprok reakcióidő között az összefüggés lineáris. /1-8 μ g-

ig/. A kronometriás módszer hátránya, hogy a meghatározás kivitelezése céljából szükséges állandó hőmérséklet biztosítására termosztátot kell alkalmazni. Ily módon a kivitelezés nehézkessé válik, s a meghatározás a kiértékelő görbék miatt hosszú időt vesz igénybe. E hátrányok kiküszöbölése céljából a szelén/IV/ mennyiségi kiértékelésére a Bognár-féle "szimultán-komparációs" módszert alkalmaztuk.

A szelén/IV/ mennyiségi meghatározása szimultán komparációs módszerrel.

A módszer azon alapszik, hogy mind az ismeretlen mind pedig a szelén/IV/ katalizátort ismert és növekvő koncentrációban tartalmazó standard próbákban szobahőmérsékleten egyidejűleg beindítjuk az alapreakciót, majd a próbákat egyidejűleg a kívánt hőmérsékletű vízfürdőbe állítjuk, s az ismeretlen próbának a standard próbákkal való összehasonlítását a Landolt-effektus fellelése alapján végezzük el. Ennél a módszernél csak az a fontos, hogy a reakcióelegy kiindulási hőmérséklete egymás között azo-

nos legyen, továbbá, hogy a reakció lefolyása alatt a hőmérsékletváltozás minden próbában azonos időben történjen. A vízfürdő hőmérsékletét elegendő közelítő pontossággal a kívánt hőmérsékletre beállítani. A vízfürdő hőmérsékletének csökkenése az egyforma hőkapacitású próbák felmelegedése által nem játszik szerepet.

A meghatározás kivitelezése: Először összeállítjuk a standard sorozatot mégpedig úgy, hogy az ismeretlen oldat koncentrációját közrefogja.

A kémcsövekbe /pl. 5 db./ növekvő koncentrációban szelén/IV/ katalizátor oldatot mérünk be 0,01 ml-es beosztású pipettával, s a térfogatot 1 ml-re egészítjük ki kétszerdesztillált vízzel, majd minden kémcsőbe 1-1 ml hidrazinszulfát-oldatot, 1-1 ml sósavoldatot, végül 1-1 ml tolidinoldatot pipetázunk. Teljesen azonos módon készítjük el az ismeretlen próbákat is. A standard sorozat és az ismeretlen próbák beindítását startpipetta segítségével az oxidálószer szimultán adagolásával végezzük. A próbákat alapos összerázás után áthelyezzük a vízfürdős komparátor betétjébe, mégpedig úgy, hogy a belső forgórészbe az ismeretlenek, a külső álló részbe pedig a standard sorozat tagjai kerüljenek. A betétet gyorsan a kívánt hőmérsékletű vízfürdőbe helyezzük, s az ismeretlen próbákat a standard sorozat tagjaival a Landolt-effektus alapján összehasonlítjuk.

A meghatározás során alkalmazott standard sorozatok az alábbiak voltak.

Bemérés Se/IV/ $\mu\text{g}/5\text{ ml}$	Standard sorozat Se/IV/ $\mu\text{g}/5\text{ ml}$
1,00	0,90 - 0,95 - 1,00 - 1,05 - 1,10
0,90	0,80 - 0,85 - 0,90 - 0,95 - 1,00
0,80	0,70 - 0,75 - 0,80 - 0,85 - 0,90
0,70	0,60 - 0,65 - 0,70 - 0,75 - 0,80
0,60	0,52 - 0,56 - 0,60 - 0,64 - 0,68

0,50	0,44 - 0,47 - 0,50 - 0,53 - 0,56
0,40	0,34 - 0,37 - 0,40 - 0,43 - 0,46
0,30	0,26 - 0,28 - 0,30 - 0,32 - 0,34
0,20	0,16 - 0,18 - 0,20 - 0,22 - 0,24
0,10	0,06 - 0,08 - 0,10 - 0,12 - 0,14

A módszer pontossága attól függ, hogy a standard sorozat két szomszédos tagja között milyen legkisebb szelén/IV/ katalizátor-koncentrációkülönbség esetén észlelhető még jól észrevehető reakcióidő különbség a Landolt-effektus fellépésében.

A leírt feltételek mellett a szelént 0,10-1,00 μ g koncentrációintervallumban határoztuk meg.

A mérés pontosságáról a 8. táblázat ad felvilágosítást.

A táblázatban feltüntettük az egyes mérések helyességét, vagyis azt, hogy az egyes mérések mennyire közelítik meg a bemért mennyiséget. A táblázat tájékoztat a módszer reprodukálhatóságáról is, melynek számítása az alábbi képlettel történt. /47/.

$$\pm \Delta \% = \frac{\Delta \cdot 100}{M}$$

ahol M az egyes mérések számtani középértéke, Δ pedig a középérték középhibája, s az alábbi képlettel fejezhető ki.

$$\Delta = \pm \sqrt{\frac{\delta}{n}}$$

ahol n az egyes mérések száma, δ pedig az egyes méréseknek az összes mérések számtani középértékétől való eltérését, azaz a mérések szórását jelenti. Számítása

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \epsilon_i^2}{n-1}}$$

8. táblázat.

A Se/IV/ meghatározása szimultán-komparációs módszerrel.

Az egyes mérések pontossága			A mérés reprodukálhatóságának értéke		A viz-fürdő hőmérséklete a mérés alatt C°
Bemért Se/IV/ $\mu\text{g}/5\text{ ml}$	Talált Se/IV/ $\mu\text{g}/5\text{ ml}$	%-os eltérés	Az egyes mérések középértéke μg	$\pm$ %	
0,10	0,09	-10,00	0,10	3,16	61-53
	0,11	+10,00			
	0,10	$\pm$ 0,00			
	0,10	$\pm$ 0,00			
	0,10	$\pm$ 0,00			
0,20	0,20	$\pm$ 0,00	0,20	2,73	60-54
	0,20	$\pm$ 0,00			
	0,19	- 5,00			
	0,22	+10,00			
	0,21	+ 5,00			
0,30	0,30	$\pm$ 0,00	0,29	1,54	60-53
	0,30	$\pm$ 0,00			
	0,28	- 6,66			
	0,30	$\pm$ 0,00			
	0,29	- 3,33			
0,40	0,41	+ 2,50	0,40	1,12	61-54
	0,40	$\pm$ 0,00			
	0,39	- 2,50			
	0,41	+ 2,50			
	0,41	+ 2,50			
0,50	0,51	+ 2,00	0,50	1,00	60-55
	0,51	+ 2,00			
	0,51	+ 2,00			
	0,49	- 2,00			
	0,49	- 2,00			

A 8. táblázat folytatása.

Az egyes mérések pontossága			A mérés reprodukálhatóságának mértéke		A vizsgált hőmérséklete a mérés alatt C°
Bemért Se/IV/ μ g/5 ml	Talált Se/IV/ μ g/5 ml	Á-oz eltérés	Az egyes mérések középértéke μ g	$\pm$ %	
0,60	0,56 0,56 0,55 0,61 0,61	- 6,66 - 6,66 - 8,33 + 1,66 + 1,66	0,58	2,3	61-56
0,70	0,72 0,72 0,71 0,70 0,69	+ 2,86 + 2,86 + 1,43 $\pm$ 0,00 - 1,43	0,71	0,83	60-55
0,80	0,82 0,82 0,82 0,77 0,75	+ 2,5 + 2,5 + 2,5 - 3,75 - 6,25	0,80	1,90	60-58
0,90	0,90 0,95 0,92 0,90 0,88	$\pm$ 0,00 + 5,56 + 2,22 $\pm$ 0,00 - 2,22	0,91	1,30	60-58
1,00	1,00 1,00 1,03 1,01 1,01	$\pm$ 0,00 $\pm$ 0,00 + 3,00 + 1,00 + 1,00	1,01	2,32	60-57

ahol $\bar{\epsilon}_1, \bar{\epsilon}_2$ az egyes mérések középértékétől való eltérését jelenti.

A pontosság megállapítása úgy történt, hogy a már vázolt szűk koncentráció-intervallumban elvégeztük az összehasonlítást. Ha az ismeretlen próba reakciósebessége - a Landolt-effektus fellepéséig eltelt reakcióidő - a standard sorozat két szomszédos tagjának reakciósebessége közé esett, az interpolálást vizuális becslés helyett - számszerű adatok kedvéért - a reakcióidő mérésével végeztük.

Idegen ionok hatása az alapreakcióra ill. a szelén/IV/ által katalizált reakcióra.

Megvizsgáltuk néhány fontosabb kation és anion befolyását az alapreakcióra, valamint az 1,00 μ g Se/IV/ /5 ml által katalizált reakcióra.

Ezeknél a vizsgálatoknál is igen célszerű a "szimultán-komparációs" módszert alkalmazni. Ugy járunk el, hogy mind az idegen sóot tartalmazó próbasorozatot, mind az idegen sóot nem tartalmazó "üres" próbát a startpipetta segítségével egyszerre beindítjuk, s a Landolt-effektus fellepése alapján egyszerűen vizuálisan is megállapíthatjuk, hogy az idegen só milyen koncentrációja az, amely már az alapreakcióra nem gyakorol befolyást. A vizsgálatokat egyszerre két vagy akár több párhuzamos próbában is végezhetjük. Ha a Landolt-effektus felleptéig eltelt időket stopperórával mérjük, akkor a vizsgálatok eredményeit számszerűen is jellemezhetjük.

Hasonlóan vizsgáljuk az idegen sók hatását a katalizált reakcióban is, azzal a különbséggel, hogy ott a vakpróba és az idegen sóot tartalmazó próbák is 1,00 μ g szelén oldatot tartalmaznak 5 ml-es oldattérfogatban.

Mivel a vizsgálatok során az össztérfogat minden esetben 5 ml volt, két reagenst /a tolidint és a sósav-oldatot/ összemérve használtunk, azaz a tolidin sósavas

9. táblázat.

Idegen ionok hatása a klorát-klorid-hidrazin reakcióra.

Idegen ion	1,00 μ g Se/IV/ által katalizált reakció		Alapreakció	
	Az idegen ion már nem zavaró mennyisége μ g/5 ml	Az idegen ion hatása	Az idegen ion már nem zavaró mennyisége μ g/5 ml	Az idegen ion hatása
Cu/II/	0,5	gátol	0,5	gyorsít
Co/II/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Ni/II/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Fe/III/	5	500 gyorsít 100-10 gátol	50	gyorsít
Cr/III/	100	gátol	500	gyorsít
Mn/II/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Al/III/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Zn/II/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Na/I/	1000	nem zavar	1000	nem zavar
K/I/	1000	nem zavar	100	gátol
Te/IV/	10	gyorsít	5	gyorsít
Mo/VI/	10	gyorsít	5	gyorsít
WO ₂ ²⁺	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Ti/IV/	100	gátol	1000	nem zavar
V/V/	5	gyorsít	0,5	gyorsít
W/VI/	50	+	1000	nem zavar
F ⁻	1000	nem zavar	1000	nem zavar
PO ₄ ³⁻	1000	nem zavar	1000	nem zavar
NO ₃ ⁻	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Na ₂ Y ²⁻	1000	nem zavar	1000	nem zavar
Oso ₄	5	gyorsít	0,5	gyorsít

+ 1000 μ g gátol
500-100 μ g gyorsít

oldatát alkalmaztuk. A többi reagens koncentrációja az előbbieken során használt reagensek koncentrációjával megegyezett. Az idegen sók befolyását a 9. táblázatban foglaltuk össze.

