

Komplekképződési egyensúlyok

Alapfogalmak

Központi ion: elektronpár befogadására képes (elektronpár akceptor, Lewis sav)

Ligandum: elektronpár donor, (Lewis bázis), képes a fémion összes koordinációs helyének a betöltésére

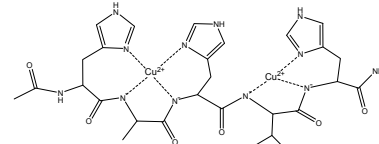
Komplex:

A ligandumok donoratomjuk szabad elektronpárjával kapcsolódnak a központi ionhoz (fémionhoz), úgy hogy a fémion betöltetlen elektronhéja a donoratom elektronpárját befogadja, koordinatív kötés alakul ki a fém és a ligandum között.

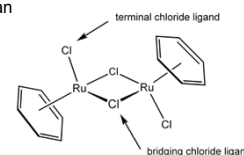
Koordinációs szám: a komplexben kötött ligandumok száma

Komplekképződési egyensúlyok, alapfogalmak

Kétmagvú vagy többmagvú komplexek: kettő vagy több központi ion koordinálódik ugyanahhoz a ligandumhoz



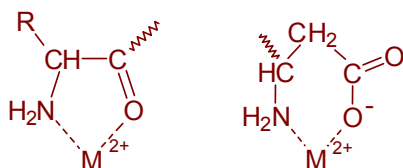
Hídligandum: két központi ion között van



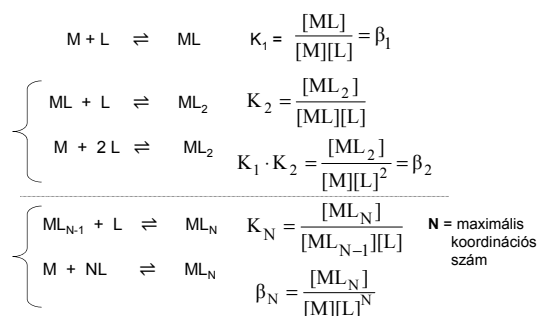
Komplekképződési egyensúlyok, alapfogalmak

Kétfogú vagy többfogú ligandum: Azon ligandumok melyek nem egy, hanem kettő vagy több koordinációra képes donoratomot tartalmaznak

Kelátképzők, kelátkomplexek: Azon kétfogú vagy többfogú ligandumok, melyek két donoratomja a központi iont is beleszámítva öt- vagy hatlagú gyűrűt hoz létre.



A komplekképződést leíró lépcsőzetes és bruttó egyensúlyok, egyensúlyi állandók:



Monodentát és kelátképző ligandumokkal képződő komplexek stabilitásának összevetése

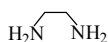
legyen a központi fémion



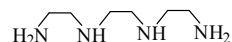
a monodentát ligandum



kelátképzők: etilén-diamin (en)



triétilén-tetramin (tren)



Monodentát és kelátképző ligandumokkal képződő komplexek stabilitásának összevetése

Folyamat		$-\Delta H$ (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\log \beta_4 = 13,00$	99	-83
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\log \beta_2 = 19,60$	102	+33
$\text{Cu} + \text{tren} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{tren})]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\log \beta_1 = 20,10$	96	+63

A fenti komplekképződési reakciók egyértelműen mutatják, hogy a kelátképzőkhöz nagyobb stabilitású komplex képződik. A stabilitás különbséget **keláteffektusnak** nevezzük.

Az entalpiaváltozások értékei a három nevezett komplexnél alig különböznek, az entrópiaváltozás értékek azonban számottevően különböznek.

A keláteffektus tehát döntően entrópiaváltozás különbséghez rendelhető.

A komplexképződési egyensúlyok analitikai alkalmazásai

Minőségi analitikai kémia: "ionvadászat"

Mennyiségi analitikai kémia:

- titrimetriás módszerek
- gravimetria
- redoxireakciók szelektív tételle
- ioncserés elválasztások

Komplexometria

A komplexometria fémionok meghatározására alkalmas módszer. A fémionok meghatározása stabil komplexet képző ligandumokkal történő titrálással.

