

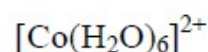
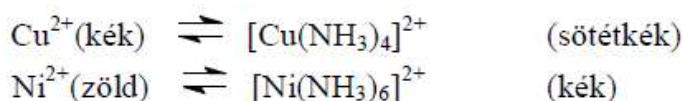
Vízvizsgálat komplexometriás titrálással

Az előző órán a vízkeménység vizsgálatot közelítő módszerekkel, akvarisztika boltban kapható egyszerű teszterekkel végeztük el. A módszerük kémiai lényegét tekintve ugyanaz, mint a laboratóriumi vízvizsgálatnak, mely egy mennyiségi/kvantitatív titrálási módszer.

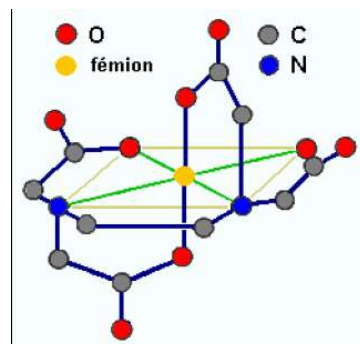
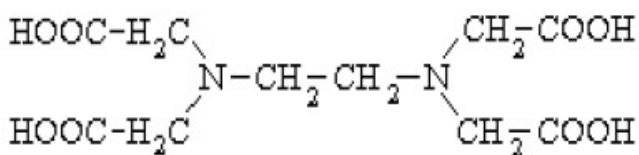
Tavaly sav-bázis titrálást már végeztünk, tehát az eszközeink (büretta, pipetta, Erlenmeyer-lombik, mérőhenger, stb.) és az indikátor, mérőoldat, vizsgálendő törzsoldat stb. fogalmak ismerősen kell, hogy csengjenek. A sav-bázis titrálások protonátmenettel járó kémiai reakciókon, *közömbösítésen* alapultak, nézzük meg először mi a kémiai magyarázata a komplexképzési reakciókon alapuló titrálásoknak.

A fémionok oldatban nem „szabadon” léteznek, hanem különböző ligandumok (magános elektrópárral rendelkező semleges molekulák, negatív ionok) koordinálódnak hozzájuk meghatározott térbeli elrendeződés szerint. Ekkor a központi ion és a ligandumok között ún. datív kötés jön létre (a kötő elektrópárt csak a donor adja).

Vizes oldatban a fémionok akvakomplexek alakjában létezhetnek. Ha az oldat más, komplexképzésre alkalmas ligandumot is tartalmaz, akkor pl. amminkomplex jön létre. Mivel az egyes ionok színe attól is függ, hogy komplex vegyületben van-e vagy sem, ezért ez a tulajdonsága felhasználható az analitikában. Pl.:



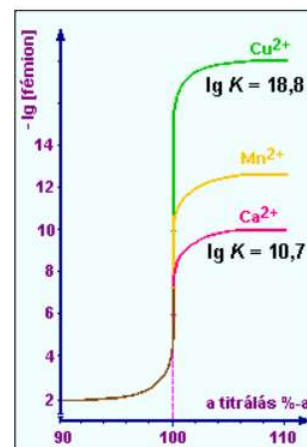
A komplexometriás titrálás során a fémion ismeretlen mennyiségét határozzuk meg a komplexképző ligandumból készített mérőoldat segítségével. Ehhez olyan reakció használható fel, ahol a komplexképződés sztöchiometrikusan, gyorsan, mellékreakció és csapadékképződés nélkül lezajlik. Jelenleg legelterjedtebben alkalmazott komplexon az etilén-diamintetraecetsav, amely csaknem valamennyi kationnal, így a két-, három-, négyértékű fémionokkal is komplexet képez.



Mérőoldatként dinátrium-sójának (EDTA) vizes oldatát használjuk. A fémion töltésétől függetlenül egy kation egy EDTA-molekulával reagál.

A komplexometriás titrálás lefutását a titrálási görbével jellemezzük. Ezt a sav-bázis titrálási görbék analogiájára úgy szerkesztjük meg, hogy a szabad fémion koncentráció logaritmusának mínusz egyszeresét ábrázoljuk a titrálás %-ának függvényében. A komplexometriás titrálások alapfeltétele, hogy a keletkező komplex stabilitása nagy legyen, mert ettől függ a titrálás végpontjának élessége.

