

EÖTVÖZET III.

Az Eötvös József Collegium és
az Eötvös Loránd Kollégium
III. közös konferenciáján
elhangzott előadások

SZEGED, 2015



EMBERI ERŐFORRÁSOK
MINISZTERIUMA



EMBERI ERŐFORRÁS
TÁMOGATÁSKEZELŐ



Nemzeti
Tehetség Program

OKTATÁSKUTATÓ
ÉS FEJLESZTŐ
INTÉZET



A kötet az Emberi Erőforrások Minisztériuma megbízásából a Nemzeti Tehetség Program által meghirdetett az Oktatáskutató és Fejlesztő Intézet és az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő által bonyolított NTP-SZKOLL-14-0003 számú pályázati támogatásból valósult meg.

Az Acta Szegediensia Collegii de Rolando Eötvös Nominati
a Szegedi Tudományegyetem Eötvös Loránd Kollégiumának kiadványa
A kiadásért felel Kincses János igazgató

SZTE Eötvös Loránd Kollégium
6725, Szeged, Tisza Lajos krt. 103.

<http://www.eotvos.u-szeged.hu>

Szerkesztették:
Gyarmati Sándor és Kutus Bence
Borítókép:
Pogácsás Réka

Nyomdai kivitelezés:
Innovariant Nyomdaipari Kft.
6750 Algyő, Ipartelep 4.

ISBN 978-963-306-373-6

ISSN 2062-8439 (Acta Szegediensia Collegii de Rolando Eötvös Nominati)

*Kutus Bence,^{1,2,5} Peintler Gábor,^{3,5} Pallagi Attila,^{2,5}
Pálinkó István,^{4,5} Sipos Pál^{2,5}*

KALCIUM-CUKORKARBOXILÁT KOMPLEXEK VIZSGÁLATA EGYSZERŰ FIZIKAI-KÉMIAI MÓDSZEREKKEL

¹ SZTE Eötvös Loránd Kollégium

² SZTE TTIK Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék

³ SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

⁴ SZTE TTIK Szerves Kémiai Tanszék

⁵ SZTE TTIK Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Bevezetés

A radioaktív hulladékok tárolásának egyik alternatív megoldása lehet a földalatti betontárolókban történő elhelyezés (pl. Németország, Svájc) [1]. A beton gyártása során használt cement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -tartalma miatt az üregekben elhelyezkedő pórusvíz lúgos közegűvé válik (pH ~ 13). A radioaktív fémionok – Th(IV), U(IV), Np(IV), Pu(IV) – szorpciós sajtságait, oldatba jutó mennyiségét lúgos körülmények között nagymértékben befolyásolják az esetlegesen jelenlévő komplexképző ligandumok. A képződő komplexek összetétele és stabilitása nagyban függhet más fémionok – elsősorban a Ca^{2+} és Mg^{2+} – mennyiségétől. A pórusvízbe került szennyező komponensek esetén pedig fennáll a környező talajba szivárgás lehetősége, emiatt az oldategyensúlyi vizsgálatok nemcsak kémiai, de környezetvédelmi szempontból is fontos szereppel bírnak.

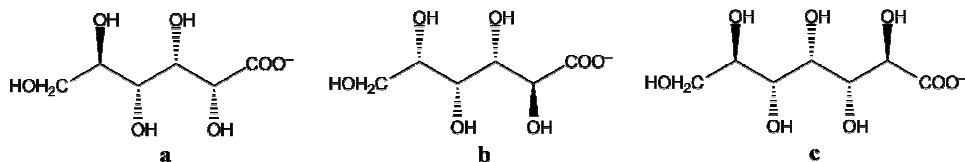
A komplexképző ligandumok közül kettő emelhető ki: az izoszacharinsav (Isa) és glükonsav (Gluc), mindkettő a szénhidrátok oxidált formáinak tekinthetők (cukorsavak, [2]). Anionos formáik az izoszacharinát (Isa^-) és a glükonát (Gluc^-). Előbbi a cellulóz lúgos közegű lebomlásának főterméke [3], utóbbi a cement segédanyaga [4]. A radioaktív hulladék részét képező munkaruházat, illetve a cement nagymértékű felhasználása a betongyártás során magyarázza az imént említett két ligandum kiemelt szerepét a kutatásokban (a tudományos publikációk döntő hányada is az Isa^- -hoz, valamint a Gluc^- -hoz köthető).

Többfajú, a karboxilcsoport mellett OH-csoportot is tartalmazó ligandum között semleges közegben csak 1:1 összetételű, kis stabilitású komplexek képződnek [5]. Ennek oka, hogy a karboxilátion által megkötött fémion a

hidroxilcsoportoz csak gyengén tud koordinálódni, mert az oxigénatom elektronsűrűsége kicsi. Erre példa a kutatócsoportunkban is vizsgált CaGluc^+ részecske, melynek stabilitási állandója 1 M, illetve 0 M ionerősségen (pH = 6, T = 25 °C) $\lg\beta_{11} = 0,99 \pm 0,05$ és $1,8 \pm 0,1$ [6]. A pH növekedése elősegíti valamelyik OH-csoport deprotonálódását (ez a hatás pH > 13 felett válik jelentőssé), ekkor az alkoholáthoz erősen koordinálódó fémion és a további OH-csoportokon lévő protonok között versengés alakul ki a kötőhelyekért, ami további deprotonálódást és a stabilitás növekedését eredményezheti (fémion által indukált deprotonálódás) [5]. A kalcium- és glükonátiont tartalmazó rendszerben képződő CaGluc(OH) , $\text{Ca}_2\text{Gluc(OH)}_3$ és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$ komplexek stabilitási állandói rendre (I = 1 M ionerősségen és T = 25 °C-on): $\lg\beta_{111} = 2,82 \pm 0,01$, $\lg\beta_{213} = 8,04 \pm 0,02$ és $\lg\beta_{324} = 12,44 \pm 0,04$ [7]. A szerkezetileg hasonló heptaglükonát (Hpgl^-) esetén keletkező CaHpgl(OH) és $\text{Ca}_3\text{Hpgl}_2(\text{OH})_4$ részecskék stabilitási állandói: $\lg\beta_{111} = 3,41 \pm 0,01$ és $\lg\beta_{324} = 14,09 \pm 0,01$ [8].

A mérések során alkalmazott módszerek

Kutatócsoportunkban a Ca^{2+} és D-glükonát, valamint a szerkezetileg hasonló L-gulonát (Gul^-) és D-heptaglükonát (1. ábra) közti kölcsönhatást vizsgáltuk erősen lúgos közegben, kvantitatív és kvalitatív módszerekkel egyaránt. Ebben a tanulmányban azt kívánjuk bemutatni, hogy olyan egyszerű fizikai-kémiai vizsgálómódszerek – mint a fagyáspontcsökkenés és a konduktometria – hogyan válhatnak bizonyító erejűvé a fenti rendszerekben képződő komplexek kvalitatív kimutatásában.



1. ábra: A D-glükonát (a), az L-gulonát (b) és a D-heptaglükonát (c) szerkezeti képlete

A fagyáspontcsökkenés vizsgálatához Beckmann-hőmérőt használtunk, amivel 0,01 °C pontossággal lehet hőmérsékletváltozást mérni. Hűtés céljára víz-jéggöngyös keveréket használtunk. A mért változás viszonyítási pontjaként a megfagyott desztillált víz esetén leolvasott értéket tekintettük.

A fagyáspontcsökkenés az oldószerre jellemző kolligatív sajátság, értéke az oldott anyag minőségétől nem, csak mennyiségétől függ. Híg oldatok között az oldat molalitása és molaritása közel egyenlőnek tekinthető, ekkor a mért fagyáspontcsökkenés:

$$\Delta T_{f,max} = \Delta T_{f,víz} \cdot \sum_{i=1}^n c_i \quad (1)$$

Az összefüggésben $\Delta T_{f,max}$ (°C) jelenti az oldott anyag teljes disszociációja esetén mérhető fagyáspontcsökkenést. $\Delta T_{f,víz}$ (°C) a víz moláris fagyáspontcsökkenése (értéke $1,86 \text{ M}^{-1} \cdot \text{°C}$), míg c_i az i -edik komponens koncentrációját (M) jelöli.

Az oldatok összeállítása során arra törekedtünk, hogy egyrészt meg tudjuk állapítani, milyen mértékű az egyezés az elméleti és mért értékek ($\Delta T_{f,mért}$) között, másrészt nagymértékű legyen a komplexképződés, ami jól kimutatható a fagyáspontcsökkenés változásával. Az utóbbi esetben $\Delta T_{f,mért}$ a következőképpen számítható:

$$\Delta T_{f,mért} = \Delta T_{f,víz} \sum_{i=1}^n c_i' \quad (2)$$

ahol c_i' az i -edik komponens egyensúlyi koncentrációja. $\Delta T_{f,max}$ és $\Delta T_{f,mért}$ különbsége ($\Delta \Delta T_f$) arányos a részecskekoncentráció csökkenésével:

$$\Delta \Delta T_f = \Delta T_{f,max} - \Delta T_{f,mért} = \Delta T_{f,víz} \cdot \left(\sum_{i=1}^n c_i - \sum_{i=1}^n c_i' \right) = \Delta T_{f,víz} \cdot \Delta c \quad (3)$$

Amennyiben nincs részecskeszám-csökkenés, $\Delta \Delta T_f$ a mérés hibáját jellemzi. $\Delta \Delta T_f$ nagy értéke komplexképződésre (vagy bármilyen más asszociációs folyamatra) utal.