Alkalmazáshoz a következő feltételeknek kell teljesülni:

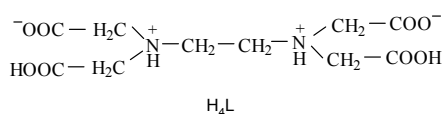
- Komplex képződési állandója nagy legyen (stabil komplex, képződése sztöchiometrikus)
- A komplex ML összetételű legyen, az éles átcsapás érdekében

Ezen feltételeknek csak a kelátképzési reakciók, illetve a komplexon titrálószer felelnek meg. Ezek közül is a leggyakrabban alkalmazott titrálószer az EDTA (Komplexon B).

Mérőanyag: EDTA

EDTA

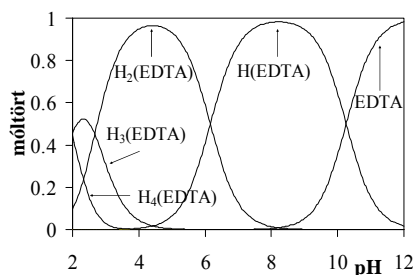
Analitikai szempontból kiemelkedő jelentőségű kelátképző az etiléndiamin-tetraacetát (EDTA), mely a mérhető pH-tartományban maximálisan 4 protont képes felvenni.



$$K_{S1} = 1,02 \cdot 10^{-2} \quad K_{S2} = 2,14 \cdot 10^{-3} \quad K_{S3} = 6,92 \cdot 10^{-7} \quad K_{S4} = 5,50 \cdot 10^{-11}$$

EDTA

Az EDTA koncentrációeloszlása ($c_{\text{EDTA}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)



EDTA

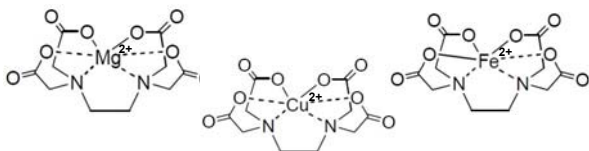
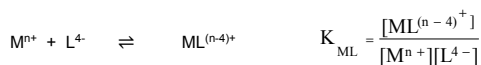
- Kelátképző tulajdonságú, négyértékű poliamino-karbonsav.
- Igen sok két- és háromértékű fémionnal képes nagy stabilitású 1:1 kelátot képezni.
- Az EDTA a fémionokat a négy karboxilát- és két aminosocsoportjával oktaéderes komplex formájában köti meg. Különösen erős komplexet képez Mn(II), Cu(II), Fe(III), és Co(III) ionokkal.
- Az EDTA oldat és fémkomplexei is színtelenek, vagyis saját színe nem zavarja az indikátor működését.
- Az EDTA és fémkomplexei jól oldódnak vízben, széles koncentrációtartományban használható.
- Fényre nem érzékeny, koncentrációja állandó.
- Egészségre ártalmatlan.

EDTA

- Véranalízisben antikoagulációs hatása miatt alkalmazzák.
- $\text{Na}_2\text{Ca-EDTA}$ komplexet akut ólommérgezés esetén használják intravénás injekció formájában. A Pb^{2+} -ionok a Ca^{2+} -ionokkal kicserélődnek az ólom-edta nagyobb stabilitása révén.
- Molekuláris biológiai kutatásokban, az EDTA-t alkalmazzák DNS-t bontó DNázok gátlására DNS-analízis során. A DNázok aktivitásához Mg^{2+} ion szükséges.
- Élelmiszeripar: E385 = $\text{Na}_2\text{Ca-EDTA}$, nehézfémionokat köti nagyon erős komplexekké, ezért gátolja az élelmiszerek szín- és ízváltozását.

EDTA

Az EDTA a fémionok nagytöbbségével igen stabilis, 1:1 arányú komplexet képez



M-EDTA komplex stabilitása:

+3 oxidációs állapotú fémionnal: $\log \beta > 20$

+2 oxidációs állapotú átmenetifém-ionnal: $\log \beta = 10-20$

+2 oxidációs állapotú alkáliföldfém-ionnal: $\log \beta = 8-10$

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

A fémionok és az EDTA közötti komplexképződéssel konkurálhatnak a rendszerben lejátszódó egyéb folyamatok:

- a ligandum protonálódási folyamatai
- a fémion hidrolízise
- más komplexképzők kölcsönhatása a fémionnal

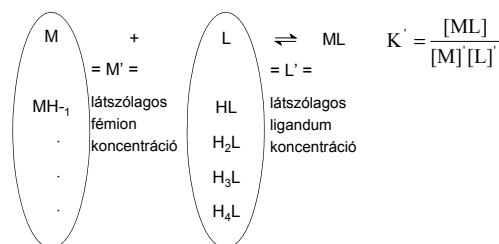
A látszólagos stabilitási állandó a konkuráló folyamatok hatását figyelembe véve jellemzi a komplexképződés mértékét adott körülmények között.

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

Termodinamikai állandó: (a töltéseket az egyszerűség kedvéért elhagytuk)



Látszólagos állandó

**A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége**

$[L]'$ = a fémionhoz nem koordinálódott ligandum teljes koncentrációja

$$[L]' = [L] + [HL] + [H_2L] + [H_3L] + [H_4L] =$$

$$= [L] + \frac{[H][L]}{K_{S4}} + \frac{[H]^2[L]}{K_{S4} \cdot K_{S3}} + \frac{[H]^3[L]}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2}} + \frac{[H]^4[L]}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2} \cdot K_{S1}} =$$

$$= [L] \left(1 + \frac{[H]}{K_{S4}} + \frac{[H]^2}{K_{S4} \cdot K_{S3}} + \frac{[H]^3}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2}} + \frac{[H]^4}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2} \cdot K_{S1}} \right)$$

$$\alpha_H = \frac{[L]'}{[L]} = 1 + \frac{[H]}{K_{S4}} + \frac{[H]^2}{K_{S4} \cdot K_{S3}} + \frac{[H]^3}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2}} + \frac{[H]^4}{K_{S4} \cdot K_{S3} \cdot K_{S2} \cdot K_{S1}}$$

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

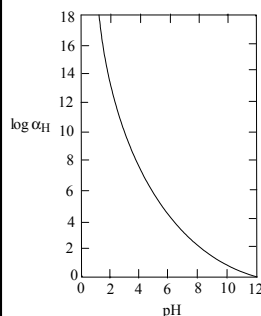
$[M]'$ = az L ligandumhoz nem kötött fémion teljes koncentrációja (magában foglalja tehát az ún. szabad fémion, plusz más komplexképző(k)hoz pl. hidroxidhoz kötött fémion egyensúlyi koncentrációját).

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}$$

$$K' = \frac{[ML]}{\alpha_H [M] \cdot \alpha_H [L]} = \frac{K}{\alpha_M \cdot \alpha_H}$$

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

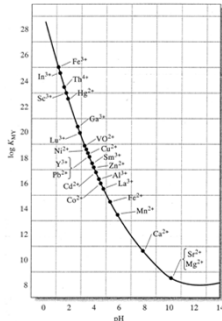
Az α_M és α_H értékek alsó határértéke = 1. Az EDTA protonálódási folyamatainak hatását jellemző α_H ($\log \alpha_H$) pH-függvényében számolt értékeit az ábra mutatja.



A felső nyíl irányába teljesen lejátszódónak egy komplexképződési folyamat akkor tekinthető, ha a K' értéke legalább 10^6 . Titrimetriás fémion mennyiségi meghatározásához csak ezen feltétel teljesülése esetén alkalmazható a reakció.

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

A látszólagos stabilitási állandóknak a határértéke néhány fémion EDTA komplexére:



A komplexometriás titrálások gyakorlata

A kellő szelektivitás elérése az EDTA-val való komplexképződési reakcióban

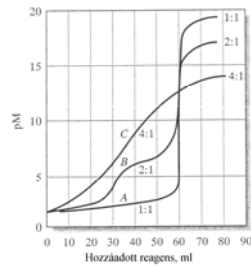
A cél a zavaró fémionok hatásának kiküszöbölése

- alkalmasan megválasztott állandó pH
- kémiai reakció alkalmazása a zavaró fémion eltávolítására, hatásának kiküszöbölésére, pl. csapadékba vitel, más oxidációs állapotba vitel, maszkírozás komplexképzővel
- inert fémionok jelenlétében (pl: Co^{3+}) labilisak meghatározhatók

A komplexometriás titrálások gyakorlata

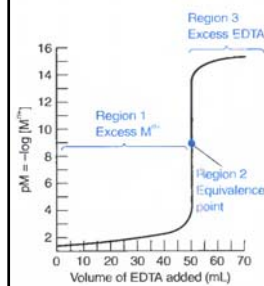
Komplexometriának nevezzük azokat az általánosan fémion meghatározására használt titrálási eljárásokat, melyekben a mérőoldat egy multifunkciós kelátképző, legtöbbször EDTA oldata

- A: $\log \beta = 20.0$
- B: $\log \beta_1 = 12.0$ $\log \beta_2 = 20.0$
- C: $\log \beta_1 = 8.0$ $\log \beta_2 = 14.0$
 $\log \beta_3 = 18.0$ $\log \beta_4 = 20.0$



Komplexometriás titrálási görbe

A komplexometriás titrálási görbék pM értéket ábrázolják a hozzáadott EDTA térfogat függvényében.

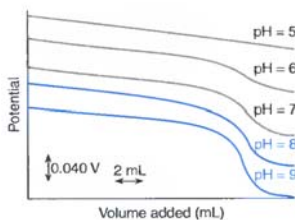


1. Ekvivalencia. pont előtt:
pM értékét az el nem reagált fémion koncentrációja határozza meg
2. Ekvivalencia pontban:
 $[M^{n+}] = [EDTA]$ $[M^{2+}] = \sqrt{c_M / K}$
3. Ekvivalencia pont után:
pM értékét a feleslegben található EDTA szabja meg.

$$[M^{2+}] = \frac{c_M}{K' [EDTA]_{\text{felesleg}}}$$

Komplexometriás titrálási görbe

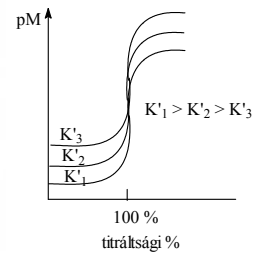
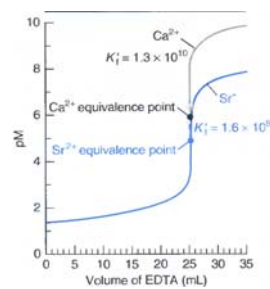
A pH hatása: a látszólagos stabilitási állandó csökken a pH csökkenésével



Ca^{2+} titrálása EDTA-val, a potenciál lineárisan függ a $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ -tól

