

# Kvantitatív analitika szeminárium, II. gyógyszerész

7. óra (2010.10.26.)

## Elméleti rész

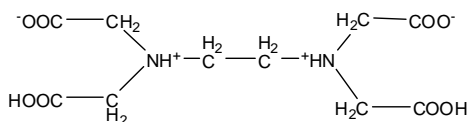
### A. Komplexképződési reakciók

**Komplex vegyület:** központi fémion + ligandum (a donor (Lewis-bázis) sajátosságú ligandum nemkötő elektronpárjával a Lewis-sav tulajdonságú fémionhoz koordinálódik).

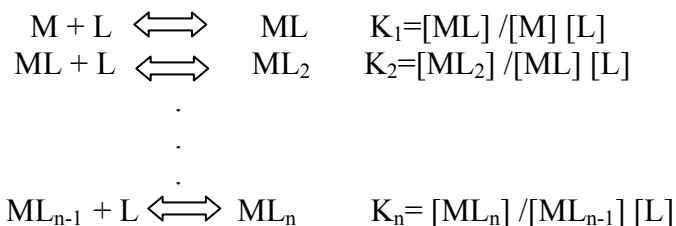
**Koordinációs szám:** megadja, hogy egyidejűleg hány ligandum koordinálódhat a fémionhoz (N = 2-10).

**Ligandumok:** (monodentát.....multidentát)

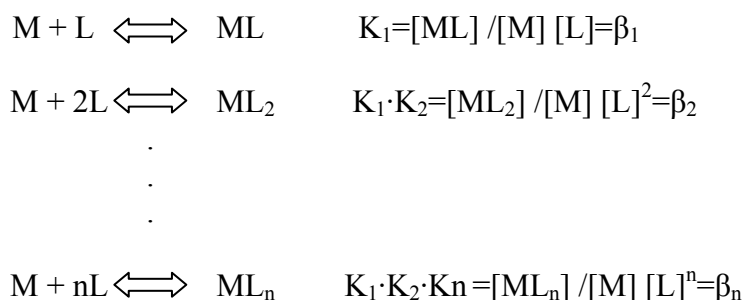
- egyfogú: 1 donoratómmal koordinálódik (pl. halogenidek)
- kétfogú: 2 donoratómmal koordinálódik (kelátgyűrű kialakulása)
- négyfogú (pl. nitrilo-triacetsav)
- hatfogú: pl. EDTA (etilén-diamin-tetraecetsav)



**Egyensúly:** lépcsőzetes (szukcesszív)  $\longrightarrow$  egyre több ligandum megkötődésével



ahol  $K_1, K_2, \dots, K_n$  **lépcsőzetes stabilitási állandók**

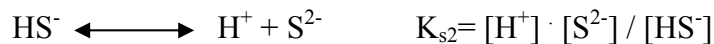


ahol  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  **bruttó stabilitási állandók.**

$\lg \beta > 10^0$  állandóknak van értelme (mérhető komplexképződés)

$\lg \beta > 10^6$  felett teljes a komplexképződés (az egyensúly a felső nyíl irányába van eltolódva)

B. Koncentráció-eloszlás számolása:



$$c_s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (\text{HS}^- \text{ és } \text{H}_2\text{S}\text{-t kifejezve})$$



$$c_s = [\text{S}^{2-}] + ([\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}] / K_{s2}) + ([\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] / K_{s2} \cdot K_{s1}) =$$

$$c_s = [\text{S}^{2-}] \cdot (1 + [\text{H}^+] / K_{s2} + [\text{H}^+]^2 / K_{s2} \cdot K_{s1})$$

C. Látszólagos stabilitási állandó

A fémion és EDTA komplexképződési folyamattal természetesen konkurálhatnak egyéb folyamatok is. (pl: ligandum protonálódása, fémion hidrolízise, a fémion más komplexképzővel reagál)