A vizsgált oldatok vezetését egy Jenway 3540 Bench Conductivity/pH Meter (D-glikonát, L-gulonát) és egy WPA CMD 510 készülék (D-heptaglikonát) segítségével mértük. Az elektród cellaállandója $1,0$, ill. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ volt. Az oldatokat minden esetben 25 °C -ra termosztáltuk, állandó keverést és nitrogénatmoszférát biztosítottunk.

A potenciometria eredményei alapján az egyensúlyban jelenlévő, nagy stabilitású komplexek nem rendelkeznek töltéssel, emellett képződésük a nagy fajlagos vezetőképességű OH⁻-ion mennyiségének nagymértékű csökkenésével jár [7,8]. Mindez azt eredményezi, hogy a komplexképződés okozta koncentrációcsökkenés együtt jár az oldat teljes vezetésének csökkenésével. Ennek oka, hogy a fajlagos vezetés koncentrációarányos mennyiség.

$$\kappa = G \cdot K_{cell} = \sum_{i=1}^n (\Lambda_{m,i} \cdot c_i) \quad (4)$$

κ (S·cm⁻¹) a mért fajlagos vezetetés, G a vezetetés (S), K_{cell} (cm⁻¹) az elektród cellaállandója, $\Lambda_{m,i}$ (S·M⁻¹·cm⁻¹) az i -edik komponens moláris fajlagos vezetése és c_i (M) a koncentrációja. A (4)-es egyenlet csak ideálisan híg oldatok esetén érvényesül. A komplexképződés vizsgálatánál alkalmazott oldatok esetén a konduktometria a jóval nagyobb koncentrációk miatt kvalitatív (esetleg félkvantitatív) értékelésre ad lehetőséget.

A mérések során használt oldatok koncentrációi a megfelelő táblázatokban és ábrákon kerülnek bemutatásra. Az elektrolitkoncentráció növelése minden esetben zavarta volna a mérni kívánt jelet, ezért egyik esetben sem állítottuk be az ionerősséget 1 M-ra.

Az eredmények bemutatása és értékelése

A fagyáspontcsökkenés méréséhez használt oldatok összetételét és a mért, valamint a számított értékeket a Ca²⁺/Gluc⁻, a Ca²⁺/Gul⁻ és a Ca²⁺/Hpgl⁻ rendszerek esetén az 1., 2. és 3. táblázat tartalmazza.

Az első öt oldat csak egyféle oldott anyagot tartalmaz (NaOH, NaGluc, CaCl₂), így teljes disszociációt feltételezhetünk (a számolt és mért értékek nagyon jó egyezésben vannak). ΔT_f értékei ezt alá is támasztják; a mérés hibája körülbelül 0,03 °C. A 6-os, 7-es és 8-as oldat esetén kapott különbség 0,47 °C, 0,52 °C és 0,56 °C. Ez a jelentős eltérés egyértelműen bizonyítja, hogy ezekben az oldatokban csökken a részecskék száma (koncentrációja), ami komplexképződés eredménye. A (3)-as egyenlet alapján számítható koncentrációcsökkenés az utolsó három oldatra: 0,253 M, 0,280 M és 0,301 M. A megfelelő teljes koncentrációkra vonatkoztatva kiszámítható, hogy a csökkenés mértéke 29,1%, 22,0% és 21,2% (nagyfokú asszociáció). Ezekre az oldatokra a korábban meghatározott modell alapján meghatároztuk a fagyáspontcsökkenés értékeit a PSEQUAD program [9] segítségével is ($\Delta T_{f,model}$). Az eredmény (1,21 °C, 1,92 °C és 2,14 °C) jó egyezésben van $\Delta T_{f,mérr}$ értékeivel, annak ellenére, hogy az előbbieket 25 °C-on és 1 M ionerősségen érvényes stabilitási állandók alapján számítottuk.

A D-glükonát diasztereomer párja, az L-gulonát esetében is hasonló viselkedés várható. A komplexképződést kvalitatív módon vizsgáltuk, először szintén a fagyáspontcsökkenés módszerével. (Az eredmények a 2. táblázatban találhatóak.)

