

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

KALCIUM-GLÜKONÁT KOMPLEXEK EGYENSÚLYI JELLEMZÉSE MAGAS PH-JÚ OLDATOKBAN

Kutus Bence,^a Pallagi Attila,^a Peintler Gábor,^b Pálinkó István,^c Sipos Pál^a

^a *Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
6720 Szeged, Dóm tér 7.*

^b *Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék,
6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.*

^c *Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék,
6720 Szeged, Dóm tér 8.*

A radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgáló betontárolók cementtartalma a talajvízzel együtt lúgos közeget eredményez. A cement segédanyagaként használt nátrium-glükonát képes oldatba vinni a különböző radioaktív fémionokat, ezáltal csökkenti a beton falán történő szorpciójukat.^[1] Emiatt a szennyezők a pórusokon keresztül a talajba juthatnak. A komplexképződést a pórusvíz glükonát (és a cellulóz lúgos lebomlása során képződő izozacharinát^[2]) koncentrációja befolyásolja. Ez a hatás függ más, jelentős mennyiségben jelenlévő fémion, így a Ca^{2+} mennyiségétől. A komplexképződés mértéke fokozódik a pH növelésével, mert a ligandum deprotonálódásával keletkező alkoholát típusú kötőhelyek elősegítik a fémion megkötődését.^[3] A glükonát (Gluc^-) és más cukorsav típusú ligandumok komplexképző sajátosságainak ismerete tehát környezetvédelmi szempontból fontos feladat.

A glükonsav első és második savi disszociációs állandójára kapott értékek ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$): $\log K_{s1} = -3,30 \pm 0,02$ és $\log K_{s2} = -13 \pm 1$,^[4] ez utóbbi hasonló az alifás alkoholok pK_s -értékeihez. A Ca^{2+} -ionnal való kölcsönhatást semleges és enyhén lúgos közegben tanulmányozták. A CaGluc_2 oldhatósági szorzatának értékét ($T = (20 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ és $6,5 < \text{pH} < 8$ esetén) nem befolyásolja jelentősen a CaGluc^+ képződése, ennek oka a részecske kis stabilitása,^[1] a képződési állandó értékére ^{13}C -NMR mérések alapján $\log \beta^0 = 1,80 \pm 0,01$ adódott ($T = (25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $6 < \text{pH} < 11$).^[5] Egy korábbi közleményben elegendően nagy ligandumfeleslegben a CaGluc^+ mellett a CaGluc_2^0 részecskét is észlelték: $\log \beta_{1,1} = 1,05 \pm 0,01$ és $\log \beta_{1,2} = 1,88 \pm 0,08$ ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M}$).^[6]

Az erősen lúgos oldatokban ($\text{pH} > 13$) nincs információ a rendszerről. Ilyen körülmények között a leválasztott $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a glükonát hatására feloldódik, ami komplexképződésre utal. Munkánk során elsősorban a ligandum deprotonálódási, valamint a Ca^{2+} jelenlétében bekövetkező asszociációs folyamatok egyensúlyi jellemzésére törekedtünk.

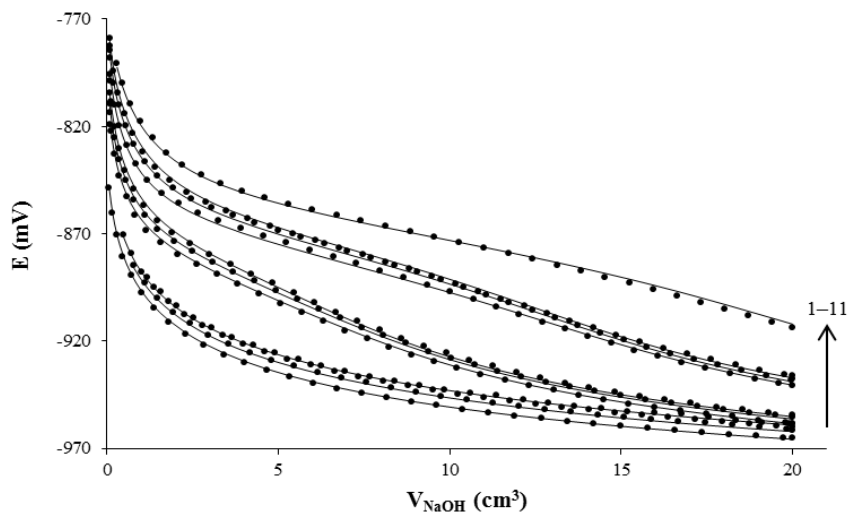
A stabilitási állandók meghatározásához pH-potenciometriás méréseket végeztünk egy Metrohm Tirando 888 automata titrálóberendezéssel. A Pt-korommal bevont platinaelektrodok kalibrációját sav-bázis titrálás segítségével hajtottuk végre; referenciaként Ag/AgCl -elektrodot használtunk. Megállapítottuk, hogy az elektród nernsti viselkedésű az általunk tanulmányozni kívánt pH-tartományban. A titrálások egyes pontjaiban megvártuk, hogy a potenciálkülönbség elérje az egyensúlyi értéket. A mérések teljes ideje alatt hidrogénatmoszférát, $T = (25,00 \pm 0,02)\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet és folyamatos keverést biztosítottunk. A kezdeti ionerősséget NaCl -dal (Analar Normapur, $\geq 99\%$) 1 M koncentrációra állítottuk be. A deprotonálódási és komplexképződési egyensúlyok vizsgálatához Na-D-Gluc -ot (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) és CaCl_2 -ot (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$)