A szelén meghatározása szempontjából ki kell emelni a réz/II/ion erősen gátló hatását, mely valószínűleg a rézszenit képződésének tulajdonítható. Mivel a réz/II/ion a leggyakrabban előforduló nyomelemek közé tartozik /desztillált vízben is gyakori szennyező ion/ zavaró hatásának kiküszöbölését a közel jövőben kutató munkánkban célul tűztük ki.

Tanszékünkön mind a klasszikus mind a Bognár J. által bevezetett új típusú Landolt-reakciókat sikeresen alkalmaztuk számos fém-ion mikromeghatározására a Bognár J. által szabadalmaztatott szimultán-komparációs módszerrel.

Felvetődött az a gondolat, nem lehetne-e a Landolt-effektust kis koncentrációk térfogatos analizisébe bevezetni, azaz katalimétrikus titrálásoknál indikátorreakcióként alkalmazni. A Landolt-reakciók meghatározott végpontja ugyanis a katalizált reakció sebességének és ezáltal a katalimétrikus titrálás végpontjának meghatározása szempontjából is igen előnyös.

A disszertáció következő részében ezüst, higany/II/ és jodid-ion meghatározásával foglalkozom Landolt-típusú indikátorreakció alkalmazásával.

Mikromennyiségű ezüst, higany/II/ és jodid mennyiségi meghatározása a jodát-arzenit Landolt-reakcióban a Bognár-féle "szimultán indikációs" katalimetrikus titrálás elve alapján.

A térfogatoss kémiai analízis módszereinél a vizsgálandó anyag oldatához olyan ismert töménységű mérőoldatot adunk, mely a meghatározandó alkatrésszel gyorsan és kvantitatív végbemenő reakcióba lép. A fogyott mérőoldat térfogatából a keresett alkatrész kiszámítható. A fogyott mérőoldat mennyiségének megállapítása csak akkor lehetséges, ha a reakció, melyen a meghatározás alapszik, egyértelműen és teljesen végbemegy, élesen végződik, és befejeződése pontosan megállapítható.

A titrálás lényege tehát a meghatározandó /titrálendő/ anyag és az ismert koncentrációban alkalmazott titráló anyag ekvivalenciájának megállapítása.

Az ekvivalenciapont indikálása a klasszikus titrálásoknál történhet színindikálással, potenciálváltozás mérésével, vezetőképességváltozás mérésével, diffúziós áram mérésével, stb.

A legújabb kutatások szerint a titrált vagy a titrálendő ion katalitikus aktivitása is alapul szolgálhat a végpont megállapítására.

A katalimetrikus titrálás lényege az, hogy a titrálás egyes fázisaiban mérjük a titráló vagy a titrálendő ion katalitikus aktivitását. Ha pl. ezüstion-titralunk jodid mérőoldattal, akkor a jodid- ill. ezüstion-koncentráció a titrálás minden fázisában az oldékonysági sorozat által megadott érték. Ha tehát pl. a jodid katalitikus aktivitását egy alkalmas ún. indikátorreakcióban kifejtett hatása alapján számszerűen jellemezzük, az ekvivalenciapont vizuálisan vagy grafikusán megállapítható.

Elsőként Jacimirszkij és Feodorova határozott meg

ezüstöt jodiddal, fotometriás módszerrel. Módszerük kivitelezéséhez speciális edényekre, fotométerre és gondos termosztálásra van szükség. /48/.

Bognár J. "szimultán indikációs" módszerével gyakorlati szempontból új alapokra fekteti a meghatározást. Módszere azon alapszik, hogy a katalizátor, mely lehet a titráló ill. titrálandó ion, egyensúlyi katalitikus aktivitását a titrálás különböző fázisaiban az indikátorreakció szimultán indításával állapítja meg. A módszer segítségével az ekvivalenciapont - tájékoztató jelleggel - vizuálisan is megállapítható. A pontos kiértékelés céljából a katalizátor-koncentráció és a reciprok reakcióidő közötti összefüggést használja fel. A titrálás különböző fázisaiban mért reciprok reakcióidőket a mérőoldatfogyás függvényében ábrázolja, s az ekvivalenciapontot grafikusán határozza meg. Módszere egyszerű és gyors, speciális edényekre, fotométerre nincs szükség. Mivel az egyidejűleg indított próbáknál nem játszik szerepet a hőmérséklet változása, így termosztálásra sincs szükség.

A módszer nemcsak gyakorlati kivitelezés szempontjából jelent újat, hanem pl. a higany/II/ ion titrálásával a meghatározási módszereket is kibővítette. /49, 50/.

Az ezüst, higany/II/ és jodid meghatározásához a Bognár szimultán-komparációs módszerének eszközeit használtuk, s a meghatározást a szimultán-indikációs módszerrel végeztük el.

A meghatározáshoz választanunk kellett egy olyan Lándolt típusu indikátor-reakciót, melyben a jodid katalitikus hatást fejt ki, s e katalitikus aktivitása jól mérhető és reprodukálható értékeket ad.

Az előző években végzett kutatómunkánk során /29/ vizsgálatokat folytattunk azzal kapcsolatban, hogy milyen mértékben befolyásolja a jodid az egyes reakciók sebességét és azt találtuk, hogy a jodát-arzenit klasszikus Lándolt-reakcióban a jodid erős katalitikus hatást fejt ki, s e hatása révén mind kronometriásan, mind a Bognár-féle

szimultán-komparációs módszerrel kielégítő pontossággal meg lehet határozni. A meghatározást 1-10 μ g/5 ml ill. 10-50 μ g/5 ml koncentráció-intervallumban végeztük el 10 % ill. 5 %-on belüli relatív hibával.

A jodid által katalizált reakciót a számbajöhető ionok közül érzékenyen szinte csak kizárólag az ezüst és a higany/II/ ion inhibálja. /10. táblázat./ Az inhibítorként működő ionok meghatározására ezért a reakciót alkalmasnak találtuk. A reakció a katalimetrikus titrálás kiértékelése ill. az ekvivalenciapont megállapítása szempontjából is alkalmas, mert a jodidkoncentráció és a reciprok reakcióidő között az összefüggés lineáris. /7. ábra/.

A jodát-arzenit reakció mechanizmusa. /29/.

A jodát-arzenit /Dushman A./ reakció esetében a primér folyamat



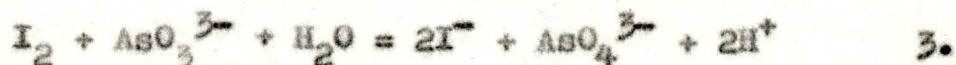
A keletkezett jodid tovább reagál a jodáttal



A három egyenlet összesítve



A jód gyorsan tovább reagál az arzénessavval



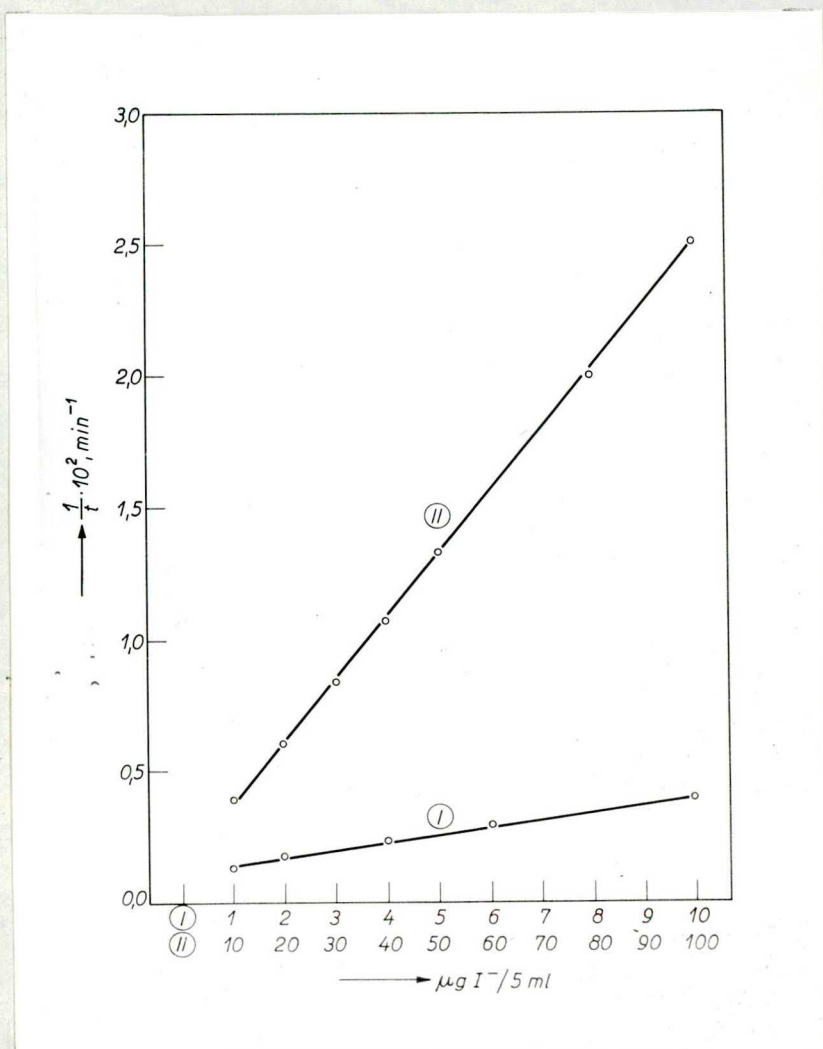
egyenlet szerint.

A reakció sebessége a növekvő jodidkoncentrációval csökken, s a reakció nem megy végbe teljesen, hanem egyensúlyhoz vezet. A jódkiválás tehát még a redukálószer teljes felhasználása előtt abban a pillanatban következik

10. táblázat.

Az idegen ionok befolyása a jodid által katalizált jodát-arzenit reakció sebességére. Jodid koncentráció $10 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10	Megjegyzés
Idegen só	Idegen só g/5 ml										
	1000	500	100	50	10	1	0,1	0,01	0,001	0,00	
Co ²⁺	4'30"	4'20"	3'59"	3'54"	3'57"	3'56"	3'57"	3'58"	3'59"	3'59"	gátol
Ag ⁺	-	-	-	-	18'16"	4'28"	3'53"	4'03"	4'05"	4'03"	gátol
Br ⁻	0'47"	1'17"	2'27"	3'09"	3'36"	3'59"	4'03"	4'07"	4'05"	4'08"	gyorsít
Cl ⁻	4'10"	4'08"	4'05"	4'02"	4'05"	4'08"	4'10"	4'12"	4'13"	4'10"	nem zavar
Hg ²⁺	-	40'50"	34'07"	28'37"	23'05"	5'17"	4'06"	4'07"	4'08"	4'08"	gátol
Pb ²⁺	3'59"	4'10"	4'12"	3'59"	4'08"	4'02"	4'05"	4'07"	4'03"	4'00"	nem zavar
Cd ²⁺	6'07"	5'04"	4'02"	4'05"	3'58"	4'00"	4'02"	4'08"	4'10"	4'03"	gátol
Al ³⁺	4'01"	4'03"	3'59"	4'02"	4'01"	4'03"	4'10"	4'05"	4'01"	4'02"	nem zavar
Mn ²⁺	5'30"	5'07"	4'30"	4'04"	4'05"	4'10"	4'12"	4'03"	4'05"	3'58"	gátol
Ni ²⁺	6'47"	6'02"	4'32"	4'01"	4'02"	4'05"	4'04"	4'12"	4'13"	4'12"	gátol
Ca ²⁺	3'59"	4'05"	4'07"	4'05"	4'07"	4'02"	4'03"	4'04"	4'02"	4'10"	nem zavar
Zn ²⁺	5'22"	4'46"	4'30"	4'14"	4'10"	4'05"	4'07"	4'08"	4'10"	4'12"	gátol
VO ⁴⁺	5'45"	4'55"	4'10"	4'08"	4'05"	4'06"	4'07"	4'05"	4'04"	4'07"	gátol
VO ⁻	5'40"	4'10"	4'06"	4'05"	4'00"	4'15"	4'10"	4'08"	3'59"	4'08"	gátol
Ni ³⁺	4'14"	4'08"	4'12"	4'10"	4'05"	4'10"	4'04"	4'05"	4'10"	4'12"	nem zavar
MoO ⁴⁻	3'06"	3'36"	4'09"	4'08"	4'10"	4'12"	4'10"	4'12"	4'08"	4'10"	gyorsít
Fe ³⁺	4'15"	4'10"	4'05"	4'00"	4'08"	4'05"	4'08"	4'12"	4'02"	4'05"	nem zavar



7. ábra.