1. táblázat: A fagyáspontcsökkenés mért és számolt értékei a $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-$ rendszerben.

| Oldat | $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ (M) | $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (M) | $[\text{Gluc}^-]_{\text{T}}$ (M) | $\Delta T_{f,\text{max}}$ (°C) | $\Delta T_{f,\text{mért}}$ (°C) | $\Delta\Delta T_f$ (°C) | $\Delta T_{f,\text{modell}}$ (°C) |
|-------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0,140 | 0 | 0 | 0,52 | 0,51 | 0,01 | |
| 2 | 0 | 0,110 | 0 | 0,61 | 0,60 | 0,01 | |
| 3 | 0 | 0,160 | 0 | 0,89 | 0,91 | 0,02 | |
| 4 | 0 | 0 | 0,130 | 0,48 | 0,51 | -0,03 | |
| 5 | 0 | 0 | 0,330 | 1,23 | 1,23 | 0,00 | |
| 6 | 0,140 | 0,110 | 0,130 | 1,62 | 1,15 | 0,47 | 1,21 |
| 7 | 0,140 | 0,110 | 0,330 | 2,36 | 1,84 | 0,52 | 1,92 |
| 8 | 0,140 | 0,160 | 0,330 | 2,64 | 2,08 | 0,56 | 2,14 |

Ebben az esetben is látható (a 9–13-as oldatok esetén), hogy $\Delta T_{f,\text{max}}$ és $\Delta T_{f,\text{mért}}$ gyakorlatilag megegyezik. A 14-es oldat CaCl_2 -ot és NaGul -ot együttesen tartalmaz; $\Delta\Delta T_f$ ekkor 0,18 °C-ra nő, ami ismét kémiai folyamatra utal: a Ca^{2+} - és Gul^- ion közti komplexképződésre, mely során valószínűleg 1:1 összetételű CaGul^+ keletkezik. Az azonos összetételű CaGluc^+ -ról már beszámolt a szakirodalom [6].



A képződő részecske egyensúlyi mennyiségét a (6)-os egyenlet fejezi ki:

$$\Delta c = [\text{CaGul}^+] = \frac{\Delta\Delta T_f}{\Delta T_{f,\text{víz}}} \quad (6)$$

A 0,18 °C-os érték alapján az egyensúlyi koncentráció 0,097 M, tehát majdnem megegyezik az összes gulonát mennyiségével. Ezt az egyensúlyi állandó kifejezésébe helyettesítve, $\lg\beta$ -ra 2,75 adódik. Ez ugyan jóval nagyobb a CaGluc^+ -ra (25 °C-on) kapott értéknél, ugyanakkor $\Delta\Delta T_f$ néhány század °C eltérése jelentősen más $\lg\beta$ -t eredményez. Értéke $\Delta\Delta T_f = 0,17$ °C, 0,16 °C és 0,15 °C esetén 2,26, 1,98 és 1,78. Ez a körülbelül egy nagyságrendnyi változás jól érzékelteti, hogy a fagyáspontcsökkenés pontos, kvantitatív eredményt nem tud szolgáltatni; valamint $\lg\beta$ pontosításához is több mérés elvégzése szükséges.

A 15–16-os oldatokban a glükonáthoz hasonlóan jelentős különbségeket kaptunk a mért és számított fagyáspontcsökkenések között, ami ismét a komplexképződést bizonyítja. Látható, hogy $\Delta\Delta T_f$ a teljes hidroxidion-koncentráció növekedésével

nő (miközben a másik két komponens teljes mennyisége ugyanaz). A koncentrációcsökkenés mértéke az összes részecske koncentrációjára vonatkoztatva rendre 31,5%, 33,7% és 29,6%.

2. táblázat: A fagyáspontcsökkenés mért és számolt értékei a $\text{Ca}^{2+}/\text{Gul}^-$ rendszerben.

| Oldat | $[\text{OH}^-]_{\text{r}}$ (M) | $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{r}}$ (M) | $[\text{Gul}^-]_{\text{r}}$ (M) | $\Delta T_{f,\text{max}}$ (°C) | $\Delta T_{f,\text{mért}}$ (°C) | $\Delta\Delta T_f$ (°C) |
|-------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 9 | 0,100 | 0 | 0 | 0,37 | 0,38 | -0,01 |
| 10 | 0,150 | 0 | 0 | 0,56 | 0,57 | -0,01 |
| 11 | 0,250 | 0 | 0 | 0,93 | 0,94 | -0,01 |
| 12 | 0 | 0,100 | 0 | 0,56 | 0,56 | 0,00 |
| 13 | 0 | 0 | 0,150 | 0,56 | 0,55 | 0,01 |
| 14 | 0 | 0,100 | 0,150 | 1,12 | 0,94 | 0,18 |
| 15 | 0,100 | 0,100 | 0,150 | 1,49 | 1,02 | 0,47 |
| 16 | 0,150 | 0,100 | 0,150 | 1,67 | 1,11 | 0,56 |
| 17 | 0,250 | 0,100 | 0,150 | 2,05 | 1,44 | 0,61 |

A Hpgl^- -ot tartalmazó rendszerek is hasonlóan viselkednek, összevetve az előző kettővel (3. táblázat). A mérés bizonytalanságát ebben az esetben jellemző 0,02 °C-os különbségtől (ha mindhárom ligandumot együttesen tekintjük, akkor 0,03 °C) jóval nagyobbat kaptunk a három komponens együttesen tartalmazó 23-as, 24-es és 25-ös oldatban. A koncentrációcsökkenés %-os értéke ezekre az oldatokra: 31,8%, 28,8% és 25,1%.

A potenciometriás titrálások eredményei alapján felállított kémiai modell szerinti $\Delta T_{f,\text{modell}}$ értékei: 0,63 °C, 0,68 °C és 0,98 °C, melyek közel esnek az általunk mértékhez.

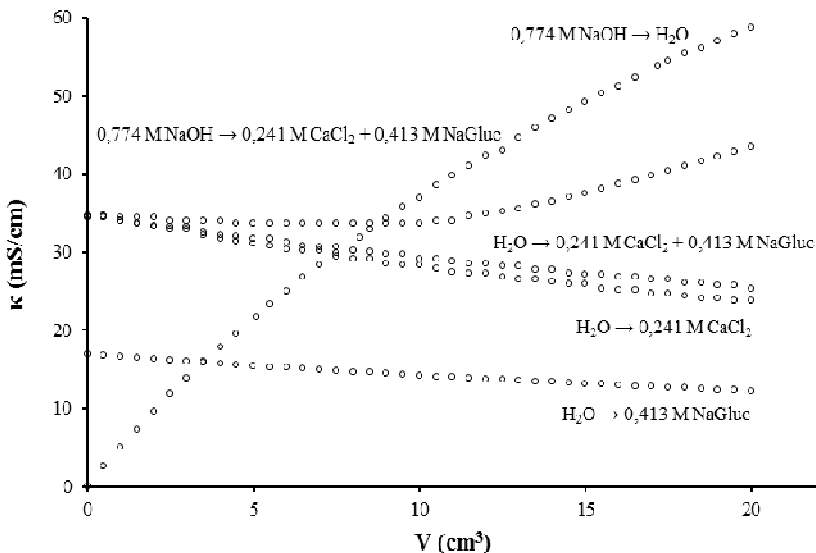
A komplexképződést nagy mennyiségű OH^- megkötődése követi (amennyiben indukált deprotonálódás történik, a felszabaduló H^+ -ionok a a OH^- -ionokkal reagálva vizet képeznek, a két folyamat kémiai szempontból nem különböztethető meg egymástól). A hidroxidion a vizsgált rendszerekben a legnagyobb moláris fajlagos vezetőképességgel rendelkező komponens (eltekintve a nagyon kis mennyiségben jelenlévő protontól). A folyamatok során azonban más részecskék is megkötődnek. A kalcium- és glükonátiont tartalmazó rendszerek vonatkozásában a $\text{CaGluc}(\text{OH})$ három, a $\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3$ hat, míg a $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$ kilenc részecske asszociációja során képződik. Amennyiben valóban komplexképződés történik, a felsorolt hatások összegződése a vezetés csökkenését eredményezi.

3. táblázat: A fagyáspontcsökkenés mért és számolt értékei a $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-$ rendszerben.

| Oldat | $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ (M) | $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (M) | $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ (M) | $\Delta T_{f,\text{max}}$ (°C) | $\Delta T_{f,\text{mért}}$ (°C) | $\Delta\Delta T_f$ (°C) | $\Delta T_{f,\text{modell}}$ (°C) |
|-------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 18 | 0,087 | 0 | 0 | 0,33 | 0,33 | 0,00 | |
| 19 | 0,126 | 0 | 0 | 0,47 | 0,47 | 0,00 | |
| 20 | 0,243 | 0 | 0 | 0,90 | 0,92 | -0,02 | |
| 21 | 0 | 0,118 | 0 | 0,66 | 0,68 | -0,02 | |
| 22 | 0 | 0 | 0,160 | 0,60 | 0,59 | 0,01 | |
| 23 | 0,087 | 0,118 | 0,160 | 0,98 | 0,48 | 0,50 | 0,63 |
| 24 | 0,126 | 0,118 | 0,160 | 1,13 | 0,63 | 0,50 | 0,68 |
| 25 | 0,243 | 0,118 | 0,160 | 1,56 | 1,02 | 0,54 | 0,98 |

0,413 M NaGluc- és 0,241 M CaCl_2 -oldathoz vizet adagolva, jól megfigyelhető a hígulás hatására bekövetkező vezetéscsökkenés (*I. ábra*). A NaGluc-ot és CaCl_2 -ot együtt tartalmazó oldatban mért kezdeti fajlagos vezetési értéke $34,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, míg ugyanez NaGluc esetében $16,9 \text{ mS}$ -nek, CaCl_2 esetében pedig $34,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ -nek adódik. Ugyan a vizsgált oldatok nem tekinthetők ideálisan hígoknak – és emiatt a vezetési additivitása nem teljesül –, a két komponenst tartalmazó oldatban mért értéknek ennek ellenére is jóval nagyobbak kellene lennie $34,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ -nél. Ez a vezetési asszociáció okozta csökkenésére és a CaGluc^+ képződésére utal.

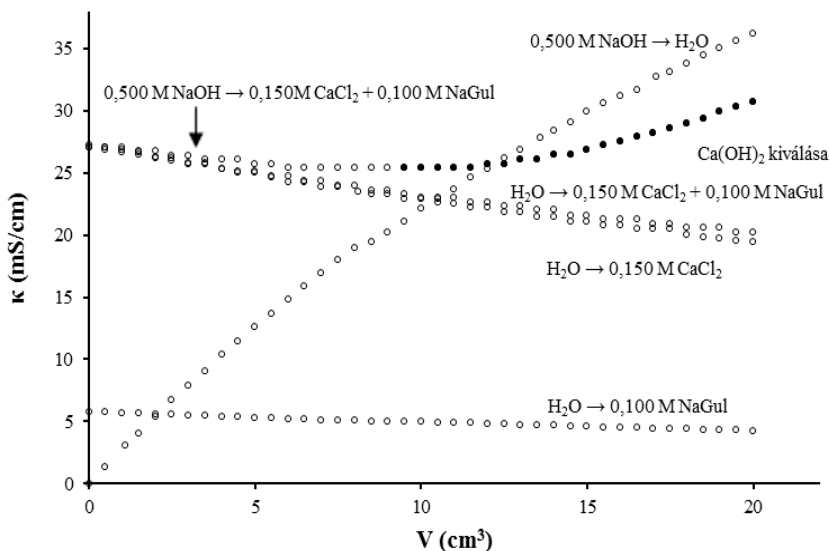
Vízhez adagolva a $0,774 \text{ M}$ koncentrációjú NaOH-oldatot, a nagy vezetőképességű hidroxidionok miatt nagymértékben nő a vezetés. A CaCl_2 -ot és NaGluc-ot tartalmazó rendszert NaOH-dal titrálva a vezetés ugyanakkor nem nő, hanem kismértékben csökken. Bár a hígulásnak itt is van szerepe, ez messze elhanyagolható a növekvő lúgkoncentráció hatása mellett. A tapasztalt változás azzal magyarázható, hogy a OH^- mennyisége komplexképződés során jelentős mértékben csökken. A koordináció azonban a Ca^{2+} és Gluc^- koncentrációját is csökkenti, mégis a jel többnyire állandó marad. Ez döntő mértékben a lúggal együtt az oldatba jutott Na^+ -ionoknak köszönhető. Másrészt, mivel a komplexképződés egyensúlyi folyamat, a részecskék egy kis része szabad formában oldatban marad.



1. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^{-}$ rendszer konduktometriás titrálási görbéi ($T = (25,0 \pm 0,2) \text{ }^{\circ}\text{C}$).
A nyilak bal oldalán a titráló, jobb oldalán a titrált oldatok összetétele látható.

Adott térfogatú NaOH hozzáadása után a vezetés nőni kezd, ami jelzi, hogy adott koncentrációjú Ca^{2+} és Gluc^{-} komplexképződés útján már nem tud több OH^{-} -iont megkötni. Ez a pont tekinthető a titrálás ekvivalenciapontjának, ami 11,8 cm³. Az egyes komponensek teljes koncentrációi ekkor: $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,180 \text{ M}$, $[\text{Gluc}^{-}]_{\text{T}} = 0,309 \text{ M}$ és $[\text{OH}^{-}]_{\text{T}} = 0,195 \text{ M}$. A PSEQUAD segítségével számított egyensúlyi OH^{-} -koncentráció az előzőleg megadott értékek esetén 0,011 M. A komplexképződés következtében tehát a pH több, mint egy nagyságrendet csökken. Ha csak a $\text{CaGluc}(\text{OH})$, $\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3$ és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$ képződését vesszük figyelembe, a lúgfogyás értékére 10,9 cm³ adódik, ami alapján a hidroxidion legnagyobb mennyiségét ezek a részecskék kötik meg.

Hasonló viselkedést mutatnak a Ca^{2+} - és Gul^{-} -iont tartalmazó oldatok; a konduktometriás titrálási görbék a 2. ábrán láthatók. A 0,150 M CaCl_2 - és 0,100 M NaGul -oldatban mért fajlagos vezetés 27,1 és 5,76 mS·cm⁻¹ a titrálás kezdetén. A két komponenst együtt tartalmazó oldatban ez az érték 27,2 mS·cm⁻¹. Ez – a glükonátot tartalmazó rendszerhez hasonlóan – jóval kisebb, mint a külön-külön mért vezetések összege, ami a CaGul^{+} képződését igazolja (a fagyáspontcsökkenéshez hasonlóan).

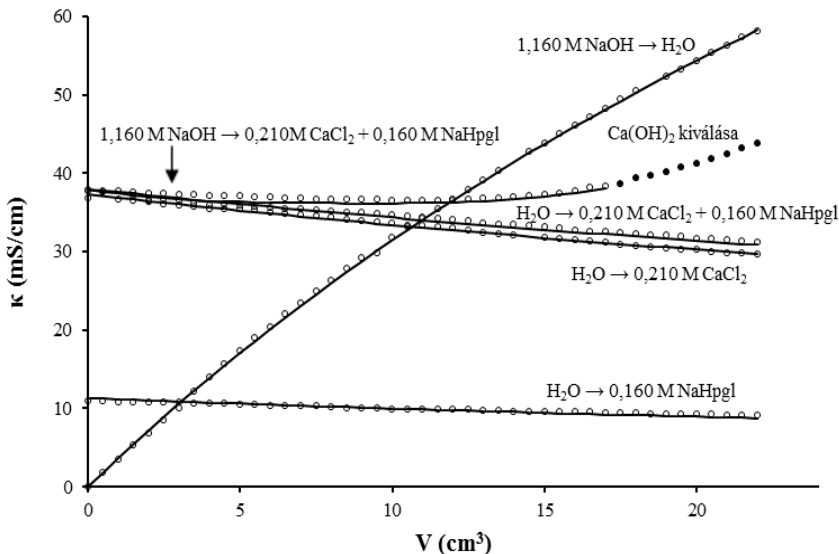


2. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gul}^-$ rendszer konduktometriás titrálási görbéi ($T = (25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$). A nyilak bal oldalán a titráló, jobb oldalán a titrált oldatok összetétele látható. A teli körök a csapadékkiválás tartományát jelzik.

Ezt az oldatot 0,774 M koncentrációjú NaOH-oldattal titrálva 12 cm^3 -ig nem nő a vezetés, ami a gulonát esetében is a nagymértékű komplexképződést – és a hozzáadott hidroxidion mennyiségének csökkenését – bizonyítja. A titrálás ekvivalenciapontjának 8,85 cm^3 tekinthető; 9,5 cm^3 felett kiválik a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ennek oka az előző konduktometriás titrálási sorozattal (1. ábra) ellentétben az, hogy itt az 1:1 fémion-ligandum arányt tekintve a fémion van feleslegben. A modell ismeretében a későbbiekben lehetőség adódik a mérési adatok félkvantitatív értékelésére is. A fagyáspontcsökkenés-mérések és konduktometriás titrálások alapján a ligandum a glükonáthoz hasonlóan viselkedik, így várhatóan gulonáttal is hasonló összetételű komplexek képződnek.

A heptaglükonátot tartalmazó konduktometriás titrálási görbék alakja (3. ábra) nagyon hasonló a glükonátos és gulonátos rendszerekéivel. A fajlagos vezetés kezdeti értéke a 0,210 M koncentrációjú CaCl_2 - és 0,160 M koncentrációjú NaHpgl-oldatban 36,8 és 11,0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. A CaCl_2 -ot és NaHpgl-ot egyaránt tartalmazó oldatban κ értékére 38,0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ adódott, ami alig nagyobb, mint az előzőleg mért 36,8 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ -es vezetés. Összhangban az előző két rendszerrel, ez a tapasztalat CaHpgl^+ képződését jelenti. A részecskét kutatócsoportunkban vizsgálták potenciometriás módszerrel, Ca-ionszelektív elektród segítségével. A sta-

bilitási állandó ($\lg\beta_{11}$) értékére $1,22 \pm 0,04$ adódott 25°C hőmérsékleten és 1 M ionerősségen [8].



3. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-$ rendszer konduktometriás titrálási görbéi ($T = (25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$). A nyílak bal oldalán a titráló, jobb oldalán a titrált oldatok összetétele látható. Az üres körök a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékeket jelölik. A teli körök a csapadékkiválás tartományát jelzik.

Bár vízhez adagolva a NaOH-oldatot a vezetés nagymértékben nő, a CaCl_2 -ot és NaHpgl-ot együttesen tartalmazó oldatot lúggal titrálva nem változik (illetve kismértékben csökken) $V = 10\text{ cm}^3$ -ig. Ez kvalitatív bizonyítékát adja a komplexképződésnek. A heptaglükonátot tartalmazó rendszerekben nagy stabilitású $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ és $\text{Ca}_3\text{Hpgl}_2(\text{OH})_4$ képződik (a kis stabilitású CaHpgl^+ mellett), ami magyarázza a nagyfokú asszociációt, és ennek következtében a OH^- -ionok megkötődését. A fémion itt is feleslegben van a ligandumhoz képest, ezért 17 cm^3 felett kiválik a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -csapadék.

A modell segítségével félkvantitatív értékelést is végrehajtottunk a PSEQUAD programmal (a számolt értékeket folytonos vonalak jelölik a 3. ábrán). Látható, hogy minden esetben jó az egyezés a számolt és mért értékek között, az átlagos eltérés $0,32\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ volt. Az illesztés során meghatározott stabilitási állandók értékei a két kalciumkomplexre: $\lg\beta_{111} = 3,1 \pm 0,5$ és $\lg\beta_{324} = 12,1 \pm 1,9$. Ezek nagyságrendileg megegyeznek azokkal, melyeket a potenciometriás titrálások ér-

tékelése során kaptunk, hibájuk azonban meglehetősen nagy. Ennek legfőbb oka az, hogy a fajlagos vezetés és a koncentráció közötti kapcsolat nagy koncentrációk esetén nem lineáris. Az illesztést ugyanakkor az egy- és hárommagvú komplexek nélkül nem lehet még közelítő pontossággal sem végrehajtani, feltételezésük tehát szükséges.

Összegzés

A fentiekben bemutatott három, kalciumiont és cukorkarboxilátot (D-glükonát, L-gulonát, D-heptaglukonát) tartalmazó, erősen lúgos közegű rendszereket vizsgáltuk a fagyáspontcsökkenés és konduktometria módszerével. A fagyáspontcsökkenés-mérés bizonyította, hogy a vizsgált oldatokban nagymértékű a részecskeszám-csökkenés, ami komplexképződés következménye. Emellett az asszociációs folyamatok hatására csökken a pH, azaz a nagy fajlagos vezetőképességű hidroxidionok mennyisége, emiatt a teljes vezetés is csökken. Ezt konduktometriás titrálások segítségével igazoltuk.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Van Loon L. R., Glaus M. A., Vercammen K.; *Acta Chemica Scandinavica* **53**, 235–240., 1999
- [2] Furka Á.: Szerves kémia; Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 811-812., 2002
- [3] Glaus M. A., Van Loon L. R., Achatz S., Chodura A., Fischer K.; *Analytica Chimica Acta* **398**, 111–122., 1999
- [4] Ramachandran V. S., Lowery M. S., *Thermochimica Acta* **195**, 373–387., 1992
- [5] Gyurcsik B., Nagy L.; *Coordination Chemistry Reviews* **203**, 81–149., 2000
- [6] Pallagi A., Sebők P., Forgó P., Jakusch T., Pálinkó I. Sipos P.; *Carbohydrate Research* **345**, 1856–1864., 2010
- [7] Pallagi A., Bajnóczi É. G., Canton S. E., Bolin T., Peintler G., Kutus B., Kele Z., Pálinkó I., Sipos P.; *Environmental Science & Technology* **48**, 6604–6611., 2014
- [8] Pallagi A., Csendes Z., Kutus B., Czeglédi E., Peintler G., Forgó P., Pálinkó I., Sipos P.; *Dalton Transactions* **42**, 8460–8467., 2013
- [9] Zékány L., Nagypál I., Peintler G.: *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Update 5–5.01, 1987–2003