A ligandum protonálódásnak hatása:



$$[\text{L}]' = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_4\text{L}]$$

$$\alpha_H = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}]} = \frac{[\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_4\text{L}]}{[\text{L}]}$$

$$\alpha_H = \frac{[\text{L}] + \frac{[\text{H}^+][\text{L}]}{K_{s4}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{L}]}{K_{s4} \cdot K_{s3}} + \frac{[\text{H}^+]^3[\text{L}]}{K_{s4} \cdot K_{s3} \cdot K_{s2}} + \frac{[\text{H}^+]^4[\text{L}]}{K_{s4} \cdot K_{s3} \cdot K_{s2} \cdot K_{s1}}}{[\text{L}]}$$

$$\alpha_H = 1 + \beta_1 \cdot [\text{H}^+] + \beta_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + \beta_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + \beta_4 \cdot [\text{H}^+]^4$$

$$\alpha_H = 1 + [\text{H}^+] / K_{s4} + [\text{H}^+]^2 / K_{s4} \cdot K_{s3} + [\text{H}^+]^3 / K_{s4} \cdot K_{s3} \cdot K_{s2} + [\text{H}^+]^4 / K_{s4} \cdot K_{s3} \cdot K_{s2} \cdot K_{s1}$$

$$\beta' = \beta / \alpha_H$$

Szabad fémion koncentráció meghatározása, ha  $c_M = c_L$

$$\beta = [\text{ML}] / [\text{M}][\text{L}], \text{ és mivel } [\text{M}] = [\text{L}] \Leftrightarrow \beta = [\text{ML}] / [\text{M}]^2 \text{ ebből } [\text{M}] = \sqrt{[\text{ML}] / \beta}$$

Ha figyelembe vesszük a ligandum protonálódását is (pH-függés):

$$\beta' = [\text{ML}] / [\text{M}][\text{L}]' \text{ és } c_M = c_L, \text{ akkor } \beta' = c_M - [\text{M}] / [\text{M}]^2$$

### Órai feladatok

1. Mekkora a  $\text{pH} = 4,02$   $\text{H}_2\text{S}$ -oldatban a különböző ionfészeségek %-os aránya?  
( $K_{s1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{s2} = 1,20 \cdot 10^{-15}$ )
2. Hány g  $\text{Cu}^{2+}$ -ion található a  $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  komplex  $0,010 \text{ mol/dm}^3$ -es erősen lúgos oldatának  $1,000 \text{ dm}^3$ -ében? A  $\text{Cu}^{2+}$  hány %-a van szabad fémion formájában? ( $\lg\beta = 18,80$ )
3. Mennyi a  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-edta}]^{2-}$  komplex látszólagos stabilitási állandója  $4,00$ -es  $\text{pH}$ -nál? ( $\lg\beta = 14,30$ ;  $K_{s1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{s4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ )
4. Mennyi az egyensúlyi kalcium(II)-ion koncentráció  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$  oldatban  $4,00$ -es  $\text{pH}$ -nál? ( $\lg\beta = 10,70$ )

### Házi feladatok

1. Hány %-ban vannak jelen a citromsav különböző protonáltságú formái  $\text{pH} = 3,00$ -nál? ( $K_{s1} = 8,70 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{s2} = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{s3} = 4,00 \cdot 10^{-6}$ )
2. Számítsuk ki a vas(II)-ionok koncentrációját egy vas(II)-komplex  $0,0100$  mólos oldatában, ha  $\lg\beta_{\text{FeA}} = 16,30$ ?
3. Mennyi az  $\text{edta}^{4-}$ -ra vonatkozó  $\alpha_{\text{H}}$  értéke  $\text{pH} = 4,00$ , illetve  $\text{pH} = 6,00$  esetén?  
( $\text{edta}$ :  $K_{s1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{s4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ )
4. Mennyi az egyensúlyi kalcium(II)-ion koncentráció  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$  oldatban  $\text{pH} = 6,00$ -nál? ( $\lg\beta = 10,70$ ;  $K_{s1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{s4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ )