

Bioanalitika előadás

3. hét

Komplexometriás és csapadékos titrálás

Dr. Kállay Csilla
(Dr. András Melinda)**Komplexbiztosítási 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

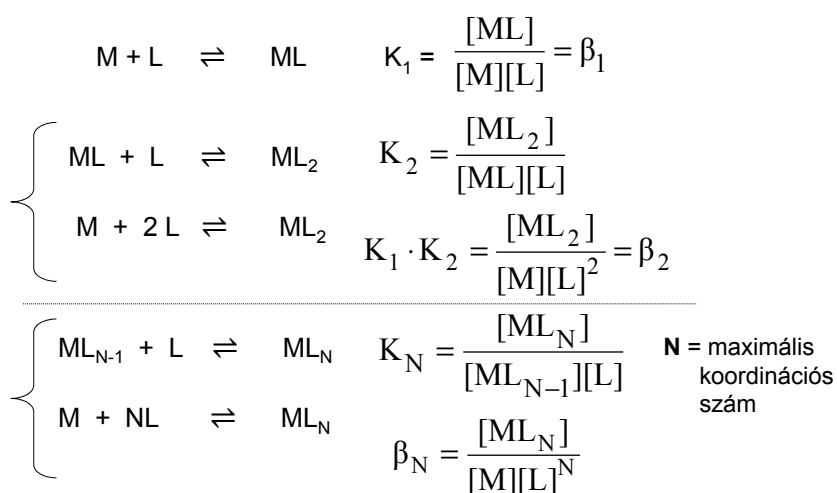
Kétmagvú vagy többmagvú komplexek: kettő vagy több központi ion koordinálódik ugyanahhoz a ligandumhoz

Hídligandum: két központi ion között van.

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

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

A komplexképződést leíró lépcsőzetes és bruttó egyensúlyok, egyensúlyi állandók:



Monodentát és kelátképző ligandumokkal képződő komplexek stabilitásának összevetése

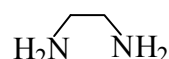
legyen a központi fémion



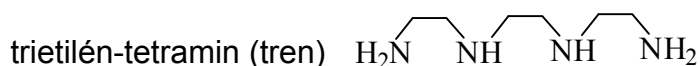
a monodentát ligandum



kelátképzők: etilén-diamin (en)



trietilén-tetramin (tren)



Monodentát és kelátképző ligandumokkal képződő komplexek stabilitásának összevetése

Folyamat		$-\Delta H$ (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\log \beta_4 = 13.00$	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 komplexképződési reakciók egyértelműen mutatják, hogy a kelátképzőkkel nagyobb stabilitású komplex képződik. A stabilitás különbséget **kelát-effektus**-nak nevezzük.

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

A kelát-effektus tehát döntően entrópiaváltozás különbséghez rendelhető.

A komplexképződési egyensúlyok analitikai alkalmazásai

Minőségi analitikai kémia: "ionvadászat"

Mennyiségi analitikai kémia:

- titrimetriás módszerek
- gravimetria
- redoxireakciók szelektívvé tétele
- 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).

Mérőldat: EDTA

EDTA

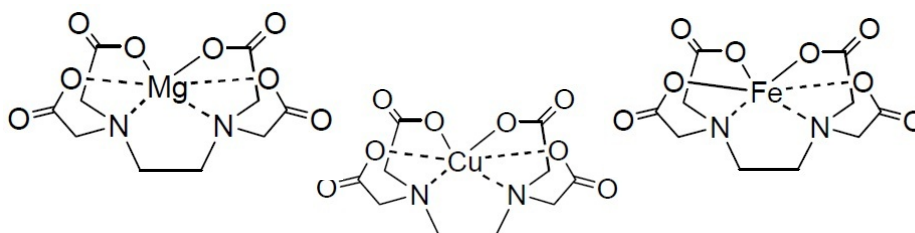
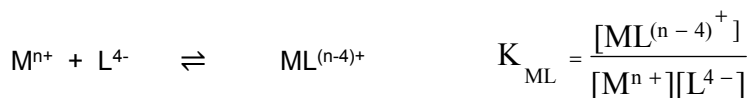
- Kelátképző tulajdonságú, négyértékű poliamino-karbonsav.
- Igen sok két- és háromértékű fémionnal képes nagy stabilitású 1:1 kelátot képezni.
- Az EDTA a fémionokat a négy karboxilát- és két amino csoportjával oktaédes komplex formájában köti meg. Különösen erős komplexet képez Mn(II), Cu(II), Fe(III), 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.
- Na₂Ca-EDTA komplexet akut ólommérgezés esetén használják intravénás injekció formájában. A Pb²⁺-ionok a Ca²⁺-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 Mg²⁺ ion szükséges.
- Élelmiszeripar: E 385= Na₂Ca-EDTA, nehézfém-ionokat 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

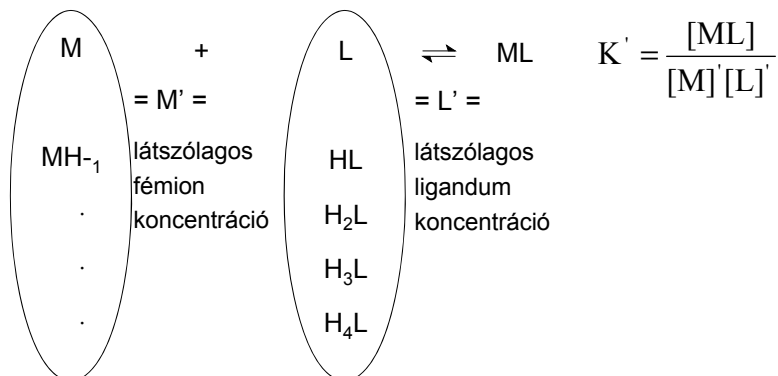
A látszólagos stabilitási állandó a konkuráló folyamatok hatását figyelembe véve jellemzi a komplexképződés mértékét adott körülmények között.

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

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

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

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

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

A látszólagos stabilitási állandó (K') és analitikai jelentősége

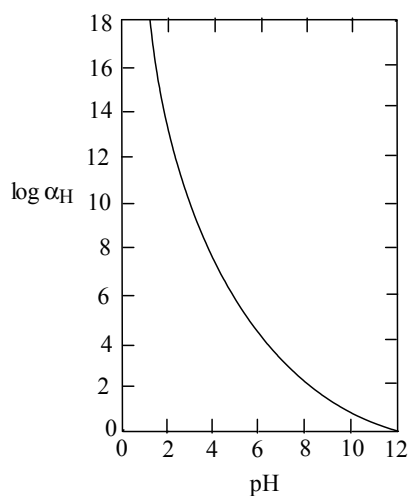
$[M]'$ = az L ligandumhoz nem kötött fémion teljes koncentrációja (magában foglalja tehát az un. szabad fémion, plusz más komplexképző(k)hoz pl. hidroxidhoz kötött fémion egyensúlyi koncentrációját).

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

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

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 komplexometriás titrálások gyakorlata

A kellő szelektivitás elérése az EDTA-val való komplexképződési reakcióban

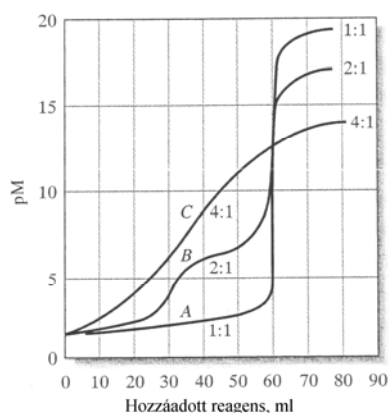
A cél a zavaró fémionok hatásának kiküszöbölése

- 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

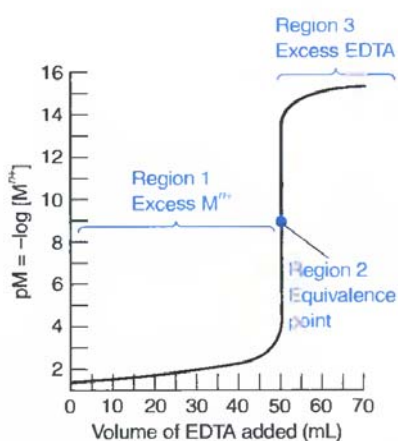
Komplexometriának nevezzük azokat az általánosan fémion meghatározására használt titrálási eljárásokat, melyekben a mérőoldat egy multifunkciós kelátképző, legtöbbször EDTA oldata

- 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:

$$[M^{n+}] = [EDTA] \quad [M^{2+}] = \sqrt{c_M / K}$$

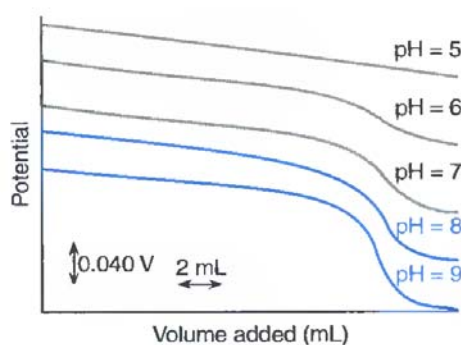
3. Ekvivalencia pont után:

pM értékét a feleslegben található EDTA szabja meg.

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

Komplexometriás titrálási görbe

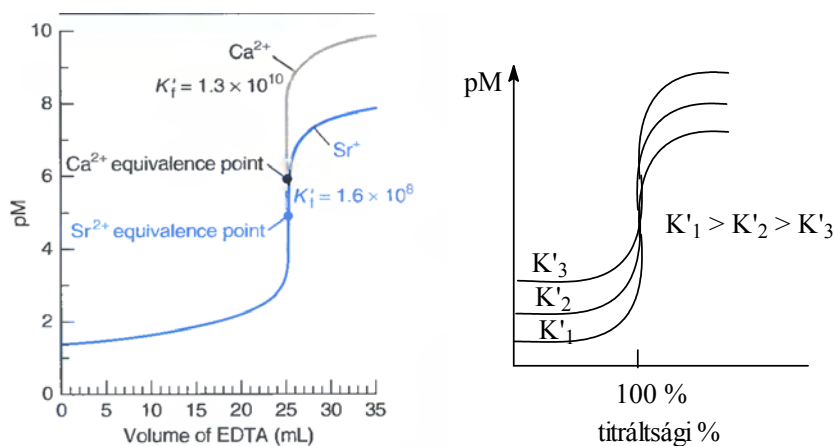
A pH hatása: a látszólagos stabilitási állandó csökken a pH csökkentésével



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

Komplexometriás titrálási görbe

A titrálási görbe és a stabilitási állandó közötti kapcsolat



Komplexometriás titrálási görbe

A fémionok EDTA-val képzett komplexeinek stabilitási állandói

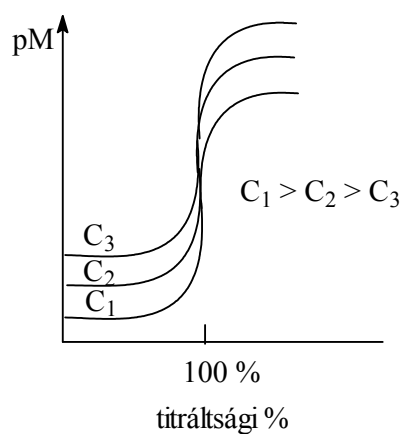
Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$
Li^+	2.95	V^{3+}	25.9 ^a	Tl^{3+}	35.3
Na^+	1.86	Cr^{3+}	23.4 ^a	Bi^{3+}	27.8 ^a
K^+	0.8	Mn^{3+}	25.2	Ce^{3+}	15.93
Be^{2+}	9.7	Fe^{3+}	25.1	Pr^{3+}	16.30
Mg^{2+}	8.79	Co^{3+}	41.4	Nd^{3+}	16.51
Ca^{2+}	10.65	Zr^{4+}	29.3	Pm^{3+}	16.9
Sr^{2+}	8.72	Hf^{4+}	29.5	Sm^{3+}	17.06
Ba^{2+}	7.88	VO^{2+}	18.7	Eu^{3+}	17.25
Ra^{2+}	7.4	VO_2^+	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^{4+}	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 $\text{M}^{n+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{MY}^{n-4}$. Values in table apply at 25°C and ionic strength 0.1 M unless otherwise indicated.

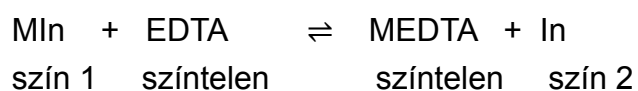
a. 20°C, ionic strength = 0.1 M. b. 20°C, ionic strength = 1 M.

Komplexometriás titrálási görbe

A titrálási görbe és a a meghatározandó ion analitikai koncentrációja közötti kapcsolat



Komplexometriás titrálás indikálása



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

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

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 donoratomjának szabad elektronpárjával protont vehet fel, különböző pH-n eltérő a színe.

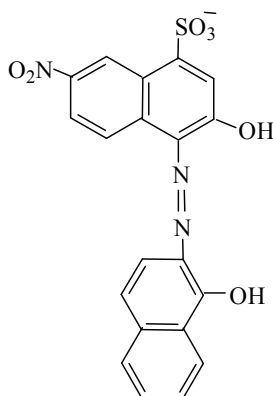
Komplexometriás titrálás indikálása

Indikátorok:

- azofestékek: eriokrómfekete T,
- trifenilmetán-származékok: metiltimolkék, xilenolnarancs
- 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



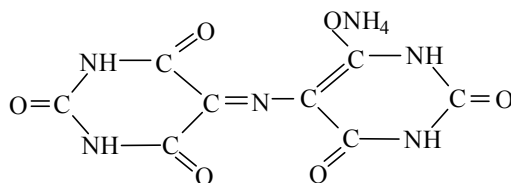
Komplexometriás titrálás indikálása

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

pH = 9 vöröses ibolya

pH = 11 kék 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.

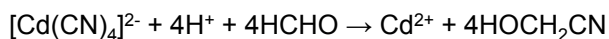
2. Maszkírozás:

A zavaró fémiont a titrálószerrel 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:



Komplexometriás meghatározások

3. Oxidációs állapot megváltoztatása:

Változó oxidációs állapotú fémionok titrálószerrel 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. $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$ 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 eriokrómfekete T mellett a Mg^{2+} mérhető.

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

Visszamérési titrálások (komplexképződés lassú, nincs megfelelő indikátor)

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

A komplexometriás titrálások gyakorlata

Kiszorításos titrálás (nincs megfelelő indikátor, a fémion kis stabilitású komplexet képez a mérőoldattal)

Kis mennyiségű Ca^{2+} : MgEDTA feleslegben, a kiszorított Mg^{2+} mérhető eriokrómfekete 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 visszamérhetjük EDTA-val.

Összetett mérések

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

együtt: pH ~ 10 murexid indikátor mellett,

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

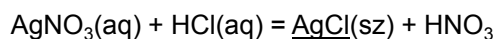
a Zn^{2+} mérhető metiltimolkék indikátor mellett.

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.



Csapadékképződés ionegyenlete: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{sz})$

35

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: $\text{B}_n\text{A}_m \rightleftharpoons n\text{B}^{m+} + m\text{A}^{n-}$

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

Oldékonyosság (S):

- B_nA_m vegyület adott körülmények közötti telítési koncentrációja molaritásban (mol/dm^3) mértékegységben megadva.
- Nem termodinamikai, hanem "látszólagos" állandó