A komplexometriás titrálások végpontjelzésére olyan színes ligandumokat ún. *fémindikátorokat* alkalmaznak, amelyek a titrálendő fémmel az adott reakciókörülmények között (pH, stb.) más színű komplexet képeznek, mint a saját színük. A titrálás folyamán az indikátor-komplexnek a színe látható, a titrálás végpontjában a mérőoldat a fémionhoz kötött indikátort komplexéből kiszorítja, az oldat az indikátor szabad színét mutatja. Mindebből az is kitűnik, hogy ekkor nem



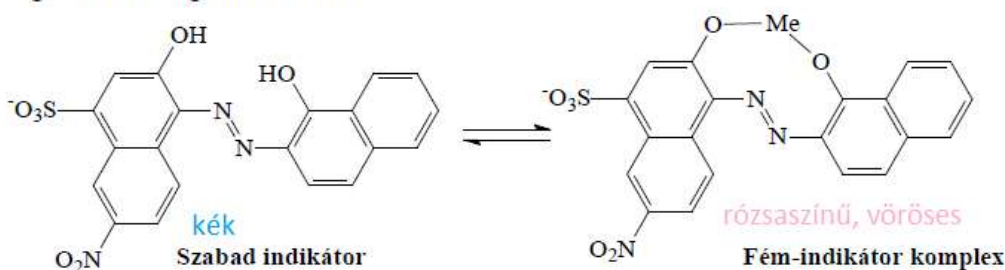
átmeneti színre titrálunk. Az a helyes végpont, amely után a következő csepp mérőoldat már nem okoz színváltozást, tehát nem átmeneti színig, hanem színállandóságig titrálunk. Az indikátor molekula kiszorítása a komplexből lassan végbemenő folyamat, ezért az ekvivalencia pont közelében cseppenként adagoljuk a mérőoldatot, hogy a ligandum-csere teljes mértékben végbe tudjon menni. A fémindikátorok többsége vizes oldatban bomlékony, ezért szilárd porkeverékben – pl. káliumnitráttal– hígítva használjuk.

Eriokrómfekete-T

(1,2-dioxi-5-nitro-(1,2) azo-naftalin-4-szulfonsavas Na)

fémmentes közegben:

- fémionokat tartalmazó közegben:
- Mivel az Eriokrómfekete-T indikátor lúgos közegben működik, ezért a pH 9–10-es tartományt $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ pufferrel kell beállítani.
- *Eriokrómfekete-T* indikátor felhasználása: víz összes keménységének meghatározásakor, illetve Mg^{2+} ionok meghatározásakor.

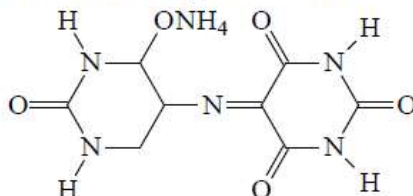


Rózsaszínű, vöröses, ibolyás színből kékre!!

Murexid (ammónium-purpureát)

Csak erősen lúgos közegben ($\text{pH} > 12$) működik, ilyenkor ibolyaszínű. Fémekkel lazacszínű komplexet ad.

Murexid indikátor felhasználása: Ca^{2+} ionok meghatározására.



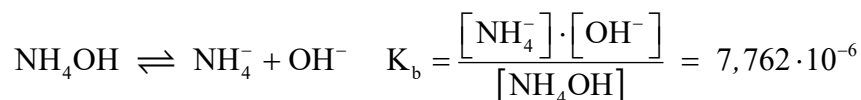
Rózsaszínből vörösből, ibolyaszínre, lilára!

A meghatározások pontossága és szelektivitása az oldatok pH-jának a beállításával fokozható ezért a titrálások során szükség van a pH adott értéken tartására. Ennek elérésére ún. puffer-oldatokat (kiegyenlítő-oldatok) használunk.

Puffer oldatok

A pufferekkel meghatározott pH-jú rendszert lehet előállítani, és a puffer ezt a pH-értéket tudja a külső hatások ellenére állandó értéken tartani. Nekünk enyhén lúgos közeg (pH=10) biztosítása a feladatunk, ezért lúgos pufferrendszert használunk.