Komplexometriás titrálási görbe

A titrálási görbe és a stabilitási állandó közötti kapcsolat



Komplexometriás titrálási görbe

A fémionok EDTA-val képzett komplexeinek stabilitási állandói

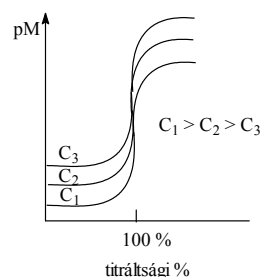
Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li ⁺	2.95	V ³⁺	25.9 ^a	Tl ³⁺	35.3
Na ⁺	1.86	Cr ³⁺	23.4 ^a	Bi ³⁺	27.8 ^a
K ⁺	0.8	Mn ³⁺	25.2	Ce ³⁺	15.93
Be ²⁺	9.7	Fe ³⁺	25.1	Pr ³⁺	16.30
Mg ²⁺	8.79	Co ³⁺	41.4	Nd ³⁺	16.51
Ca ²⁺	10.65	Zr ⁴⁺	29.3	Pm ³⁺	16.9
Sr ²⁺	8.72	Hf ⁴⁺	29.5	Sm ³⁺	17.06
Ba ²⁺	7.88	VO ²⁺	18.7	Eu ³⁺	17.25
Ra ²⁺	7.4	VO ³⁺	15.5	Gd ³⁺	17.35
Sc ³⁺	23.1 ^a	Ag ⁺	7.20	Tb ³⁺	17.87
Y ³⁺	18.08	Tl ⁺	6.41	Dy ³⁺	18.30
La ³⁺	15.36	Pd ²⁺	25.6 ^a	Ho ³⁺	18.56
V ²⁺	12.7 ^a	Zn ²⁺	16.5	Er ³⁺	18.89
Cr ²⁺	13.6 ^a	Cd ²⁺	16.5	Tm ³⁺	19.32
Mn ²⁺	13.89	Hg ²⁺	21.5	Yb ³⁺	19.49
Fe ²⁺	14.30	Sn ²⁺	18.3 ^b	Lu ³⁺	19.74
Co ²⁺	16.45	Pb ²⁺	18.0	Th ³⁺	23.2
Ni ²⁺	18.4	Al ³⁺	16.4	U ⁴⁺	25.7
Cu ²⁺	18.78	Ga ³⁺	21.7		
Ti ³⁺	21.3	In ³⁺	24.9		

NOTE: The stability constant is the equilibrium constant for the reaction $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$. Values in table apply at 25°C and ionic strength 0.1 M unless otherwise indicated.

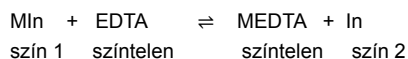
a. 20°C, ionic strength = 0.1 M. b. 20°C, ionic strength = 1 M.

Komplexometriás titrálási görbe

A titrálási görbe és a meghatározandó ion analitikai koncentrációja közötti kapcsolat



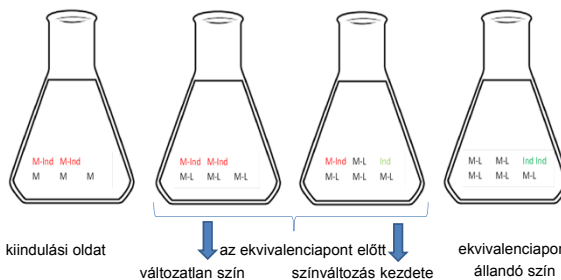
Komplexometriás titrálás indikálása



$$K = \frac{[M-EDTA][Ind]}{[M-Ind][EDTA]} = \frac{K_{M-EDTA}}{K_{M-Ind}}$$

A kiszorítási reakció a felső nyíl irányában gyakorlatilag teljes, ha teljesül, hogy a $K_{M-EDTA} / K_{M-Ind} > 10^4$

Komplexometriás titrálás indikálása



Komplexometriás titrálás indikálása

Fémindikátorok:

- Szerves festékmolekulák, ligandum, mely a meghatározandó fémionnal olyan komplexet képez, melynek színe eltér a szabad ligandum színétől.
- A fém – indikátor komplex (MIn) stabilitása kisebb, mint a fém EDTA mérőoldat stabilitása.
- A mérőoldattal letitráljuk az indikátorhoz kötött fémiont.
- Az ekvivalenciapontot elérve az összes meghatározandó fémion EDTA-val alkotott komplexben van, és látszik az indikátor szabad színe. Nem átmeneti színig, hanem színállandóságig titrálunk.
- A pH helyes megválasztása fontos, mert az indikátor donatoratomjának szabad elektronpárjával protont vehet fel, különböző pH-n eltérő a színe.

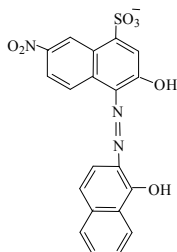
Komplexometriás titrálás indikálása

Indikátorok:

- azofestékek: eriokrómfekete T,
- trifenilmetán-származékok: metiltimolkék, xilénolnarancs
- murexid, szulfo-szalicilsav, tiron

Komplexometriás titrálás indikálása

Eriokromfekete-T: A szabad indikátormolekula színe vizes közegben, pH = 6.3-11.5 tartományban kék, a fémionokkal képezett komplexének színe: ciklámen

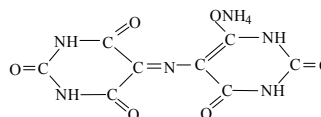
**Komplexometriás titrálás indikálása**

Murexid: A szabad indikátor molekula színe a pH-tól függően a következő:

pH = 9 vöröses ibolya

pH = 11 kékes ibolya

Jellemzően használt indikátor a kalcium erősen lúgos közegbeli meghatározásánál, ahol a komplex színe vörös.

**Komplexometriás meghatározások**

A komplexképződési reakció szelektív tétele:

1. A pH:

A nagyobb stabilitású komplexek kisebb pH-n is mérhetők (lg K_f még elég nagy), amikor a kisebb stabilitásúak már nem titrálhatók a komplexképző mérőoldattal.

pl.: Bi^{3+} és +2 oxidációs állapotú fémionok meghatározása egymás mellett.

2. Maszkírozás:

A zavaró fémiont a titrálózernél stabilisabb komplexbe visszük és a többi fémiont mérjük.

pl.: Al^{3+} maszkírozása tironnal (3,5-diszulfó-pirokatechin)

3d átmenetifém-ionok maszkírozása CN^- -dal
cianokomplexek "demaskírozása" formaldehiddel:
 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{HCHO} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{HOCH}_2\text{CN}$

Komplexometriás meghatározások**3. Oxidációs állapot megváltoztatása:**

Változó oxidációs állapotú fémionok titrálózernel alkotott komplexének stabilitása az oxidációs állapottal változtatható

pl. $\text{Bi}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ (Fe^{3+} redukciója aszkorbinsavval Fe^{2+} -vé)

4. Csapadékképződéssel:

A zavaró fémiont csapadék formájában eltávolítjuk.

pl. Ba^{2+} az alkálifémek közül SO_4^{2-} -tal lecsapható

5. A ligandumcsere-reakció eltérő sebessége alapján:

pl. Cr(III), Co(III) komplexek inertsége.

inert fémionok csak visszatitrálással határozhatók meg.

A komplexometriás titrálások gyakorlata

Titrálószer: EDTA, NTA vagy más komplexképző oldata: pontos beméréssel sóikból előállíthatók

Indikátor: porhígítású fémindikátor

pH beállítása: NaOH (pH ~ 12)

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH ~ 10)

urotropin (pH ~ 6)

Közvetlen titrálások (komplexképződés pillanatszerű, van megfelelő indikátor)

Ca^{2+} : pH ~ 12, indikátor: murexid, metiltimolkék

$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ egymás mellett: pH ~ 12 murexid mellett csak a Ca^{2+} mérhető. A Mg^{2+} -ot hidroxokomplex-képződése és a murexid alkalmatlansága miatt nem mérjük. Átsavanyítás majd pH ~ 10-re állítás után eriokromfekete T mellett a Mg^{2+} mérhető.

$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ együtt: vízkeménység.

Visszameréses titrálások (komplexképződés lassú, nincs megfelelő indikátor)

Al^{3+} : (lg K_{AlEDTA} : 16,1), visszamerés Zn^{2+} (lg K_{ZnEDTA} : 16,5) mérőoldattal

A komplexometriás titrálások gyakorlata

Kiszorítási titrálások (nincs megfelelő indikátor, a fémion kis stabilitású komplexet képez a mérőoldattal)

Kis mennyiségű Ca^{2+} : MgEDTA feleslegben, a kiszorított Mg^{2+} mérhető eriokromfekete T indikátorral.

Ag^+ : (nem képez kelátot EDTA-val): $2\text{Ag}^+ + [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Ni}^{2+}$

Közvetett titrálások

SO_4^{2-} : fölös mennyiségű Ba^{2+} -t adunk az oldathoz, majd a Ba^{2+} -ot visszamerhetjük EDTA-val.

Összetett mérések

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ egymás mellett

együtt: pH ~ 10 murexid indikátor mellett,

$\text{Cu}^{2+} + \text{aszkorbinsav} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CuSCN}$,

a Zn^{2+} mérhető metiltimolkék indikátor mellett.