36

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

$$L = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{L}{n^n m^m}}$$

1:1 elektrolit: $S = \sqrt{L}$

1:2 elektrolit: $S = \sqrt[3]{\frac{L}{4}}$

37

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

sajátion felesleg további kémiai reakció nélkül

idegen ion kémiai reakció nélkül

pH hatása

komplekképződés

sajátion felesleggel

idegen ionnal

redoxi reakció

hőmérséklet

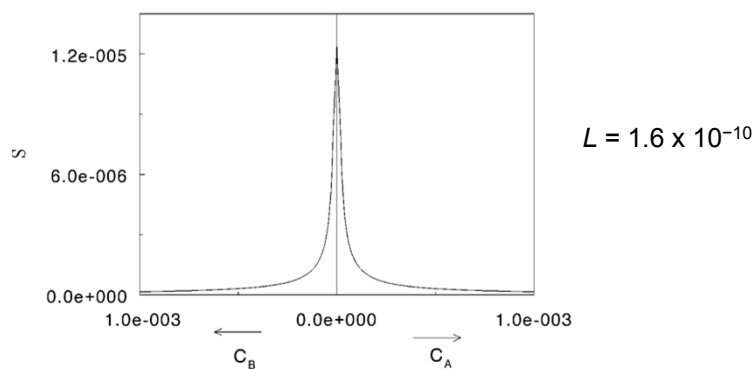
oldószertípus

38

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

A sajátion hatása az oldhatóságra

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



$$L = C_B[A^-]$$

$$L = C_A[B^+]$$

$$S = [A^-] = L/C_B$$

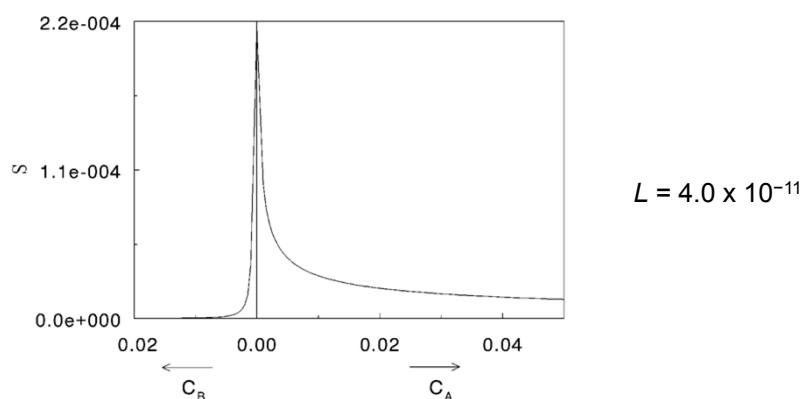
$$S = [B^+] = L/C_A$$

39

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

A sajátion hatása az oldhatóságra

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



$$L = C_B^2 [A^{2-}]$$

$$L = C_A [B^+]^2$$

$$S = [A^{2-}] = \frac{L}{C_B^2}$$

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

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

Az idegen ion (ionerősség) hatása

A B_nA_m só oldhatósága:

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

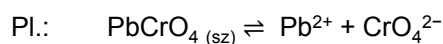
$$L_{sp} = \frac{L^a}{\gamma_B^n \gamma_A^m} \quad \gamma < 1$$

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

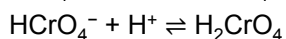
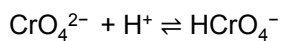
Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

A pH hatása

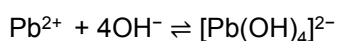
Az oldhatóság akkor is lehet pH-függő, ha a csapadék nem tartalmaz H^+ , illetve OH^- ionokat. A kation és az anion sav – bázis tulajdonságait kell figyelembe venni.



a savanyítás hatása



a lúgosítás hatása



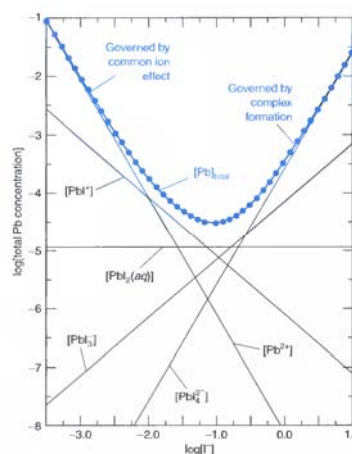
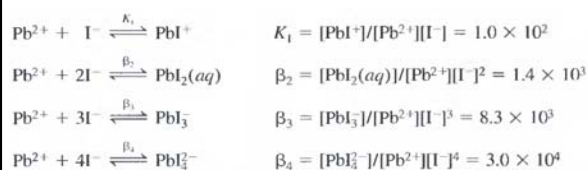
A pH hatását figyelembevéve látszólagos oldhatósági szorzat is definiálható.

Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

Komplekképződés sajátionnal

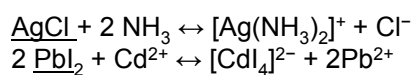
A PbI_2 esete: $L = 7.9 \times 10^{-9} \rightarrow S = 1.265 \times 10^{-3} \text{ M}$

(sajátion-felesleg nélkül)

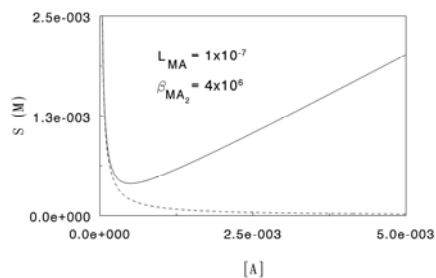


Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

Komplekképződés idegen ionnal

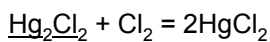


S(PbI_2) vízben	$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
S(PbI_2) 0,5 mol/dm ³ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -ban	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
S(PbI_2) 0,5 mol/dm ³ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -ban	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

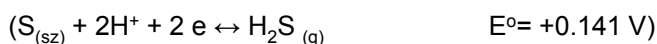
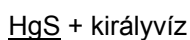
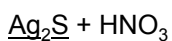


Az oldékonyságot (S) befolyásoló tényezők:

Redoxireakció hatása



átmenetifém-szulfidok oldódása oxidáló savakban



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:

Vízkő

- 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, „ionvadászat”
- **Kvantitatív elemzésben:** csapadékos titrálások
- **Környezettechnikában:** a szennyezett vizek, füstgázok tisztítása

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.

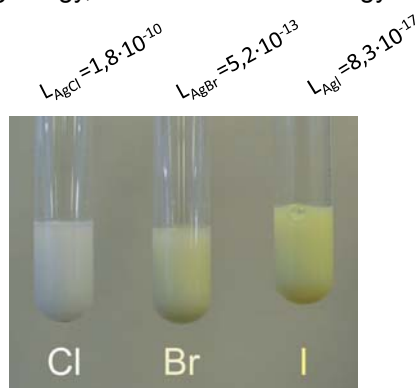
Lényegében csak az **argentometria** terjedt el.

47

Argentometria:

Mérőoldat: AgNO_3 vizes oldata

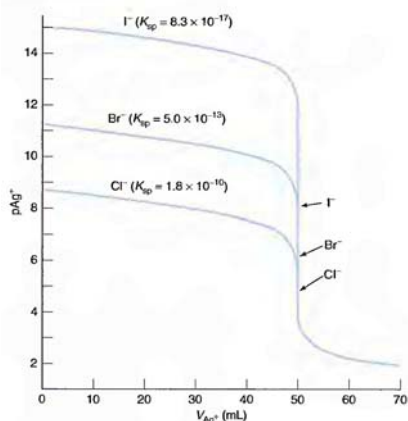
- Az ezüst csapadékok nagyon oldhatatlanok, kis koncentráció mérhető
- Sok ion ad csapadékot Ag^+ ionnal, halogenidek: Cl^- , Br^- , I^-
pseudohalogenid: SCN^- ,
 CN^- , CrO_4^{2-}
- Csapadékképződés gyors
- AgNO_3 mőtömege nagy, mérőoldat készítése egyszerű



48

Argentometriás titrálási görbe

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



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

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

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

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

49

Argentometriás titrlások 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 → K_2CrO_4 , Mohr módszere:

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

pl. Cl^- meghatározása CrO_4^{2-} indikálással, Ag₂CrO₄ (piros) csak akkor kezd leválni, miután az összes AgCl levált, $L_{AgCl} < L_{Ag_2CrO_4}$

Hátránya: Cr(VI) rákkeltő!

50

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.: fluoreszcein, eozin, p-etoxi-krizoidin

51

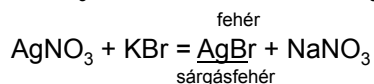
Argentometriás titrálás gyakorlata

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

mérőoldat: AgNO_3

titráló lombikban: Cl^- , Br^- (bemért porkeverék), K_2CrO_4 indikátor

lejátszódó reakciók: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \underline{\text{AgCl}} + \text{NaNO}_3$



indikálás: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ag}^+ = \underset{\text{vörös}}{\underline{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}$

Először leválik az $\underline{\text{AgCl}}$, $\underline{\text{AgBr}}$, amikor az összes Cl^- , Br^- elfogy akkor kezd leválni az $\underline{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$.

52