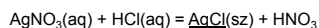


Csapadékképződési egyensúlyok, csapadékos titrálások

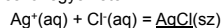
Csapadékképződési reakciók:

- azon kémiai átalakulások, amelyek esetében a vizes elektrolit oldatok összeöntésekor vízben rosszul oldódó szilárd anyagok csapódnak ki.
- az oldódással és a disszociációval ellentétes folyamat, a folyamat során az oldatban lévő ionok közül valamelyik kation és valamelyik anionnal vízben nagyon rosszul oldódó vegyületet képez.

Lecsapószer: hatására az oldatból a kinyerni kívánt anyag csapadék formájában kiválik.



A csapadékképződés ionegyenlete:



1

Csapadékképződési egyensúlyok, csapadékos titrálások

Mikor képződik csapadék?

A különböző ionokból álló vegyületek oldhatósági adatai alapján meg tudjuk mondani, hogy két ionos vegyület vizes oldatának összeöntésekor képződik-e csapadék.

Az oldhatósági szorzat (L):

- Elektrolitok telített oldatában az ionok koncentrációjának szorzata. Értéke az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől függ.

Oldódást leíró egyensúly: $B_nA_m \rightleftharpoons nB^{m+} + mA^{n-}$

$$L = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m \text{ termodinamikai állandó}$$

Oldékonyság (S):

- B_nA_m vegyület adott körülmények közötti telítési koncentrációja molaritásban (mol/dm^3) mértékegységben megadva.

- **Nem termodinamikai, hanem "látszólagos" állandó**

2

Oldhatósági szorzat (L) és az oldékonyság (S) kapcsolata

	1:1 elektrolit	1:2 elektrolit
$L = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$	$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$L = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$
$S = \sqrt[n+m]{\frac{L}{n^n m^m}}$	$S = \sqrt{L}$	$S = \sqrt[3]{\frac{L}{4}}$

3

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

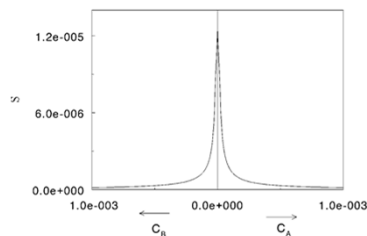
- sajátion felesleg további kémiai reakció nélkül
- idegen ion kémiai reakció nélkül
- pH hatása
- komplexképződés
 - sajátion felesleggel
 - idegen ionnal
- redoxi reakció
- hőmérséklet
- oldószertípus

4

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

A sajátion hatása az oldhatóságra

1:1 elektrolit: $A^- + B^+ = \underline{AB}$ $L = [A^-][B^+]$



$$L = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$L = C_B[A^-] \quad L = C_A[B^+]$$

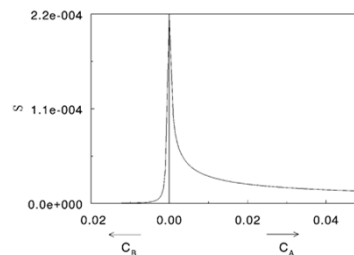
$$S = [A^-] = L/C_B \quad S = [B^+] = L/C_A$$

5

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

A sajátion hatása az oldhatóságra

1:2 elektrolit: $A^{2-} + 2B^+ = \underline{AB_2}$ $L = [A^{2-}][B^+]^2$



$$L = 4.0 \times 10^{-11}$$

$$L = C_B^2[A^{2-}] \quad L = C_A[B^+]^2$$

$$S = [A^{2-}] = \frac{L}{C_B^2} \quad S = \frac{[B^+]}{2} = \sqrt{\frac{L}{4C_A}}$$

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:**Az idegen ion (ionerősség) hatása**

A B_nA_m só oldhatósága:

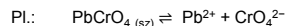
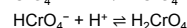
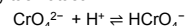
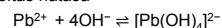
$$L^s = a_B^s a_A^m = \gamma_B^n [B]^n \gamma_A^m [A]^m = \gamma_B^n \gamma_A^m L$$

$$L_{sp} = \frac{L^s}{\gamma_B^n \gamma_A^m} \quad \gamma < 1$$

- az ionerősség növelésével többértékű ionokból képződött sók oldhatósága jobban növekszik, mint az egyértékű ionokból képződötté
- a többértékű idegen ionok elektrolitjainak oldhatóság növelő hatása nagyobb, mint az egyértékű ionok elektrolitjainak hatása

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:**A pH hatása**

Az oldhatóság akkor is lehet pH-függő, ha a csapadék nem tartalmaz H^+ , illetve OH^- ionokat. A kation és az anion sav – bázis tulajdonságait kell figyelembe venni.

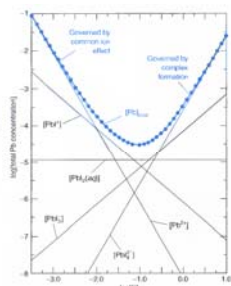
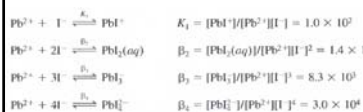
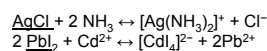
**savanyítás hatása****a lúgosítás hatása**

A pH hatását figyelembevéve látszólagos oldhatósági szorzat is definiálható.

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:**Kompleképződés sajátionnal**

A PbI_2 esete: $L = 7.9 \times 10^{-9} \rightarrow S = 1.265 \times 10^{-3} M$

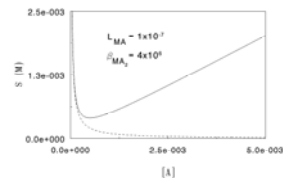
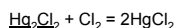
(sajátion-felesleg nélkül)

**Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:****Kompleképződés idegen ionnal**

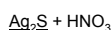
$S(PbI_2)$ vízben $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

$S(PbI_2)$ 0,5 mol/dm³ $Ca(NO_3)_2$ -ban $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

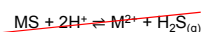
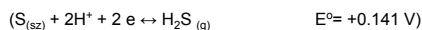
$S(PbI_2)$ 0,5 mol/dm³ $Cd(NO_3)_2$ -ban $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

**Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:****Redoxireakció hatása**

átmenetifém-szulfidok oldódása oxidáló savakban



HgS + királyvíz



ezek a szulfidok ásványi savakban nem oldhatók, mert az oldhatóságuk túl kicsi

az oxidáló savak "kioxidálják" a szulfidot a csapadékból

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:**Hőmérséklet hatása**

Le Chatelier – Braun elv (oldáshő)

Oldószer hatása

Elektrolitok apoláris oldószerekben rosszul oldódnak (gravimetriai alkalmazás, alkáliföldfém kloridok és nitrátok szétoldás alapján való elválasztása).

Csapadékképződéssel járó reakciók jelentősége:

Vízke

- jól oldódó kalcium- és magnéziumvegyületek: nitrátok, kloridok, hidrogénkarbonátok
- vízben nagyon rosszul oldódó kalcium- és magnéziumvegyületek: karbonátok, foszfátok.

Csapadékképződéssel járó reakciók felhasználása:

- **Kvalitatív analitika:** különböző ionok kimutatása, „ionvadászati”
- **Kvantitatív elemzésben:** csapadékos titrálások
- **Környezettechnikában:** a szennyezett vizek, füstgázok tisztítása

13

Csapadékos titrimetria:

Teljesülnek-e a korábban a titrimetriához megszabott feltételek?

- sztöchiometriája egyértelmű (ismert összetételű)
- reakció legyen teljes (kvantitatív)
- *legyen gyors a reakció (titrálás alatt végbemenjen)*
- *jelezhető végpont*

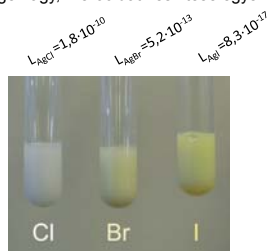
Csak bizonyos csapadékképzési reakciók alkalmasak titrimetria megvalósítására.

Lényegében csak az **argentometria** terjedt el.

14

Argentometria:**Mérőoldat:** AgNO_3 vizes oldata

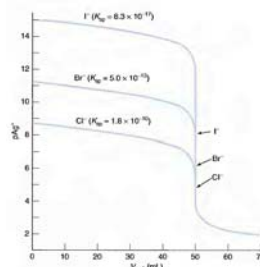
- Az ezüst csapadékok nagyon oldhatatlanok, kis koncentráció mérhető
- Sok ion ad csapadékot Ag^+ ionnal, halogenidok: Cl^- , Br^- , I^- pszeudohalogenid: SCN^- , CrO_4^{2-}
- Csapadékképződés gyors
- AgNO_3 mőtömege nagy, mérőoldat készítése egyszerű



15

Argentometriás titrálási görbe

Titrálási görbéken a mérőoldat térfogata függvényében a kis koncentrációk miatt a pAg értéket ábrázoljuk.



- Az oldhatósági szorzat (L) növekedésével a titrálási görbén az ekvivalencia pontban kapott ugrás nagysága csökken.
- Ezért több ion is titrálható egymás mellett ugyanabban a mintaoldatban, ha L értékük több nagyságrenddel eltérő. pl. halogenidok

$$c_{\text{I}^-} = c_{\text{Br}^-} = c_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

$$L_{\text{AgI}} = 1 \cdot 10^{-16} < L_{\text{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13} < L_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Csapadék leválási sorrendet az oldhatósági szorzat (L) határozza meg, először a legrosszabbul oldódó válik le (AgI).

16

Argentometriás titrálások indikálása**1. Feltisztulási pont, Guy-Lussac módszere, :**

Az AgX csapadékrészecskék a végpont előtt a negatív töltésűek, emiatt nem képesek aggregálódni. A végpontban elvesztik töltésüket, az oldat feltisztul (a csapadék flokkulál).

2. Az indikátor egy másik csapadékképző $\rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, Mohr módszere:

A mérőoldat-indikátor színes csapadék leválása akkor kezdődjön el, amikor a meghatározandó ioné éppen befejeződik:

pl. Cl^- meghatározása CrO_4^{2-} indikálással, Ag_2CrO_4 (piros) csak akkor kezd leválni, miután az összes AgCl levált, $L_{\text{AgCl}} < L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$

Hátránya: Cr(VI) rákkeltő!

17

Argentometriás titrálások indikálása**3. Színes komplexszel, Volhard módszere:**

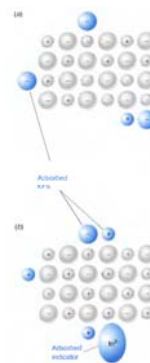
Ha pl. AgNO_3 feleslegét SCN^- mérőoldattal titráljuk Fe(III) indikátor mellett. A Fe^{3+} az ekvivalenciapontban felszabaduló SCN^- -t vörös komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ képződésével jelzi.

4. Adsorpciós indikátorok, Fajans módszere:

Szerves festékmolekulák a csapadékszemcsék felületén adszorbeálódva a színüket megváltoztatják.

Az adszorpciót a csapadék felületének az ekvivalenciapontban való áttöltődése segíti elő.

pl.: fluorescein, eozin, p-etoxi-krizoidin



Argentometriás titrálás gyakorlata

NaCl/KBr porkeverék Cl⁻, Br⁻ tartalmának meghatározása Mohr szerint:

mérőoldat: AgNO₃

titráló lombikban: Cl⁻, Br⁻ (bemért porkeverék), K₂CrO₄ indikátor

lejátszódo reakciók: AgNO₃ + NaCl = AgCl + NaNO₃

$$\text{AgNO}_3 + \text{KBr} = \overset{\text{fehér}}{\text{AgBr}} + \text{NaNO}_3$$
sárgásfehér

indikálás: CrO₄²⁻ + Ag⁺ = Ag₂CrO₄
vörös

Elsőször leválik az AgCl, AgBr, amikor az összes Cl⁻, Br⁻ elfogy akkor kezd leválni az Ag₂CrO₄.

Elválasztási módszerek

Általános jellemzés:

- az elválasztandó komponens egy része másik fázisba kerül
- az anyag megoszlása egymással érintkező fázisok között történik

Gravimetria

Az oldatfázisban lévő meghatározandó komponenst szelektíven csapadék formába visszük. A csapadékot elválasztjuk az oldatfázistól, majd sztöchiometriailag ismert összetételű vegyületté alakítjuk és lemérjük.

Lépései: szelektív lecsapás
szűrés
mosás
hőkezelés
tömegmérés

Gravimetria

Species analyzed	Precipitated form	Form weighed	Interfering species
K ⁺	KB(C ₂ H ₃) ₄	KB(C ₂ H ₃) ₄	NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Mg ²⁺	Mg(NH ₄) ₂ PO ₄ · 6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Many metals except Na ⁺ and K ⁺
Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	CaC ₂ O ₄ or CaO	Many metals except Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺
Ba ²⁺	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Se ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
Tl ⁺	Tl ₂ O ₃ · dibromo-8-hydroxyquinoline ₂	Same	Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , C ₂ O ₄ ²⁻ , citrate, HF
VQ ²⁺	Hg ₂ VO ₄	V ₂ O ₅	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻
Cr ³⁺	PHCrO ₄	PHCrO ₄	Ag ⁺ , NH ₄ ⁺
Mn ²⁺	Mn(NH ₄) ₂ PO ₄ · H ₂ O	Mn ₂ P ₂ O ₇	Many metals
Fe ³⁺	Fe(HCO ₃) ₃	Fe ₂ O ₃	Many metals
Co ²⁺	Co(1-nitroso-2-naphtholate) ₂	CoSO ₄ (by reaction with H ₂ SO ₄)	Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺
Ni ²⁺	Ni(dimethylglyoximate) ₂	Same	Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Bi ³⁺ , Au ³⁺
Cu ²⁺	CuSCN	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
Zn ²⁺	Zn(NH ₄) ₂ PO ₄ · H ₂ O	Zn ₂ P ₂ O ₇	Many metals
Ce ⁴⁺	Ce(HO) ₄	Ce ₂ O ₃	Tl ⁺ , Tl ³⁺ , Zn ²⁺
Al ³⁺	Al(8-hydroxyquinolate) ₃	Same	Many metals
Sr ²⁺	Sr(cupferron) ₄	Sr ₂ O ₃	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , As(III)
Pb ²⁺	PbSO ₄	PbSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , HCl, HNO ₃
NH ₄ ⁺	NH ₄ Bi(C ₂ H ₃) ₄	NH ₄ Bi(C ₂ H ₃) ₄	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr	AgBr	Cl ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
I ⁻	AgI	AgI	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	CuSCN	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
CN ⁻	AgCN	AgCN	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
F ⁻	(C ₂ H ₅) ₃ SrF	(C ₂ H ₅) ₃ SrF	Many metals (except alkali metals), SiO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻
K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
PO ₄ ³⁻	Mg(NH ₄) ₂ PO ₄ · 6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Many metals except Na ⁺ , K ⁺
NO ₃ ⁻	Nitron nitrate	Nitron nitrate	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	CO ₃ (by acidification)	CO ₂	(The liberated CO ₂ is trapped with Ascarite and weighed.)