A reciprok reakcióidő és a jodidkoncentráció közötti összefüggés a jodát-arsenit reakcióban.

Jodátkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Arszénessavkonc.: $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

pH : 2,5

t = 25 °C

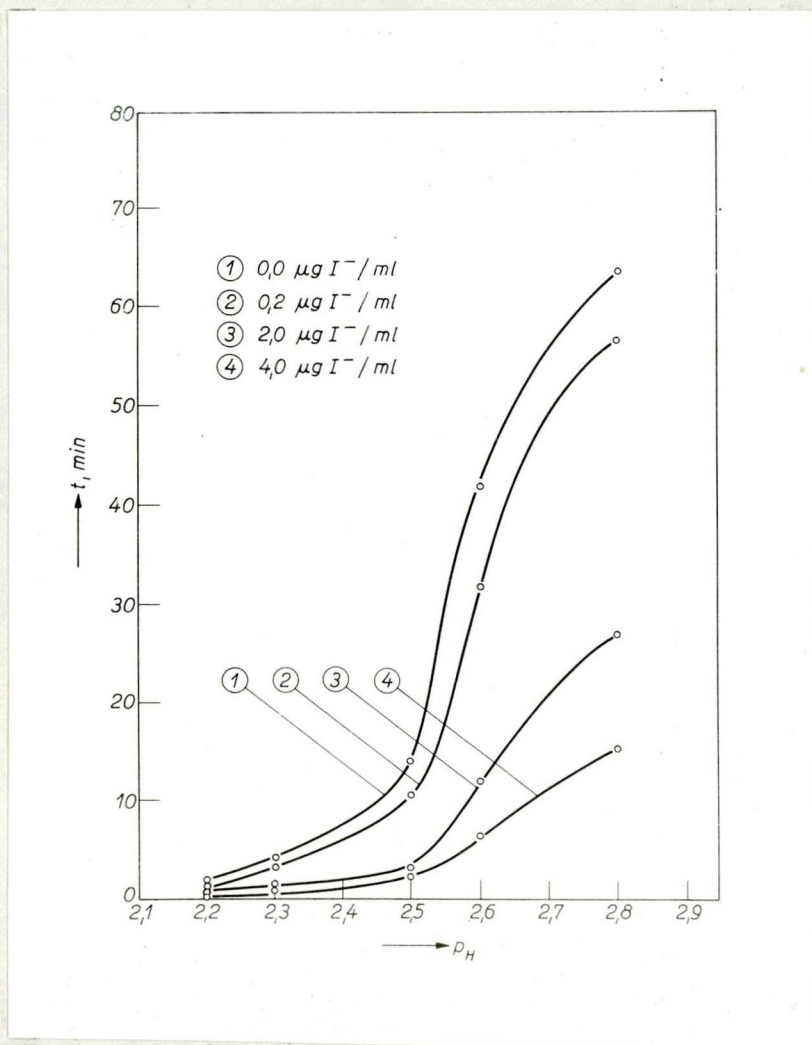
be, amikor a 2. és 3. egyenletnek megfelelő folyamatok sebessége egyenlővé válik. A 2. /az ún. Dushman reakció/ bruttó reakció, mely az egymástkövető 2a., 2b., 2c. részreakciók összege. Mivel a 2a. mérhető reakcióidejével az ötös ütközés nem egyeztethető össze, egy véges élettartamu /legalább 10^{-9} -a / "kritikus komplex" keletkezését kell feltételezni. A kritikus komplex keletkezési ideje tehát a 2a. reakciósebességének meghatározó folyamata.

Az optimális reakció-feltételek.

Mivel a Landolt-effektus fellépésének feltétele, hogy az oxidálószer koncentrációja nagyobb legyen, mint a redukálószer koncentrációja, ezért a kálium-jodát 1 %-os oldatát és az arzéntrioxid 0,5 %-os oldatát használtuk vizsgálatainkhoz.

A hőmérséklet és a reakciósebesség közötti összefüggés vizsgálata alapján azt láttuk, hogy a reakcióval mérhető koncentrációtartományban a titrálás szobahőmérsékleten elvégezhető.

Vizsgálataink szerint a reakciósebesség nagymértékben függ a p_H -tól. /8. ábra/. A p_H -érték helyes megválasztása azonban nemcsak az ideális reakcióidő szempontjából volt fontos. Vizsgálataink során ugyanis azt tapasztaltuk, hogy elsősorban a hosszabb reakcióidők esetében egyik-másik próba felületén /ritkábban az edény falánál/ lokális jódkiválás indul meg, mely lassan terjed a folyadék belseje felé. Ha az oldatot rázással elegyítjük, a jód eltűnik ugyan, de így eljárva ingadozó és az elméleti értéknél alacsonyabb reakcióidőket mértünk, azonos kísérleti körülmények között. Különösen szembetűnő volt ez a jelenség 2,8 ill. ennél nagyobb p_H -értéknél. Irodalmi adatok szerint a jelenséget a levegőben lévő szennyeződések /kénhidrogén, kén, stb./ okozzák, s hatástalanításukra tioszulfát oldat / $5 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l./ alkalmazását ajánlják./51,52/. Ezt alkalmazva nem értünk el sike-



8. ábra.

A jodid által katalizált jodát-arzenit reakció sebességének függése a p_{H} -tól.

Jodátkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

As_2O_3 konc. : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

$t = 24,5^\circ\text{C}$.

res eredményt. Feltételeztük, hogy a levegő nagyfoku szennyeződése /Diósgyőr-Vasgyár/ az oka annak, hogy a fenti koncentrációban alkalmazva a tioszulfátot, az hatástalannak bizonyult. Nagyobb koncentrációban alkalmazva gyorsította a reakciót.

Megpróbáltuk a reakcióelegy felületét a külső légtértől elhatárolni oly módon, hogy az elegy felületére vízzel nem elegyedő anyagokat rétegeztünk. Próbáltunk oxidáló, ill. redukálószerrel oldani butilalkoholban és úgy rétegezni az elegy fölé, hogy az oldatot megvédjük a levegőben lévő redukáló, ill. oxidáló szennyeződésektől. A lokális jódkiválás esetenkénti fellépése változatlanul bekövetkezett. Mivel a lokális jódkiválás főleg csak az ezüst, ill. higany/II/ fölösleget tartalmazó próbáknál lépett fel, megpróbáltuk a kolloid ezüstjodid kiválását megakadályozni keményítő, zselatin, polivinilalkohol alkalmazásával, de eredménytelenül.

Leghatásosabbnak mégis a p_H -érték megfelelő megválasztása látszott. Azt tapasztaltuk ugyanis, hogyha a próbákat nyugodtan magára hagyjuk, nem rázogatójuk, akkor a jodid-ion felesleget tartalmazó próbákban lokális jódkiválás alig lép fel, s ha kismértékben jelentkezik is, a Landolt-effektus fellépése mindig elméleti időben következik be. Az ezüst, ill. higany/II/ fölösleget tartalmazó próbákban a lokális jódkiválás, s ennek következtében az ingadozó reakcióidő-értékek elég gyakoriak, de több parallelben /3, vagy 5/ végzett mérések esetén a titrálás kielégítő pontossággal elvégezhető. Legkedvezőbb volt e tekintetben a 2,5 p_H -érték, melynek beállítását nátrium-citrát és sósav pufferelegy segítségével végeztük el.

Ezüst meghatározása szimultán-indikációs katalimetriкус titrálással.

Ha ezüstöt titrálunk jodiddal,



akkor a jodidkoncentráció a titrálás minden fázisában az oldékonysági szorzat

$$L_{AgJ} = 0,32 \cdot 10^{-16}$$

által megadott érték és a titrálás esetén a jodidkoncentráció az ekvivalenciapontban ugrásszerűen megnő. Az ekvivalenciapont megállapítása ugy történik, hogy mérjük a jodid katalitikus aktivitását, a titrálás különböző fázisaiban. A jodid katalitikus aktivitását a jodát-arzenit reakció sebességének befolyása alapján állapítjuk meg, azaz mérjük a Landolt-effektus fellépéséig eltelt reakcióidőket. A jodát-arzenit reakció tehát az indikátorreakció szerepét játsza. Ha a reciprok reakcióidőt a mérőoldat-fogyás függvényében grafikusán ábrázoljuk a két egyenes szakasz meghosszabbított részének metszéspontja megadja a mérőoldat-fogyást, ill. az ekvivalenciapontot. A kiértékelés céljára az 1/t adatokat az a körülmény teszi alkalmassá, hogy a reciprok reakcióidő a jodid koncentrációval arányos. /7. ábra/.

Reagensek:

- 1./ 1,0 %-os káliumjodát-oldat.
- 2./ 0,5 %-os As_2O_3 oldat. Készítése: 5,0 g p.a. As_2O_3 -ot 100 ml 1 n nátrium-hidroxidban oldunk, majd az oldathoz 100 ml 1 n kénsvavat adunk, s 1 literre feltöltjük. Az így elkészített oldat p_H -ja 7,15 volt.
- 3./ Alapoldatok a pufferelegy előállításához:
 - a./ 0,1 n nátrium-acetát /21,008 g p.a. citromsav + 200 ml 1 n nátrium-hidroxid, kétszerdesztillált vízben 1 literre töltve./
 - b./ 0,1 n sósavoldat.Ebből készül a kívánt p_H beállításához szükséges pufferelegy. A p_H 2,5 beállításához szükséges pufferelegy összetétele: 22,20 ml nátrium-citrát, 0,1 n sósavval 100 ml-re töltve.

4./ Mérőoldat: $50 \mu\text{g I}^-/\text{ml}$.

Készítése: $1000 \mu\text{g I}^-/\text{ml}$ -es törzsoldatból készül pontos higitással. Bemérés: $0,1308 \text{ g p.a. KI}$ 100 ml-re töltve.

Mérőszám: $1 \mu\text{g}$ jodid mérőoldat $0,85 \mu\text{g}$ ezüstöt mér.

5./ Titrálendő oldat: $1000 \mu\text{g I}^-/\text{ml}$ -rel ekvivalens ezüst törzsoldat. Bemérés: $0,1339 \text{ p.a. AgNO}_3/100 \text{ ml}$. Ebből készül pontos higitással a titrálendő oldat.

A pontosság megállapítása céljából meghatároztuk az ezüst-nitrát törzsoldat és a kálium-jodid törzsoldat ekvivalenciáját, Fajans szerint.

A meghatározás menete: Kémcsőállványba helyezünk 10 db. Caro-savval tisztított és kétszerdesztillált vízzel gondosan kiöblített kémcsövet és $0,01 \text{ ml}$ -es beosztású pipetával minden kémcsőbe bemérjük az ezüst-iont tartalmazó ún. "titrálendő" oldatot, melyet desztillált vízzel 1 ml-re egészítünk ki. Ezután az 1., 2., 3. ...10. kémcsőbe mikrobürettából $0,1, 0,2, 0,3 \dots 1,0 \text{ ml}$ jodid mérőoldatot mérünk be, azaz a kémcsővekbe $5,0 \mu\text{g}$ -onként növekvő sorrendben $5,10,15 \dots 50 \mu\text{g}$ jodidot mérünk be. A reakcióelegy térfogatát minden kémcsőben 2 ml-re egészítettük ki, majd minden kémcsőbe $1-1 \text{ ml}$ puffer-oldatot s $1-1 \text{ ml}$ arzénessav - oldatot pipettázunk. Ezután a startpipetta segítségével $1-1 \text{ ml}$ kálium-jodát-oldatot szimultán adagolva egyszerre megindítjuk a reakciót mind a 10 kémcsőben. A reakció beindításával egyidejűleg megindítjuk a stoppert és mérjük a Landolt-effektus fellépéséig eltelt reakció-időket.

A 1. mérés esetén $15 \mu\text{g}$ jodiddal ekvivalens ezüst-ionokat tartalmazó oldat van a vizsgálandó oldatokban. Ebben az esetben a 3. kémcsőtől jobbra eső kémcsővekben monoton növekvő sorrendben a jodid-ion van főleg az ezüst-ionokkal szemben, ezekben a kémcsővekben a katalitikus reakció - a Landolt-effektus fellépése - a jodid

koncentráció függvényében egymásutáni sorrendben aránylag

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	30,60	28,20	10,40	5,04	3,46	2,64	2,15	1,81	1,53	1,33
1/t	0,033	0,036	0,096	0,198	0,289	0,379	0,465	0,553	0,654	0,752

gyorsan végbemegy. A 3. kémcsőtől balra eső kémcsővekben már ezüst-ion felesleg van a jodid-ionnal szemben. Ezekben a kémcsővekben a Landolt-effektus fellépése már lényegesen később következik be. A párhuzamos mérések eredményeit a II. táblázat tartalmazza.

A mérés alatt a hőmérséklet $25-26^{\circ}\text{C}$ volt.

A reakcióidő reciprokát a mérőoldatfogyás függvényében ábráztuk /9. ábra I. görbe/ s a töréspont segítségével a mérőoldatfogyás ill. az ekvivalenciapont leolvasható ill. kiszámítható. A mérőoldatfogyás az ábra szerint $12,66 \mu\text{g}$ jodid.

A meghatározás pontossága:

A bemért ezüst mennyisége = $12,75 \mu\text{g}$.

A talált ezüst mennyisége = $10,76 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $1,99 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = - 15,6.

A II. mérésnél $25 \mu\text{g}$ jodiddal ekvivalens ezüst-iont tartalmazó oldatot mértünk be a kémcsővekbe. Ebben az esetben az 5. kémcsőtől jobbra eső kémcsővekben monoton növekvő

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	24,06	23,46	20,80	16,80	8,70	5,00	3,36	2,62	2,07	1,69
1/t	0,042	0,043	0,048	0,050	0,115	0,200	0,298	0,382	0,483	0,592

vő sorrendben a jodid-ion van főlegben az ezüst-ionokkal szemben, ennek megfelelően ezekben a kémcsővekben a Landolt-effektus fellépése a jodidkoncentrációtól függően viszonylag gyorsan végbemegy, míg az 5. kémcsőtől balra

lévő kémcsövekben, ahol ezüst-ion fölösleg van, a Landolt-effektus fellépése már jóval később következik be. A párhuzamos mérések eredményeit a 12. táblázat tartalmazza.

A mérés alatt a hőmérséklet $25-26^{\circ}\text{C}$ volt.

A reakcióidő reciprokát a mérőoldatfogyás függvényében ábrázoltuk /9. ábra II. görbe/ s a két egyenes metszéspontja segítségével megállapítottuk a mérőoldatfogyást, melynek értéke $22,33 \mu\text{g}$ volt.

A meghatározás pontossága:

A bemért ezüst mennyisége = $21,25 \mu\text{g}$.

A talált ezüst mennyisége = $18,98 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $2,27 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = - 10,68.

A III. mérésnél $35 \mu\text{g}$ jodiddal ekvivalens ezüst-iont tartalmazó titrálendő oldatot mértünk be minden kémcsőbe. Ebből következik, hogy a 7. kémcsőtől jobbra lévő kémcsövek-

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	37,00	36,90	32,15	28,42	25,16	17,14	8,83	4,93	3,46	2,67
1/t	0,027	0,027	0,031	0,035	0,040	0,058	0,113	0,203	0,289	0,375

ben növekvő sorrendben jodidfölség van az ezüst-ionnal szemben, s ennek megfelelően a Landolt-effektus fellépése a jodidkoncentrációtól függően aránylag gyorsan következik be. A 7. kémcsőtől balra lévő kémcsövekben az ezüst-ionfölség a jellemző, ebből következik, hogy ezekben a kémcsövekben a Landolt-effektus fellépése viszonylag hosszabb idő múlva következik be.

A mérés alatt a hőmérséklet 25°C volt.

A mérési eredmények reprodukálhatóságáról a 13. táblázat ad felvilágosítást.

A 9. ábra III. görbe segítségével leolvasott mérőoldatfogyás $31,66 \mu\text{g}$.

11. táblázat.

Ezüst titrálása jodid mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért $\mu\text{g Ag}^+ / 5 \text{ ml}$	Mérőoldat $\mu\text{g I}^- / 5 \text{ ml}$	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
12,75 μg	50	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	0,7519
	45	1,53	1,53	1,53	1,52	1,52	1,53	0,6536
	40	1,85	1,75	1,83	1,80	1,82	1,81	0,5525
	35	2,17	2,13	2,17	2,10	2,18	2,15	0,4651
	30	2,67	2,60	2,67	2,60	2,67	2,64	0,3788
	25	3,47	3,42	3,45	3,47	3,47	3,46	0,2890
	20	5,05	4,97	5,00	5,03	5,13	5,04	0,1984
	15	10,75	9,67	10,25	10,58	10,75	10,40	0,0962
	10	32,00	23,00	23,00	31,50	31,50	28,20	0,0355
	5	30,00	22,00	27,00	32,00	42,00	30,60	0,0327

12. táblázat

Ezüst titrálása jodid mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

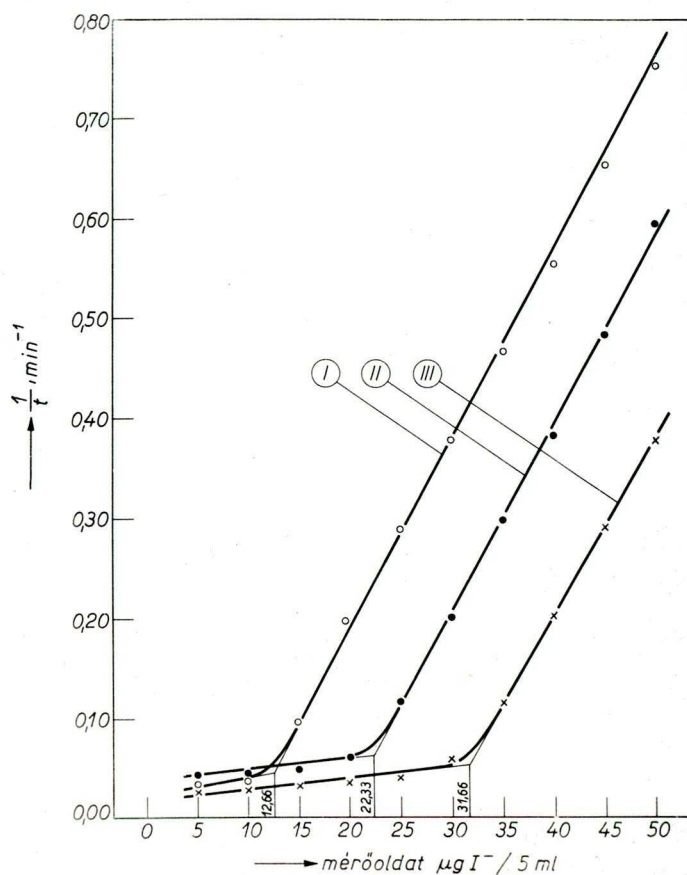
Döntőrt $\mu\text{g Ag}^+ / 5\text{ ml}$	Mérőoldat $\mu\text{g I}^- / 5\text{ ml}$	Reakcióidő t minutum						Közép- érték	1/t
		1.	2.	3.	4.	5.			
21,25 μg	50	1,75	1,75	1,58	1,67	1,70	1,69	0,5917	
	45	2,10	2,12	2,10	2,03	2,00	2,07	0,4831	
	40	2,60	2,60	2,63	2,67	2,58	2,62	0,3817	
	35	3,37	3,43	3,27	3,33	3,42	3,36	0,2976	
	30	5,03	5,03	4,92	5,00	5,00	5,00	0,2000	
	25	8,92	8,83	8,67	8,50	8,58	8,70	0,1149	
	20	18,00	18,00	15,00	17,00	16,00	16,80	0,0595	
	15	22,00	21,00	15,00	24,00	22,00	20,80	0,0481	
	10	20,30	25,00	20,00	26,00	26,00	23,46	0,0426	
	5	22,00	20,30	25,00	24,00	29,00	24,06	0,0417	

13. táblázat.

Ezüst titrálása jodid mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért $\mu\text{g Ag}^+/\text{5ml}$	Mérőoldat $\mu\text{g I}^-/\text{5 ml}$	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
29,75	50	2,67	2,67	2,65	2,70	2,67	2,67	0,3745
	45	3,50	3,42	3,37	3,52	3,50	3,46	0,2890
	40	5,00	4,75	4,87	5,25	4,80	4,93	0,2028
	35	9,25	8,33	8,75	9,00	8,83	8,83	0,1133
	30	17,50	18,42	15,33	16,33	18,10	17,14	0,0583
	25	35,10	29,05	20,15	19,10	22,42	25,16	0,0397
	20	33,00	26,00	27,08	25,00	31,00	28,42	0,0352
	15	23,00	23,00	39,25	25,50	50,00	32,15	0,0311
	10	22,50	38,00	50,00	30,00	44,00	36,90	0,0271
	5	30,00	39,00	30,00	41,00	45,00	37,00	0,0270



9. ábra.

Ezüst titrálása jodid mérőoldattal.

Jodátkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$

As_2O_3 konc. : $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$

$p_{\text{H}} = 2,5.$

A meghatározás pontossága:

A bemért ezüst mennyisége = 29,75 μ g.

A talált ezüst mennyisége = 26,91 μ g.

Az eltérés = 2,84 μ g.

Relatív hiba % = 9,55.

Jodid meghatározása szimultán-indikációs katalimétrikus
titrálással.

A fordított irányú titrálás, azaz a jodid meghatározása ezüst mérőoldattal hasonlóan végezhető el. Mérőoldatunk ebben az esetben 50 g ezüst-iont tartalmazott ml-enként.

Reagensok:

1./ 1 %-os káliumjodát-oldat.

2./ 0,5 %-os As_2O_3 oldat.

3./ A $\text{pH} = 2,5$ érték beállításához szükséges puffer-elegy /22,20 ml nátrium-citrát, 0,1 n sósavval 100 ml-re töltve/.

4./ Mérőoldat: 50 μ g Ag^+ /ml.

Készítése: 1000 μ g Ag^+ /ml törzsoldatból készül pontos higitással. Bemérés: 0,1575 g. p.a. AgNO_3 /100 ml.

Mérőszám: 1 μ g ezüst mérőoldat 1,18 μ g jodidot mér.

5./ Titrálandó oldat: 1000 μ g Ag^+ /ml törzsoldattal ekvivalens jodid törzsoldat. Bemérés: 0,1539 g. p.a. KI/100 ml. Ebből készül pontos higitással a kívánt töménységű titrálandó oldat.

A pontosság megállapítása végett az ezüstnitrát törzsoldat és a kálium-jodid törzsoldat ekvivalenciáját meghatároztuk.

A meghatározás menete: Kémcsőállványba helyezünk 10 db. Caro-savval tisztított és kétszerdesztillált vízzel kiöb-

litett kémcsövet, s 0,01 ml-es beosztású pipettával minden kémcsőbe bemérjük a jodid-iont tartalmazó "titrálendő" oldatot, melyet desztillált vízzel 1 ml-re egészítünk ki. Ezután az 1., 2., 3., ... 10. kémcsőbe mikrobürettából 0,1, 0,2, ... 1,0 ml ezüst-iont tartalmazó mérőoldatot mértünk be, azaz a kémcsővekbe 5μ g-onként növekvő sorrendben 5, 10, 15, ... 50μ g ezüst mérőoldatot mértünk be. A reakcióelegy térfogatát minden kémcsőben 2 ml-re egészítettük ki, majd minden kémcsőbe 1-1 ml pufferoldatot, s 1-1 ml arzénessav oldatot pipettáztunk. Ezután startpipetta segítségével 1-1 ml kálium-jodát oldatot szimultán adagolva egyszerre megindítjuk a reakciót mind a 10 kémcsőben. Az egyidejűleg megindított stopper segítségével mérjük a Landolt-effektus fellépéséig eltelt időket.

Az I. meghatározásnál 20μ g ezüsttel ekvivalens jodidot mértünk be a kémcsővekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	2,37	3,12	4,63	10,48	16,80	19,00	21,00	21,80	23,40	24,60
1/t	0,422	0,321	0,216	0,095	0,060	0,053	0,048	0,046	0,043	0,041

Mivel az ekvivalenciapont meghatározása ebben az esetben is a jodid katalitikus aktivitásán alapszik, természetes, hogy az ekvivalenciaponttól jobbra eső kémcsővekben a Landolt-effektus most viszonylag később, a balra eső kémcsővekben pedig a jodidfőlösleg koncentrációjától függően viszonylag gyorsabban következik be.

A mérés alatt a hőmérséklet $21,0-21,5^{\circ}\text{C}$ volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 14. táblázat tájékoztat. A mérőoldatfogyás a 10. ábra I. görbe alapján $21,0 \mu\text{g}$.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = $23,60 \mu\text{g}$.

A talált jodid mennyisége = $24,78 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $1,18 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = + 5,00.

A II. meghatározásnál $25 \mu\text{g}$ ezüsttel ekvivalens jodidot mértünk be a kémcsövekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	1,95	2,41	3,30	4,80	9,55	17,07	18,15	18,93	18,80	22,50
1/t	0,513	0,415	0,303	0,208	0,105	0,059	0,055	0,053	0,053	0,044

A mérés alatt a hőmérséklet $21-22^\circ\text{C}$ volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 15. táblázat tájékoztat. A mérőoldatfogyás a 10. ábra II. görbéje alapján $26,66 \mu\text{g}$.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = $29,50 \mu\text{g}$.

A talált jodid mennyisége = $31,46 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $1,96 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = + 6,64.

A III. meghatározásnál $30 \mu\text{g}$ ezüsttel ekvivalens jodidot mértünk be a kémcsövekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	1,64	1,93	2,30	3,22	4,65	8,43	15,94	16,63	17,80	19,70
1/t	0,610	0,518	0,435	0,311	0,215	0,119	0,063	0,060	0,056	0,051

A mérés alatt a hőmérséklet $21,5-23^\circ\text{C}$ volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 16. táblázat tájékoztat. A mérőoldatfogyás a 10. ábra III. görbéje alapján $32,0 \mu\text{g}$.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = $35,40 \mu\text{g}$.

A talált jodid mennyisége = $37,76 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $2,36 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = + 6,67.

14. táblázat.

Jodid titrálása ezüst mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért μg I ⁻ /5 ml	Mérőoldat μg Ag ⁺ /5 ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
23,60	50	15,10	18,90	27,20	37,80	24,00	24,60	0,0407
	45	15,15	20,85	22,50	35,50	23,00	23,40	0,0427
	40	16,50	16,50	24,50	29,50	22,00	21,80	0,0459
	35	16,50	20,00	23,50	25,50	19,50	21,00	0,0476
	30	16,50	17,50	20,00	21,50	19,50	19,00	0,0526
	25	14,00	16,50	14,30	20,20	19,00	16,80	0,0595
	20	10,50	10,42	10,58	10,50	10,42	10,48	0,0954
	15	4,70	4,75	4,50	4,58	4,63	4,63	0,2160
	10	3,13	3,10	3,10	3,13	3,12	3,12	0,3205
	5	2,22	2,30	2,42	2,47	2,42	2,37	0,4219

115. táblázat.

Jodid titrálása ezüst mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért $\mu\text{g I}^-/5 \text{ ml}$	Mérőoldat $\mu\text{g Ag}^+/5 \text{ ml}$	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
29,50	50	21,50	23,50	15,50	27,00	25,00	22,50	0,0444
	45	17,00	15,20	16,80	21,50	23,50	18,80	0,0532
	40	19,40	18,00	15,25	19,00	23,00	18,93	0,0528
	35	22,25	16,12	15,38	18,00	19,00	18,15	0,0551
	30	22,25	16,00	15,50	16,20	15,40	17,07	0,0586
	25	9,58	9,50	9,58	9,50	9,58	9,55	0,1047
	20	4,88	4,80	4,75	4,75	4,80	4,80	0,2083
	15	3,42	3,20	3,22	3,33	3,33	3,30	0,3030
	10	2,47	2,42	2,35	2,47	2,35	2,41	0,4149
	5	1,98	1,92	1,93	1,98	1,92	1,95	0,5128

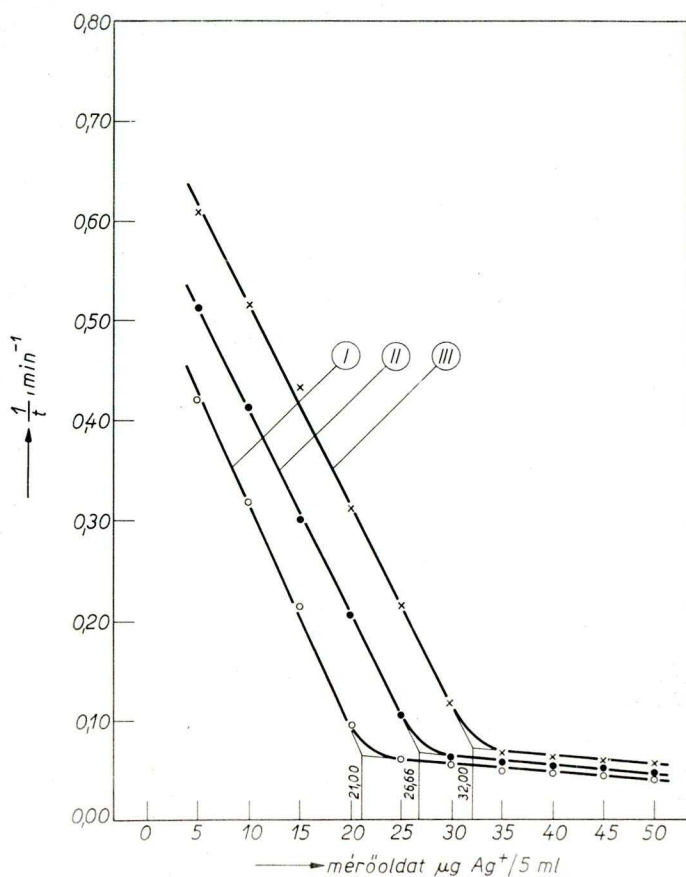
16. táblázat

Jodid titrálása ezüst mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért g I^- /5 ml	Mérőoldat g Ag^+ /5 ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
35,40	50	19,25	18,75	21,00	20,00	19,50	19,70	0,0508
	45	19,42	15,00	19,00	18,10	17,50	17,80	0,0562
	40	15,00	20,00	15,50	16,27	16,37	16,63	0,0601
	35	16,10	17,00	14,08	15,00	17,50	15,94	0,0627
	30	8,40	8,50	8,25	8,58	8,42	8,43	0,1186
	25	4,58	4,58	4,75	4,67	4,67	4,65	0,2151
	20	3,17	3,23	3,23	3,23	3,25	3,22	0,3106
	15	2,28	2,30	2,30	2,30	2,33	2,30	0,4348
	10	1,88	1,95	1,93	1,95	1,93	1,93	0,5181
	5	1,67	1,63	1,62	1,62	1,67	1,64	0,6098

1
3
1



10. ábra.

Jodid titrálása ezüst mérőoldattal.

Jodátkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

As_2O_3 konc. : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

$\text{pH} = 2,5$.

Higany/II/ meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással.

A 10. táblázatból kitűnik, hogy nemcsak az ezüst, hanem a higany/II/ is inhibitorként működik a jodid által katalizált jodát-arzenit reakcióban, ezért feltehető volt, hogy a szimultán-indikációs katalimetrikus titrálás elve alapján a higany/II/ is meghatározható.

Ha higanyt titrálunk jodiddal,



akkor a jodid-koncentráció a titrálás minden fázisában az oldékonysági szorzat

$$L_{\text{HgI}_2} = 3,2 \cdot 10^{-29}$$

által megadott érték. Az ekvivalenciapont a higanyjodid-képződésnél következik be, ahol a jodid-ion elveszti katalitikus aktivitását /ezt a fordított titrálás is igazolja./ Az ekvivalenciapont után jodidfeleslegnek kellene lennie, azonban feltehetően az a higany-jodiddal



komplex-ionná alakul át. A titrálás mégis lehetővé vált, mert a $[\text{HgI}_4]^{2-}$ katalitikus aktivitása azonos, vagy közel azonos a jodid-ion katalitikus aktivitásával. Ha most az ekvivalenciapont előtt és után a titrálás több fázisában mérjük a jodid ill. $[\text{HgI}_4]^{2-}$ komplex-ion katalitikus aktivitását és azok számszerű értékeit grafikusan ábrázoljuk, akkor az ekvivalenciapont ill. a mérőoldatfogyás kiszámítható.

Mivel a higany-jodid oldékonysági szorzata lényegesen kisebb, mint az ezüst-jodidé, ebből következik, hogy a higany alacsonyabb koncentráció tartományban is meghatározható.

Reagensek:

- 1./ 1 %-os káliumjodát-oldat.
- 2./ 0,5 %-os As_2O_3 oldat.
- 3./ A $\text{pH} = 2,5$ érték beállításához szükséges puffer-elegy /22,20 ml/nátrium-citrát, 0,1 n sósavval 100 ml-re töltve/.
- 4./ Mérőoldat: 10 μg I^- /ml.

Készítése: 1000 μg /ml jodidot tartalmazó törzs-oldat. Bemérés: 0,1308 g p.a. KI 100 ml-re töltve. Ebből készül pontos higitással a kívánt mérőoldat.

Mérőszám: 1 μg jodid 0,79 μg higany/II/-t mér.

- 5./ Titrálendő oldat: 1000 μg /ml jodid-oldattal ekvivalens higany/II/ törzsoldat. Bemérés: 0,1070 g p.a. HgCl_2 100 ml-re töltve. Ebből készül pontos higitással a titrálendő oldat.

A pontosság meghatározása érdekében megállapítottuk a kálium-jodid-oldat és a higany/II/klorid oldat ekvivalenciáját. /53/. A meghatározást potenciometriásan végeztük. 5 ml higany/II/klorid oldatot 100 ml vízzel higitottunk 2 csepp alkoholos jódoldatot adtunk hozzá, s 1000 μg /ml jodidot tartalmazó oldattal titráltuk.

A meghatározás menete: A kémcsőállványba helyezett - előzőleg gondosan tisztított és kétszerdesztillált vízzel kiöblített - 10 db. kémcsőbe 0,01 ml-es beosztású pipettával bemérjük a higany/II/iont tartalmazó titrálendő oldatot, s azt kétszerdesztillált vízzel 1 ml-re egészítjük ki. Ezután az 1., 2., 3. ...10. kémcsőbe sorra 0,1, 0,2... 1,0 ml mérőoldatot adagolunk mikrobüretta segítségével. Ezáltal a kémcsővekbe rendre 1, 2, 3 ...,10. μg jodidot mérünk be. A reakcióelegy térfogatát minden kémcsőben 2 ml-re egészítjük ki, majd mindegyik kémcsőbe 1-1 ml pufferoldatot és 1-1 ml arzénessav-oldatot pipettázunk. Ez-

után az előzőleg már feltöltött startpipetta segítségével az oxidálószer szimultán adagolásával egyszerre beindítjuk a reakciót, s a stopper egyidejű elindításával mérjük az egyes kémcsövekben a Landolt-effektus fellépéséig eltelt reakcióidőket. A kapott számszerű adatokat a mérőoldatfogyás függvényében ábrázoltuk, s a két egyenes meghosszabbításának metszéspontját az x tengelyre vetítve leolvastuk a fogyott mérőoldat mennyiségét.

Az I. mérésnél $4 \mu\text{g}$ joddal ekvivalens higany/II/ ionokat tartalmazó oldatot pipettáztunk a kémcsövekbe. Ennek megfelelően a 4. kémcsőtől jobbra lévő kémcsövekbe jodid, ill. $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ion van főlegben, a higany/II/ ionokkal szemben, ezekben a kémcsövekben tehát a jodid-koncentrációtól függően a Landolt-effektus fellépése a-

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	26,80	22,10	20,30	16,56	11,15	8,67	7,16	6,13	5,54	4,99
1/t	0,037	0,045	0,050	0,060	0,090	0,115	0,140	0,163	0,181	0,200

ránylag gyorsan bekövetkezik. A 4. kémcsőtől balra fekvő kémcsövekre a higany/II/ion főleg a jellemző. Ezekben a kémcsövekben a Landolt-effektus fellépése jóval később következik be.

A mérés alatt a hőmérséklet 25°C volt.

A mérési eredmények reprodukálhatóságáról a 17. táblázat ad felvilágosítást.

A 11. ábra I. görbe segítségével leolvasott mérőoldatfogyás $3,78 \mu\text{g}$

A meghatározás pontossága:

A bemért higany/II/ mennyisége = $3,16 \mu\text{g}$.

A talált higany/II/ mennyisége = $2,99 \mu\text{g}$.

Az eltérés = $0,17 \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = - 5,38.

A II. mérésnél 5μ g jodiddal ekvivalens higany/II/ionokat tartalmazó oldatot pipettáztunk a kémcsövekbe. Ennek megfelelően az 5. kémcsőtől jobbra lévő kémcsövekre jodidfőlösleg, a balra lévő kémcsövekre pedig a higany/II/-ion főlösleg a jellemző, így a Landolt-effektus fellépése az 5. kémcsőtől jobbra aránylag gyorsan, attól balra

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	49,40	31,60	30,40	24,40	18,73	12,64	9,42	7,69	6,65	5,81
1/t	0,020	0,032	0,033	0,041	0,053	0,079	0,106	0,130	0,150	0,172

eső kémcsövekben lassabban következik be.

A mérés alatt a hőmérséklet 26°C volt.

A mérési eredmények reprodukálhatóságáról a 18. táblázat ad felvilágosítást.

A 11. ábra II. görbe segítségével leolvasott mérőoldatfogyás $4,78 \mu$ g.

A meghatározás pontossága:

A bemért higany/II/ mennyisége = $3,95 \mu$ g.

A talált higany/II/ mennyisége = $3,78 \mu$ g.

Az eltérés = $0,17 \mu$ g.

Relatív hiba % = - 4,3.

A III. mérésnél 6μ g jodiddal ekvivalens higany/II/ oldatot pipettáztunk a kémcsövekbe. Ennek megfelelően a

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	37,00	32,80	30,00	26,40	23,70	18,87	12,23	9,63	7,73	6,71
1/t	0,027	0,031	0,033	0,038	0,042	0,053	0,082	0,104	0,129	0,149

6. kémcsőtől jobbra álló kémcsövekben a jodidfőlösleg koncentrációjától függően a Landolt-effektus fellépése aránylag gyorsan bekövetkezik. A 6. kémcsőtől balra lévő kémcsövekben a higanyfőlöslegnek megfelelően a Landolt-

17. táblázat

Higany/II/ titrálása jodid mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Mért Hg ²⁺ μ g/5ml	Mérőoldat I ⁻ μ g/5ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
3,16	10	5,07	5,03	4,83	5,00	5,03	4,99	0,2004
	9	5,58	5,75	5,42	5,50	5,47	5,54	0,18050
	8	6,13	6,13	6,08	6,17	6,15	6,13	0,16315
	7	7,08	7,33	7,08	7,13	7,17	7,16	0,1397
	6	8,67	8,83	8,58	8,58	8,67	8,67	0,1153
	5	11,17	11,17	11,08	11,08	11,25	11,15	0,0897
	4	16,33	16,50	16,58	16,58	16,83	16,56	0,0604
	3	17,50	20,00	21,00	21,00	22,00	20,30	0,0493
	2	20,50	21,00	22,50	22,50	24,00	22,10	0,0453
	1	24,00	27,00	26,00	28,00	29,00	26,80	0,0373

18. táblázat

Higany/II/ titrálása jodid mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

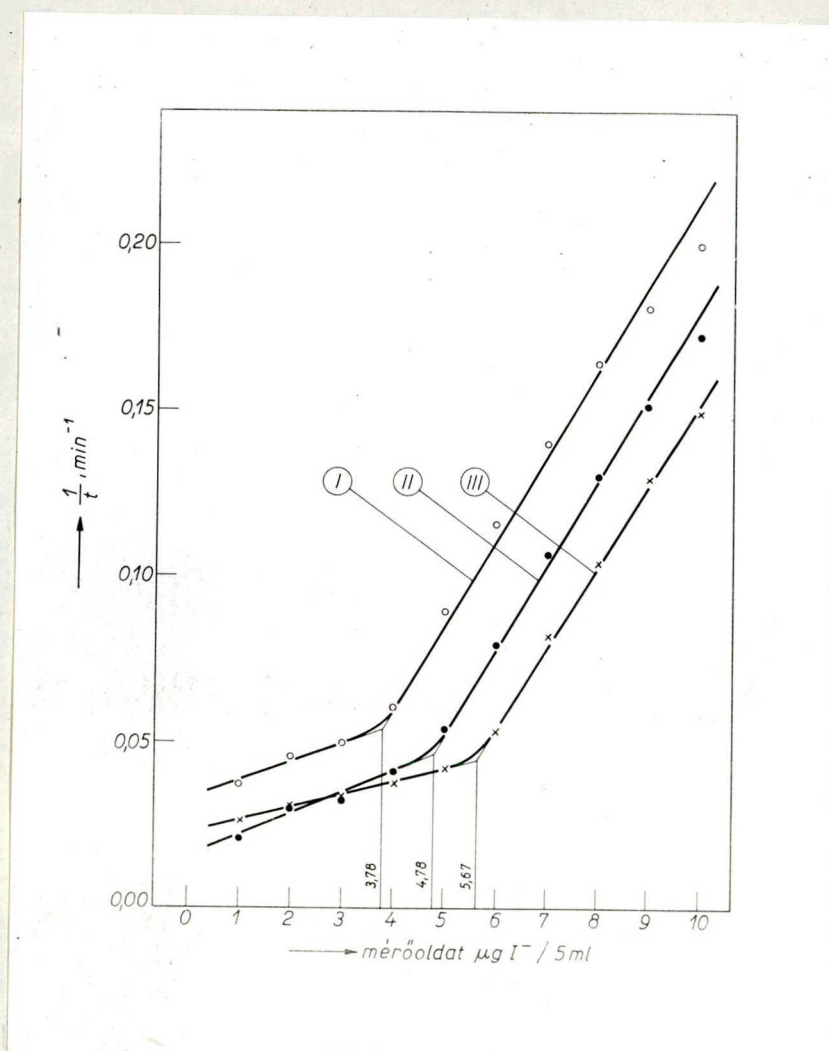
Benért Hg ²⁺ <i>μ</i> g/5ml	Mérőoldat I ⁻ <i>μ</i> g/5ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
3,95	10	5,95	5,77	5,88	5,62	5,83	5,81	0,1721
	9	6,70	6,62	6,82	6,50	6,62	6,65	0,1504
	8	7,72	7,57	7,67	7,70	7,80	7,69	0,1300
	7	9,67	9,25	9,33	9,33	9,50	9,42	0,1062
	6	12,75	12,75	12,92	12,37	12,42	12,64	0,0791
	5	20,42	18,67	18,67	17,67	18,25	18,73	0,0534
	4	22,50	22,00	29,00	22,50	26,00	24,40	0,0410
	3	26,00	24,00	30,00	36,00	36,00	30,40	0,0329
	2	24,00	35,00	36,00	25,00	36,00	31,60	0,0316
	1	26,00	39,00	35,00	66,00	81,00	49,40	0,0202

19. táblázat

Higany/II/ titrálása jodid mérőoldattal

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban

Mért Hg ²⁺ μ g/5ml	Mérőoldat I ⁻ μ g/5ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
4,74	10	6,75	6,80	6,75	6,58	6,67	6,71	0,14905
	9	7,75	7,72	7,75	7,70	7,73	7,73	0,1293
	8	10,30	9,33	9,67	9,33	9,50	9,63	0,1038
	7	12,05	12,42	12,17	12,33	12,17	12,23	0,08176
	6	19,17	18,58	19,17	18,63	18,83	18,87	0,0530
	5	28,50	26,00	32,00	25,00	22,00	23,70	0,0422
	4	30,00	20,00	31,00	30,00	21,00	26,40	0,0379
	3	36,00	21,00	26,00	32,00	35,00	30,00	0,0333
	2	40,00	38,00	28,00	30,00	28,00	32,80	0,03049
	1	51,00	30,00	35,00	40,00	29,00	37,00	0,02703



11. ábra.

Higany/II/ titrálása jodid mérőoldattal.

Jodátkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

As_2O_3 konc. : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

$\text{pH} = 2,5$.

effektus fellépése később következik be.

A mérés alatt a hőmérséklet 25°C volt.

A mérési eredmények reprodukálhatóságáról a 19. táblázat ad felvilágosítást. A 11. ábra III. görbe segítségével leolvasott mérőoldatfogyás $5,67\ \mu\text{g}$.