Ez egy gyenge bázisból és annak erős savval alkotott sójából áll. NH_4OH és NH_4Cl . Nézzük, hogyan tudja ez a rendszer a pH-t közel állandó értéken tartani! A gyenge bázis disszociál:



Mivel a rendszerben az ammónium-hidroxidon kívül egy jól disszociáló ionvegyület NH_4Cl is jelen van, ez vizes oldatban 100%-ban ionjaira disszociál: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^- + \text{Cl}^-$, így a rendszer ammónium-ion koncentrációja gyakorlatilag teljes egészében az ammónium-kloridtól származik. Az ammónium-hidroxid disszociációja a nagy ammóniumion koncentráció miatt teljesen visszaszorul, az ammónium-hidroxidból származó ammóniumionok mennyisége elhanyagolható. Vagyis $[\text{NH}_4^-] = c_{\text{só}}$, mert az NH_4Cl teljesen

disszociált állapotban van. Behelyettesítve ezt a K_b összefüggésbe: $K_b = \frac{c_{\text{só}} \cdot [\text{OH}^-]}{c_{\text{lúg}}}$, ahol $c_{\text{só}}$ a bemért

NH_4Cl koncentrációja $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -ben, $c_{\text{lúg}}$ a bemért NH_4OH koncentrációja $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -ben. Fejezzük ki ebből a

hidroxidion koncentrációt: $[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot c_{\text{lúg}}}{c_{\text{só}}}$.

A kapott összefüggésből látszik, hogy a pufferek pH-értéke a disszociációállandón kívül a rendszerben lévő lúg és só koncentrációarányától függ.

Ha pl. a rendszerhez erős lúgot adunk, tehát megnöveljük a hidroxidion koncentrációt, akkor a rendszerben lévő ammónium-ionokkal disszociálatlan NH_4OH -ot alkotnak, az egyensúly balra tolódik:

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^- + \text{OH}^-$ Vagyis az ammónium-ion koncentráció (ami a bemért sóból származik) elkezd csökkenni, míg az ammónium-hidroxid koncentráció (ami a bemért lúg) pedig nő.

$K_b = \frac{c_{\text{só}} \cdot [\text{OH}^-]}{c_{\text{lúg}}}$ összefüggés miatt a megnövekedett hidroxidion koncentrációt a rendszer jól tudja

csökkenteni, azáltal, hogy a bemért só koncentrációja csökken, a bemért lúg pedig nő. A változás addig tart, amíg az eredeti disszociáció állandó vissza nem áll. Ha x mol erős lúgot adunk a rendszerhez, a

változást a következőképpen számolhatjuk ki: $[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot (c_{\text{lúg}} + x)}{(c_{\text{só}} - x)}$

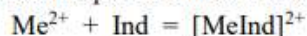
Kalcium- és magnéziumionok meghatározása egymás mellett komplexometriás úton (vízkeménység mérése)

Elmélet

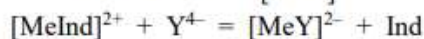
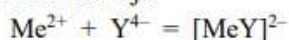
A kalciumionok magnéziumionok jelenlétében pH = 12-es kémhatású oldatban murexid indikátor alkalmazásával szelektíven meghatározhatóak, mert ebben a pH-tartományban a hidroxidionok stabilabb komplexet képeznek a Mg²⁺-ionokkal, mint az EDTA (főleg Mg(OH)⁺ képződik).

A Ca²⁺ mérése után a Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok együttes mérése a törzsoldat másik, ugyanolyan mennyiségű részletében pH = 9–10 értéknél eriokrómfekete T indikátor jelenlétében történik. A két titrálás különbsége adja a Mg²⁺-tartalmat.

Mindkét indikátor a fémionokkal komplexet képez és ennek más a színe, mint a szabad indikátornak:



Mérőoldatunk etilén-diamin-tetraacetátot tartalmaz (EDTA, Y⁴⁻), mely a fémionokkal igen stabil komplexet ad. Titráláskor először csak a szabad fémionokkal reagál, majd amikor azok elfogytak, a fémionokat a fémion-indikátor komplexből is elvonja:



Amikor már csak a szabad indikátor színe jelenik meg az oldatban, és ez állandósul, akkor van vége a titrálásnak.

Murexid indikátor színének kipróbálása

Két kémcső egyikébe önts desztillált vizet, a másikba patakvizet. Lúgosítsd kevés NaOH-oldattal. Mindegyikbe szórj szilárdan hígított (NaCl-dal eldörzsölt) murexid indikátort.

Az indikátor színe:



Desztillált vízben



Patakvizben

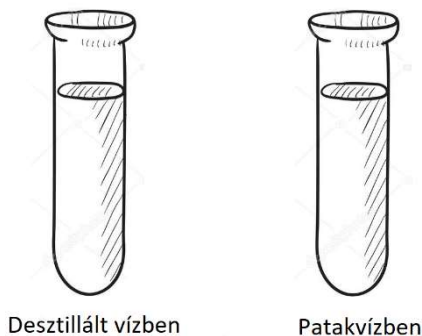
A murexid indikátor színe Ca²⁺-alkotott komplexében:

A murexid indikátor színe szabadon:

Eriokrómfekete-T indikátor színének kipróbálása

Két kémcső egyikébe önts desztillált vizet, a másikba patakvizet. Lúgosítsd kevés $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ pufferrel-oldattal. Mindegyikbe szórj szilárdan hígított (NaCl -dal eldörzsölt) eriokrómfekete-T indikátort.

Az indikátor színe:



Az eriokrómfekete-T indikátor színe $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ -alkotott komplexében:.....

Az eriokrómfekete-T indikátor színe szabadon:

Ca^{2+} -keménység meghatározása:

A titrálás menete:

1. Mérj ki a vizsgálandó patakvízből 50-50 cm^3 -t az Erlenmeyer lombikokba. (A pipettahasználat gyakorlása végett 25 cm^3 pipettázz ki, a másik 25 cm^3 - mérőhengerrel mérd ki!)
2. A három lombik tartalmát hígítsd desztillált vízzel kb. 70 cm^3 -re, adj hozzá 10 cm^3 10 m/m%-os NaOH -oldatot (fecskendővel) és a spatula csúcsával kevés murexid indikátort!
3. 0,01 mol/dm^3 koncentrációjú EDTA-mérőoldattal titrálj a rózsaszínű oldatot állandó ibolyaszínig!
4. Jegyezd fel a fogyásokat! Végezz számolást! A fogyott mérőoldat fogyásából állapítsd meg a minta oldott Ca^{2+} -ion tartalmát.
5. Számítsd ki ez milyen nk° -nak felel meg?

Fogyás 1.....

Fogyás 2.

Fogyás 3.

Átlagfogyás:.....

Ha készen vagy mosd ki a lombikokat, és öblítsd át desztillált vízzel.

Számolás minta: Tegyük fel, hogy 10,6 cm³ EDTA fogyott.

1 mol EDTA 1 mol Ca²⁺-iont mér.

$$n_{(\text{EDTA})} = c \cdot V = \frac{0,01 \cdot 10,6}{1000} = 0,000106 \text{ mol}$$

$n_{(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}\text{-ion})} = n_{(\text{EDTA})} = n_{(\text{CaO})} = 0,00106 \text{ mol}$ Ez volt 50 cm³ patakvízben.

$$\text{Összes CaO} = 0,000106 \cdot \frac{1000}{50} = 0,00212 \text{ mol} = 2,12 \text{ mmol}$$

$$m_{(\text{CaO})} = 56 \cdot 2,12 = 118,72 \text{ mg}$$

Kalcium keménység

Ez 11,8 nk°

Számolás:

Összes keménység meghatározása:

A titrálás menete:

1. A 3 lombikba ismét mérj be 50-50 cm³ patakvizet. tartalmát is egészítsd ki desztillált vízzel kb. 70 cm³-re, adj hozzá mérőhengerrel 10 cm³ NH₃/NH₄Cl-puffert és kis mennyiségű eriokrómfekete T indikátort!
2. Az ibolyás színű oldatot 0,01 mol/dm³ koncentrációjú EDTA-oldattal állandó kék színig titrálj!
3. Jegyezd fel a fogyásokat!
4. Végezz számolást! A fogyott mérőoldat fogyásából állapítsd meg a minta oldott Mg²⁺-ion/Ca²⁺-ion tartalmát, azaz az összes keménységet adó ionok mennyiségét!
5. Számítsd át a kapott eredményt német keménységi fokra (nk°)

Számolás:

Összefüggés a keménység a mértékegységei között:



	nk°	mg CaO/dm ³	1 mmol/dm ³
nk°	1	10	0,1786
mg CaO/dm ³	0,1	1	0,0178
1 mmol/dm ³	5,60	56	1

Szükséges eszközök:

4 tálca lesz

- 1 tálca
- 3 Erlenmeyer-lombik
- 2 főzőpohár
- spriccflaska vízzel
- murexid-indikátor (kis tartóban)
- eriokrómfekete-T indikátor (kis tartóban)
- pH=10-es ammónia puffer (főzőpohárban)
- 10 t%-os NaOH-oldat (főzőpohárban)
- buretta állványon
- pipetta
- kémcsőtartó benne 4 db kémcső
- patakvíz
- 10 cm³-es fecskendő
- spatula
- számológép
- papírtörölő