Gravimetria

Néhány szerves lecsapószer

Name	Structure	Ions precipitated
Dimethylglyoxime		Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺
Cupferron		Fe ³⁺ , VO ₂ ⁺ , Ti ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Ga ³⁺ , Sn ⁴⁺
8-Hydroxyquinoline (osine)		Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Ga ³⁺ , Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , TiO ₂ ⁺
Salicyldioxime		Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pd ²⁺
1-Nitroso-2-naphthol		Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Pd ²⁺ , Zr ⁴⁺
Nitron		NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , WO ₄ ²⁻
Sodium tetrathephylborate		K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , organic ammonium ions
Tetraphenylarsenic chloride		Cu ₂ O ⁺ , MnO ₂ , ReO ₄ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , I ₃ ⁻

Gravimetria

Leccsapás: jól szűrhető (makrokristályos) csapadék előállítása

$V_{\text{göcképződés}} < V_{\text{göcnövekedés}}$

A cél a relatív túltelítettség kis értéken való tartása

$$\text{relatív túltelítettség} = \frac{Q - S}{S}$$

S: oldhatóság
Q: az oldott anyag túltelített koncentrációja

S növelése: hőmérséklet emelése
Q csökkentése: a hígítás növelése
a lecsapószer lassú adagolása
jó keverés biztosítása

Gyakorlati kivitelezés: leválasztás extrém híg oldatból
leválasztás extrém tömény oldatból, majd állni hagyás
leválasztás híg oldatból, melegen, lassú adagolással
leválasztás homogén közegből

Gravimetria

Leccsapószer generálása homogén közegű leválasztáshoz

Precipitant	Reagent	Reaction	Some elements precipitated
OH ⁻	Urea	(H ₂ N) ₂ CO + 3H ₂ O → CO ₂ + 2NH ₃ + 2OH ⁻	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn, Cr, Se
OH ⁻	Potassium cyanate	HOCN + 2H ₂ O → NH ₃ + CO ₂ + OH ⁻	
S ²⁻	Thioacetamide		Sb, Mo, Cu, Cd
SO ₄ ²⁻	Sulfamic acid	H ₂ NSO ₃ H + H ₂ O → NH ₃ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺	Ba, Ca, Sr, Pb
C ₂ O ₄ ²⁻	Dimethyl oxalate		Ca, Mg, Zn
PO ₄ ³⁻	Trimethyl phosphate	(CH ₃) ₃ P=O + 3H ₂ O → 3CH ₃ OH + PO ₄ ³⁻ + 3H ⁺	Zr, Hf
CrO ₄ ²⁻	Chromic ion plus bromate	2Cr ³⁺ + BrO ₃ ⁻ + 5H ₂ O → 2CrO ₄ ²⁻ + Br ⁻ + 10H ⁺	Pb
8-Hydroxyquinoline	8-Acetoxyquinoline		Al, U, Mg, Zn

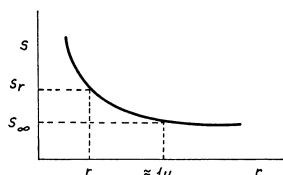
Gravimetria

Kolloidképződés



A csapadék állásával változhat a kristályszerkezet

Az átmérő növelésével csökken az oldhatóság: izoterm átrkristályosodás

**Gravimetria****Szűrés:**

A szűrőközeg: szűrőpapír (pórusméret, hamutartalom)
 üvegszűrő (pórusméret)

A szűrőközeg megválasztásánál alapvető szempont a csapadék hőkezelése.

A szűrés gyorsítása: dekantálás, melegen történő szűrés
 nyomáskülönbség alkalmazása

Mosás:

Peptizáció: kolloidális visszaoldódás

Elkerülésének módja: ionkristályos csapadékot a csapadék telített oldatával mossuk

Pl.: fémhidroxid: NH_3 – és NH_4Cl oldat
 szulfid: kénhidrogénes víz

Hőkezelés:

Ismert sztöchiometriájú vegyületté való alakítás: szárítás, izzítás

Termogravimétrás vizsgálatok alapján értelmezhetők a termikus folyamatok
 Tömegállandóság elérése fontos