A meghatározás pontossága:

A bemért higany/II/ mennyisége = $4,74\ \mu\text{g}$.

A talált higany/II/ mennyisége = $4,48\ \mu\text{g}$.

Az eltérés = $0,26\ \mu\text{g}$.

Relatív hiba % = - 5,48.

Jodid meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással.

A fordított irányú titrálás, azaz a jodid meghatározása higany/II/ mérőoldattal hasonlóan végezhető el.

Reagensek:

1./ 1 %-os kálium-jodát-oldat.

2./ 0,5 %-os As_2O_3 oldat.

3./ A $\text{pH} = 2,5$ érték beállításához szükséges puffer-elegy /22,2 ml nátriumcitrát, 0,1 n sósavval 100 ml-re töltve/.

4./ Mérőoldat: $10\ \mu\text{g}$ higany/II//ml.

Készítése: $1000\ \mu\text{g}$ higany/II//ml törzsoldatból készül pontos higitással. Bemérés: 0,1353 g p.a. HgCl_2 /100 ml.

Mérőszám: $1,0\ \mu\text{g}$ higany/II/ $1,27\ \mu\text{g}$ jodidot mér.

5./ Titrálendő oldat: $1000\ \mu\text{g}$ Hg/II//ml törzsoldattal ekvivalens jodid törzsoldatból készül pontos higitással. Bemérés: 0,1655 g p.a. KI/100 ml.

A pontosság megállapítása végett az előzőekhez hasonlóan a higany/II/klorid törzsoldat és a kálium-jodid törzsoldat ekvivalenciáját meghatároztuk.

A meghatározás menete: A kémcsőállványba helyezett gondosan tisztított kémcsővekbe 0,01 ml-es beosztású pipetával jodid-iont tartalmazó titrálendő oldatot mérünk be, melyet desztillált vízzel 1 ml-re egészítünk ki. Ezután a kémcsővekbe rendre 0,1, 0,2...1,0 ml higany/II/ iont tartalmazó mérőoldatot mérünk be, azaz a kémcsővekbe 1,0 μ g-onként növekvő sorrendben 1., 2. ...10 μ g higany/II/ iont adagolunk. A reakcióelegy térfogatát minden kémcsőbe 2 ml-re egészítettük ki, majd minden kémcsőbe 1-1 ml pufferoldatot, s 1-1 ml arzénessav-oldatot pipettáztunk. Ezután a startpipetta segítségével 1-1 ml kálium-jodát-oldatot szimultán adagolva egyszerre megindítjuk a reakciót. minden kémcsőben, s az egyidejűleg megindított stopper segítségével mérjük a Landolt-effektus fellépéséig eltelt reakcióidőket.

A I. meghatározásnál 4 μ g higany/II/ ionnal ekvivalens jodidot mértünk a kémcsővekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	6,45	7,83	10,78	18,17	18,81	18,00	20,08	19,57	20,40	21,00
1/t	0,155	0,128	0,093	0,055	0,053	0,055	0,498	0,051	0,049	0,048

A mérés előtt a hőmérséklet 22-23 °C volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 20. táblázat tájékoztat. A mérőoldatfogyás a 12. ábra I. görbéje alapján 4,0 μ g.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = 5,08 μ g.

A talált jodid mennyisége = 5,08 μ g.

Az eltérés = 0,00 μ g.

Relatív hiba % = $\pm$ 0,0.

A II. meghatározásnál 5 μ g higany/II/ ionnal ekvivalens jodidot mértünk be a kémcsővekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	5,80	6,82	8,35	11,17	17,99	23,14	23,69	23,80	23,58	30,00
1/t	0,172	0,147	0,120	0,090	0,056	0,043	0,042	0,042	0,042	0,033

A mérés alatt a hőmérséklet 21-22 °C volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 21. táblázat tájékoztat.

A mérőoldatfogyás a 12. ábra II. görbéje alapján 5,33 μ g.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = 6,35 μ g.

A talált jodid mennyisége = 6,77 μ g.

Az eltérés = 0,42 μ g.

Relatív hiba % = + 6,62.

A III. meghatározásnál 6 μ g higany/II/ ionnal ekvivalens jodidot mértünk be a kémcsövekbe.

Próbák száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
t	5,24	5,97	7,01	8,24	11,51	19,26	24,73	26,72	29,43	30,92
1/t	0,191	0,168	0,143	0,121	0,087	0,052	0,040	0,037	0,034	0,032

A mérés alatt a hőmérséklet 20-22 °C volt.

A mérés reprodukálhatóságáról a 22. táblázat tájékoztat.

A mérőoldatfogyás a 12. ábra III. görbéje alapján 6,40 μ g.

A meghatározás pontossága:

A bemért jodid mennyisége = 7,62 μ g.

A talált jodid mennyisége = 8,13 μ g.

Az eltérés = 0,51 μ g.

Relatív hiba % = + 6,7.

20. táblázat.

Jodid titrálása higany/II/ mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért $\mu\text{g I}^-/5\text{ ml}$	Mérőoldat $\mu\text{g Hg/II//5ml}$	Reakcióidő t minutum					Közép- érték	1/t
		1.	2.	3.	4.	5.		
5,08	10,0	15,33	19,67	27,00	21,50	21,50	21,00	0,0476
	9,0	18,50	19,67	21,33	22,20	20,30	20,40	0,0489
	8,0	18,25	18,50	21,00	20,05	20,03	19,57	0,0511
	7,0	16,67	20,15	24,05	20,20	19,33	20,08	0,0498
	6,0	17,33	19,67	18,50	17,50	17,00	18,00	0,0556
	5,0	18,05	20,10	18,25	20,50	17,15	18,81	0,0532
	4,0	18,25	17,30	18,10	18,40	18,80	18,17	0,0550
	3,0	10,75	10,53	10,75	10,98	10,90	10,78	0,0928
	2,0	7,80	7,75	7,92	7,83	7,83	7,83	0,1277
1,0	6,42	6,42	6,48	6,50	6,42	6,45	0,1550	

21. táblázat.

Jodid titrálása higany/II/ mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

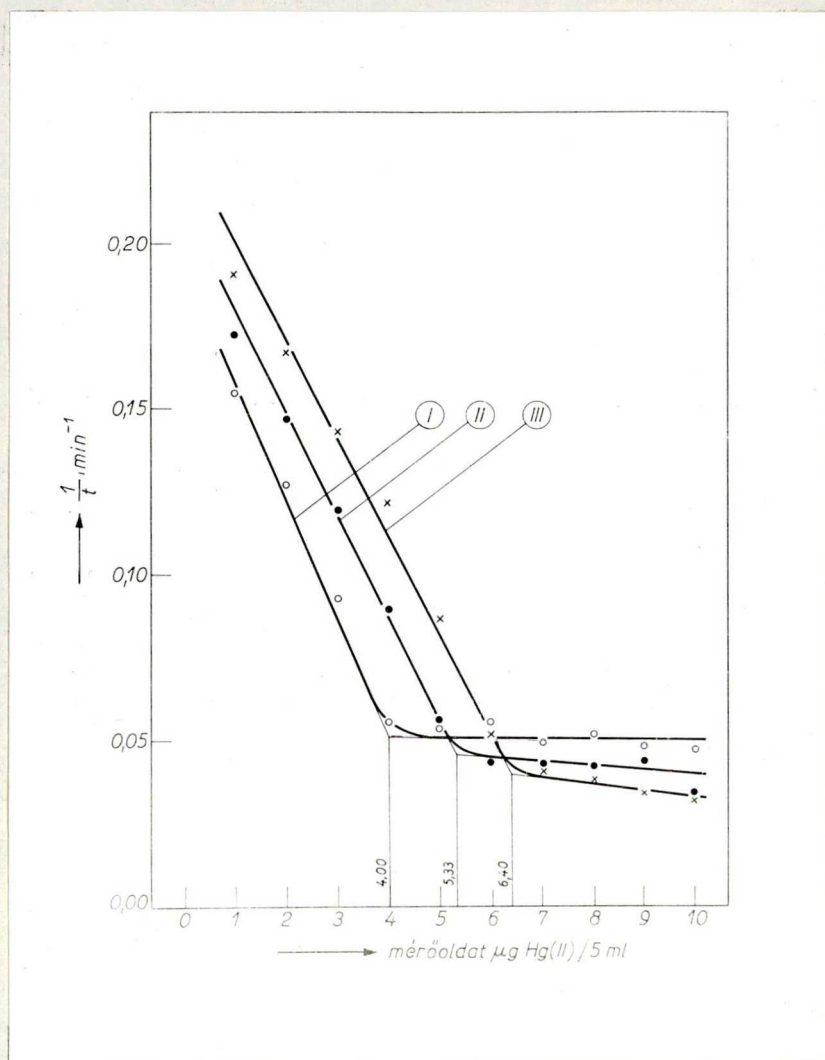
Bemért μ g I^- /5 ml	Mérőoldat μ g Hg/II//5 ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
6,35	10,0	24,00	33,00	22,10	32,90	38,00	30,00	0,0333
	9,0	18,40	33,00	25,10	21,20	20,20	23,58	0,0424
	8,0	20,00	30,00	22,50	23,50	23,00	23,80	0,0420
	7,0	20,30	31,00	23,50	21,65	22,00	23,69	0,0422
	6,0	20,08	25,42	19,20	24,50	26,50	23,14	0,0432
	5,0	19,25	16,42	18,42	17,67	18,00	17,99	0,0556
	4,0	11,17	11,00	11,47	11,08	11,15	11,17	0,0895
	3,0	8,45	8,25	8,33	8,42	8,33	8,35	0,1197
	2,0	6,97	6,83	6,92	6,58	6,80	6,82	0,1466
	1,0	5,75	5,80	5,83	5,83	5,80	5,80	0,1724

22. táblázat.

Jodid titrálása higany/II/ mérőoldattal.

A reakcióidő reprodukálhatósága a titrálás különböző fázisaiban.

Bemért g I ⁻ /5 ml	Mérőoldat g Hg/II//5 ml	Reakcióidő t minutum						1/t
		1.	2.	3.	4.	5.	Közép- érték	
7,62	10,0	20,50	32,20	35,00	36,00	30,90	30,92	0,0323
	9,0	34,00	24,00	30,50	30,15	28,50	29,43	0,03398
	8,0	27,17	25,25	30,00	24,08	27,10	26,72	0,03742
	7,0	35,00	20,05	20,45	28,00	20,15	24,73	0,0404
	6,0	19,00	19,33	19,13	19,50	19,37	19,26	0,0519
	5,0	11,58	11,62	11,42	11,42	11,50	11,51	0,0868
	4,0	7,67	8,20	8,50	8,62	8,20	8,24	0,1214
	3,0	7,05	7,17	6,92	6,92	7,00	7,01	0,1427
	2,0	5,83	6,05	6,08	5,88	6,03	5,97	0,1675
	1,0	5,33	5,35	5,17	5,17	5,20	5,24	0,1908



12. ábra.

Jodid titrálása higany/II/mérőoldattal.

Jodatkonc. : $9,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

As_2O_3 konc. : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

$\text{pH} = 2,5$.

Ö s s z e f o g l a l á s.

A kémiai reakciók sebességét egyes ionok nagymértékben megváltoztatják. A reakcióban kifejtett katalitikus hatásuk alapján ezek az ionok kimutathatók, ill. meghatározhatók.

Mennyiségi meghatározásokat az teszi lehetővé, hogy a katalizált reakció sebessége általában valamilyen függvénye a rendszerben lévő katalizátor mennyiségének.

A "klórbázisu" Landolt-reakciók vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a klorát-klorid-hidrazin "klórbázisu" Landolt-reakcióban a szelén/IV/ katalitikus hatást fejt ki. A felkutatott optimális reakciófeltételek mellett $0,02 \mu$ g szelén/IV/ még jól észlelhető reakciósebességnövekedést idéz elő 5 ml térfogatban.

Mennyiségi meghatározása Bognár szimultán-komparációs módszerével történt. $0,10-1,0 \mu$ g/5 ml intervallumban a meghatározás reprodukálhatóságának mértéke $\pm 3\%$ -on belül van. Idegen ionok a reakciót általában nem zavarják. Kisebb mértékben gyorsítja a reakciót a V/V/, Os/VIII/, Cu/II/, Mo/VI/ és Te/IV/.

A Landolt-effektus a kis koncentrációk térfogatos analizisében - a katalimetrikus titrálásoknál - előnyösen felhasználható.

Bognár szimultán-indikációs katalimetrikus titrálásánál a végpont megállapítása úgy történik, hogy a titráló vagy a titrálandó ion katalitikus aktivitását a titrálás különböző fázisaiban az indikátor-reakció szimultán indításával állapítjuk meg. A katalizátor-ion koncentrációjának ugrásszerű változása miatt, az ekvivalenciapontot túllépve az indikátorreakció sebessége is ugrásszerűen megváltozik. Az ekvivalenciapont tájékoztató jelleggel vizuálisan, számszerűen pedig grafikusán - a mérőoldatfogyás és az $1/t$ közötti összefüggés alapján - állapítható meg. Az ezüst, higany/II/ és jodid meghatáro-

zása a jodid-ion katalitikus aktivitásán alapszik, melyet a jodát-arzenit klasszikus Landolt-reakcióban fejt ki.

Az ezüst meghatározásának pontossága $1-50 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ intervallumban 16 %-on belül van.

A higany/II/ meghatározás pontossága $1-10 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ intervallumban 6 %-on belül van.

A jodid meghatározás pontossága $1-50 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ intervallumban 7 %-on belül, $1-10 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ intervallumban pedig szintén 7 %-on belül van.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Durch einige Ionen kann die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stark beeinflusst werden. Infolge des bei der Reaktion ausgeübten katalytischen Effektes können diese Ionen nachgewiesen, bzw. bestimmt werden.

Ihre quantitative Bestimmung ist möglich, weil die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion im allgemeinen eine Funktion des im System vorhandenen Quantum des Katalysators ist.

Bei der Untersuchung der Landolt-Reaktionen auf Chlorgrundlage machten wir die Erfahrung, dass bei der Chlorat-Chlorid-Hydrazin Reaktion von Landolt-Typus auf Chlorgrundlage Selen/IV/ eine katalytische Wirkung ausübt. Unter den festgestellten Reaktionsbedingungen wird durch $0,2 \mu\text{g Se/IV//5 ml}$ noch eine gut wahrnehmbare Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen.

Die quantitative Bestimmung geschah unter Anwendung von Bognárs Simultankomparationsmethode. Im Intervall von $0,10-1,0 \mu\text{g}$ liegt das Ausmass der Reproduzierbarkeit der Bestimmung innerhalb von $\pm 3 \%$. Durch fremde Ionen wird die Reaktion im allgemeinen nicht gestört. In geringerem Ausmass wird die Reaktion durch V/V/, Os/VIII/, Cu/II/, Mo/VI/ und Te/IV/ beschleunigt.

Der Landolt-Effekt kann bei der volumetrischen Analyse kleiner Konzentrationen - bei katalymetrischen Titrationen - mit Vorteil angewendet werden. Bei der katalymetrischen Titration mit simultanen Indikation von Bognár geschieht die Bestimmung des Endpunktes so, dass die katalytische Aktivität des titrierenden oder des zu titrierenden Ions in den verschiedenen Phasen der Titration mit Hilfe des simultanen Startes der Indikator-Reaktion bestimmt werden kann. Wegen der sprunghaft eintretenden Veränderung, die in der Konzentration des Katalysator-Ions eintritt, verändert sich die Geschwindigkeit der Indikator-Reaktion nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes ebenfalls sprunghaft. Der Äquivalenzpunkt kann visuell zu Orientierungszwecken, zahlenmässig jedoch graphisch aus dem zwischen dem Verbrauch der Messlösung und dem $1/t$ bestehenden Zusammenhang festgestellt werden. Die Bestimmung von Silber, Quecksilber/II/ und Jodid beruht auf der katalytischen Aktivität des Jodid-Ions, die in der klassischen Landolt-Reaktion Jodat-Arsenit ausgeübt wird.

Im Intervall $1-50 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ liegt die Genauigkeit der Bestimmung von Silber innerhalb 16 %.

Im Intervall $1-10 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ liegt die Genauigkeit der Bestimmung von Quecksilber/II/ innerhalb 6 %.

Im Intervall $1-50 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ bzw. $1-10 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ liegt die Genauigkeit der Bestimmung von Jodid innerhalb 7 %.

Irodalomjegyzék.

- 1./ Bognár J.: Term. Tud. Közlöny, 10/1965/456.
- 2./ Bognár J.: Magyar Kémikusok Lapja, 6/1961/281.
- 3./ Bognár J.: Magyar Kémikusok Lapja, 6/1962/282.
- 4./ Galiba I. - Csányi L. - Szabó Z.: Magy. Kém. Folyóirat,
62/1956/265.
- 5./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Magy. Kém. Folyóirat,
67/1961/198.
- 6./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Magy. Kém. Folyóirat,
68/1962/53.
- 7./ Feigl - West; Anal. Chem., 19/1947/351.
- 8./ Bognár J. és Jellinek O.: nem közölt vizsgálat.
- 9./ Bognár J. és Jellinek O.: Acta Chim. Hung.
29/1961/21, 131, 129, 251.
- 10./ H. Landolt: Ber. Berl. Akad. 19/1886/1317.
- 11./ G. Salet, C.r. 80/1975/884.
- 12./ C. F. Walker: Am. J. Sci, 4/1897/235.
- 13./ C. F. Walker: Z. anorg. Ch., 16/1898/99.
- 14./ G. Jörgensen: Z. anorg. Ch., 19/1899/18.
- 15./ J. Eggert: Z. Elektrochem., 23/1917/8.
- 16./ L. Berczeller: Biochem. Z., 84/1917/176.
- 17./ J. Eggert és B. Scharnow: Z. Elektrochem., 27/1921/
458, 464.
- 18./ E. Abel: Rec. Trav. chim., 4/1922/610.
- 19./ E. Abel és A. Fürth: Z. phys. Ch., 107/1923/325.
- 20./ A. Skrabal és R. Rieder: Z. Elektroch., 30/1924/113.
- 21./ A. Thiel és E. Meyer: Z. anorg. Ch., 137/1924/131.
- 22./ R. P. Sanyal és N. R. Dhar: Z. anorg. Ch., 139/1924/
169.
- 23./ J. Eggert és L. Pfeiffermann: Z. anorg. Ch., 139/1924/
310.
- 24./ W. Roman Lewinson: Z. Elektroch. 34/1928/334.
- 25./ J. J. Ugarte: Graliche, 11/1929/30, 49.
- 26./ F. Foerster és E. Grümer: Z. anorg. Ch. 203/1932/247.

- 27./ H. Baines: J. Soc. chem. Ind-Trans, 49/1930/481.
- 28./ Erdéy L. és Svehla Gy.: Acta Chim. Hung., 77/1961/76.
- 29./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Nehézipari Műszaki Egyetem
Magyar nyelvű Közleményei, X/1964/71.
- 30./ Bognár J. és Jellinek O.: Nehézipari Műszaki Egyetem
Idegennyelvű Közleményei, XXV/1965/127.
- 31./ Bognár J. és Jellinek O.: Nehézipari Műszaki Egyetem
Idegennyelvű Közleményei, XXIV/1964/111.
- 32./ Bognár J. - Sipos L. - Szabóné Pataky M.: Nehézipari
Műszaki Egyetem Magyar nyelvű Közleményei,
/sajtó alatt/.
- 33./ Bognár J. és Jellinek O.: Mikrochim. Acta, /Wien/
317/1964/.
- 34./ Bognár J. és Jellinek O.: Mikrochim. Acta, /Wien/
1129/1964/.
- 35./ Bognár J. és Jellinek O.: Mikrochim. Acta, /Wien/
453/1966/.
- 36./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Mikrochim. Acta, /Wien/
92/1965/.
- 37./ Bognár J. - Jellinek O. - Sárosi Sz.: Mikrochim. Acta,
/Wien/ 708/1965/.
- 38./ Bognár J. és Jellinek O.: Mikrochim. Acta, /Wien/
1931/1967/.
- 39./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Mikrochim. Acta, /Wien/
813/1967/.
- 40./ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 4/Stik-
stoff/ s. 318.
- 41./ P. Janasch és A. Jahn: Ber. dtsh. Chem. Ges.
38/1905/1576.
- 42./ M. Schlötter: Z. anorg. Chem., 38/1904/188.
- 43./ Bognár J.: Mikrochim. Acta, /Wien/ 801/1963/.
- 44./ Bognár J.: Freiburger Forschungshefte, 103.49. 1962.
- 45./ Bognár J.: Wissenschaftliche Zeitschrift der Techn.
Hochschule für Chem. Leuna-Merseburg,
2. 190/1964/.
- 46./ Bognár J.: Szabadalom, 2251/BO-893/ 7/42L.3.

- 47./ Analitikai zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó, /1955./240.
- 48./ K. B. Jacimarszkij és T. J. Feodorova: Dokladi
Akademii Nauk SzSzsZR. 143/1962/143.
- 49./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Mikrochim. Acta, /Wien/
5-6/1963/1072.
- 50./ Bognár J. és Sárosi Sz.: Mikrochim. Acta, /Wien/
3/1966/534.
- 51./ W. Roman Lewinson: Z. Elektrochem., 34/1928/340.
- 52./ L. Berceiler: Internac. Z. phys. ch. Biol.
2/1916/445.
- 53./ I. M. Kolthoff: Rec. trav. chim. Pays-bas,
41/1922/172.

T a r t a l o m j e g y z é k .

Bevezetés.	3. oldal.
A katalitikus reakciók a kémiai analízisben.	4. "
Lendolt-reakciók és analitikai alkalmazásuk.	6. "
A klorát-klorid-hidrazin-reakció optimális feltételeinek vizsgálata.	9. "
A szelén/IV/ kimutatási határának megállapítása.	24. "
A mennyiségi kiértékelés módszerei.	26. "
A szelén/IV/ kronometriás meghatározása.	31. "
A szelén/IV/ mennyiségi meghatározása szimultán komparációs módszerrel.	34. "
Idegen ionok hatása az alapreakcióra ill. a szelén/IV/ által katalizált reakcióra.	39. "
Mikromennyiségű ezüst, higany/II/ és jodid mennyiségi meghatározása a jodát-arzenit Lendolt-reakcióban a Bognár-féle "szimultán indikációs" katalimetrikus titrálás elve alapján.	
A jodát-arzenit reakció mechanizmusa.	42. "
Az optimális reakciófeltételek.	44. "
Ezüst meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással.	47. "
Jodid meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással, ezüst mérőoldattal.	49. "
Higany/II/ meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással.	58. "
Jodid meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással, higany/II/ mérőoldattal.	65. "
Jodid meghatározása szimultán-indikációs katalimetrikus titrálással, higany/II/ mérőoldattal.	73. "
Összefoglalás.	80. "
Irodalomjegyzék.	83. "