használtunk. Az egyes oldatokban a NaOH kezdeti koncentrációja ($[\text{OH}^-]_{\text{T},0}$) 0,001 M volt. A Ca^{2+} -mentes, valamint a Ca^{2+} -iont is tartalmazó rendszereket 0,927 és 1,026 M koncentrációjú NaOH-oldattal (Analar Normapur, $\geq 99\%$) titráltuk. Az adatsorok értékelését a *PSEQUAD*^[7] programmal végeztük.

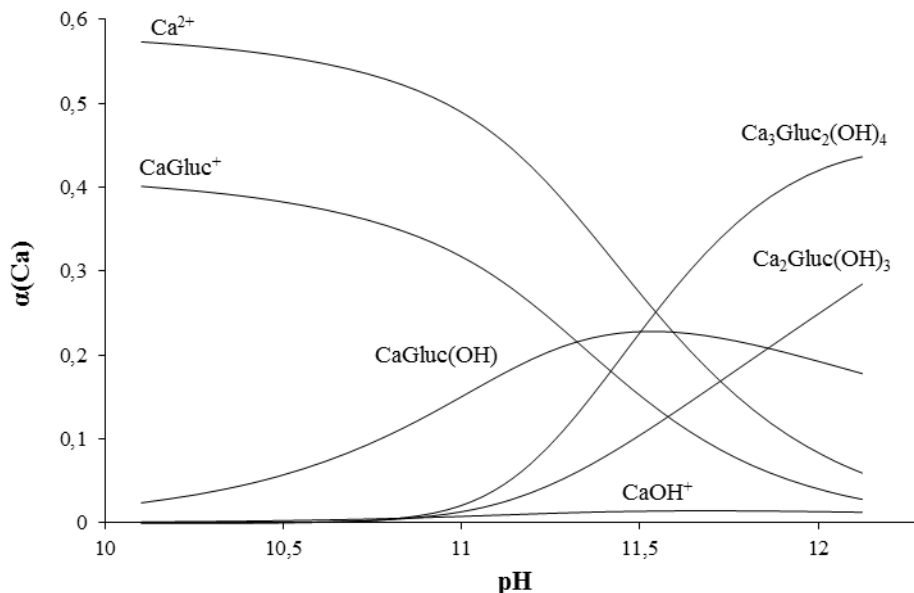
A komplexképződést klasszikus fizikai-kémiai módszerekkel kívántuk kvalitatív módon bizonyítani. A fagyáspontcsökkenést Beckmann-hőmérővel, NaCl/jég/víz hűtőkeverékben vizsgáltuk. A konduktometriás titrálások során a vezetést egy Jenway 3540 típusú készülékkel és 1 cm^{-1} cellaállandójú vezetőképességi elektróddal mértük $T = (25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ -on, nitrogénatmoszféra és állandó keverés mellett. A forgatóképesség változását egy Optech PL1 körpolariméter segítségével követtük nyomon. A méréshez használt polarimétercső hossza 200 mm volt.

A savi állandó meghatározásához összeállított oldatokban (1–4) a ligandum kezdeti koncentrációi ($[\text{Gluc}^-]_{\text{T},0}$) rendre a következők voltak ($[\text{OH}^-]_{\text{T},0} = 0,001 \text{ M}$ mellett): 0 M (1), 0,188 M (2), 0,282 M (3) és 0,375 M (4). A potenciometriás titrálási görbéket az 1. ábra mutatja. Látható, hogy az 1. és 4. oldat esetén a titrálás befejezésekor mért potenciálértékek közti különbség kb. 5–6 mV. A ligandum koncentrációjának növelése csökkenti az oldat pH-ját, ami deprotonálódásra utal. Ez a hatás azonban kismértékű, amit jól mutat, hogy a 3. és 4. oldat titrálási görbéje közt nincs lényegi különbség, bár a glükonát koncentrációja utóbbiban nagyobb. A kísérleti adatpontok illesztése során a mért és számított értékek közti eltérésre 0,60 mV, míg a savi állandó értékére $\log K_s = -13,68 \pm 0,01$ adódott. Ez utóbbi kisebb, mint a hasonló szerkezetű heptaglukonáté ($\log K_s = -13,41 \pm 0,01$).^[8] A ligandumot nem tartalmazó rendszer vizsgálatának célja elsősorban a NaOH^0 ionpár esetleges kimutatása volt ($\log \beta = 0,78 \pm 0,08$),^[9] de a számítások szerint ez a részecske nincs jelen számottevő mértékben a kérdéses pH-tartományban.

1. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-/\text{OH}^-$ rendszer mért (szimbólumok) és számolt (vonalak) potenciometriás titrálási görbéi ($T = (25,00 \pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ M}$). A nyíl iránya az oldatok sorrendjét jelöli. A pontos koncentrációk a szövegben találhatóak.



2. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-/\text{OH}^-$ rendszer Ca-ot tartalmazó részecskéinek koncentrációeloszlási diagramja a számolt pH függvényében ($T = (25,00 \pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ M}$). $[\text{Ca}^{2+}]_{T,0} = 0,185 \text{ M}$ és $[\text{Gluc}^-]_{T,0} = 0,375 \text{ M}$



A komplexképződés tanulmányozásához a következő oldatokat (5–11) állítottuk össze ($[\text{OH}^-]_{T,0} = 0,001 \text{ M}$): $[\text{Ca}^{2+}]_{T,0} = 0,066 \text{ M}$ mellett $[\text{Gluc}^-]_{T,0} = 0,080 \text{ M}$ (5), $0,125 \text{ M}$ (6) és $0,188 \text{ M}$ (7); $[\text{Ca}^{2+}]_{T,0} = 0,123 \text{ M}$ mellett $[\text{Gluc}^-]_{T,0} = 0,150 \text{ M}$ (8), $0,250 \text{ M}$ (9) és $0,375 \text{ M}$ (10); $[\text{Ca}^{2+}]_{T,0} = 0,185 \text{ M}$ és $[\text{Gluc}^-]_{T,0} = 0,375 \text{ M}$ (11). A potenciálkülönbség változása elsősorban a Ca^{2+} koncentrációjának a függvénye (1. ábra). Növekvő $[\text{Ca}^{2+}]_{T,0}$ (és ezen belül növekvő $[\text{Gluc}^-]_{T,0}$) mellett jelentősen változik az oldatok pH-ja, ami nagymértékű komplexképződésre utal. Az 5. és 11. oldat mért pontjai közti különbség a titrálás végén kb. 45 mV , ami jóval nagyobb, mint a fémiont nem tartalmazó rendszerek esetén. A változást tehát a deprotonálódási egyensúly önmagában nem magyarázza. A kalciumionok a komplexképződés során valószínűleg kompetíciós versenyben leszorítják a protonokat a megfelelő alkoholát kötőhelyekről.

A modellalkotás során 39, általánosan $\text{Ca}_p\text{Gluc}_q\text{OH}_r$ képlettel jellemezhető részecskét vettünk figyelembe. A legalacsonyabb átlagos eltérés $0,96 \text{ mV}$ lett, ami a következő részecskék jelenlétére utal (figyelembe véve a más, független mérések által igazolt CaOH^+ és CaGluc^+ képződését): CaGluc(OH) , $\text{Ca}_2\text{Gluc(OH)}_3$, $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$. A megfelelő stabilitási szorzatok: $\log\beta_{111} = 2,81 \pm 0,01$, $\log\beta_{213} = 8,04 \pm 0,02$ és $\log\beta_{324} = 12,44 \pm 0,04$. Figyelemre méltó ez utóbbi, nagy stabilitású és többmagvú komplex, mely azonos összetétellel a heptaglükonát esetén is megjelent ($\log\beta_{324} = 14,09 \pm 0,01$).^[8] A 11. oldatnak megfelelő eloszlási diagram a 2. ábrán látható. A hidroxidot tartalmazó részecskék képződése $\text{pH} = 11$ felett válik jelentőssé. Magas pH-n a két- és hárommagvú komplex domináns. A nagyfokú asszociáció következménye, hogy a pH növelésével nagymértékben csökken a Ca^{2+} egyensúlyi koncentrációja.

A nagy stabilitású asszociátumok képződése az oldatbeli részecskék számának, ebből következően koncentrációjának csökkenését eredményezi. Ez a változás követhető a

fagyáspontcsökkenés mérésével, ami, kolligatív sajátság révén, az oldat molalitásával arányos. Az általunk tanulmányozott, viszonylag híg oldatokban (12–19) a molaritást és molalitást egyenlőnek vettük. A megfelelő koncentrációkat, illetve a mért értékeket az 1. táblázat tartalmazza. A 12–16-os rendszerek egy komponenest tartalmaztak; jó egyezést kaptunk a fagyáspontcsökkenés törvényéből számított ($\Delta T_{f,max}$) és az általunk mért értékek ($\Delta T_{f,mért}$) között. Az utolsó három oldat esetén $\Delta T_{f,mért}$ jelentősen kisebb, mint a feltételezett, maximális részecskeszám mellett számítható $\Delta T_{f,max}$. Ez utóbbi feltevés egyben azt is jelenti, hogy nem játszódnak le asszociációs folyamatok. A két érték közti nagy különbség azonban ennek az ellenkezőjét, tehát a komplexképződés okozta részecskeszám-, ill. koncentrációcsökkenést igazolja. A harmadik oszlopban látható $\Delta T_{f,modell}$ az általunk felállított modell alapján meghatározott értékeket jelöli; ezek szintén jól egyeznek a mért fagyáspontcsökkenésekkel az eltérő hőmérséklet és ionerősség ellenére.

1. táblázat: A fagyáspontcsökkenés mért és számolt értékei

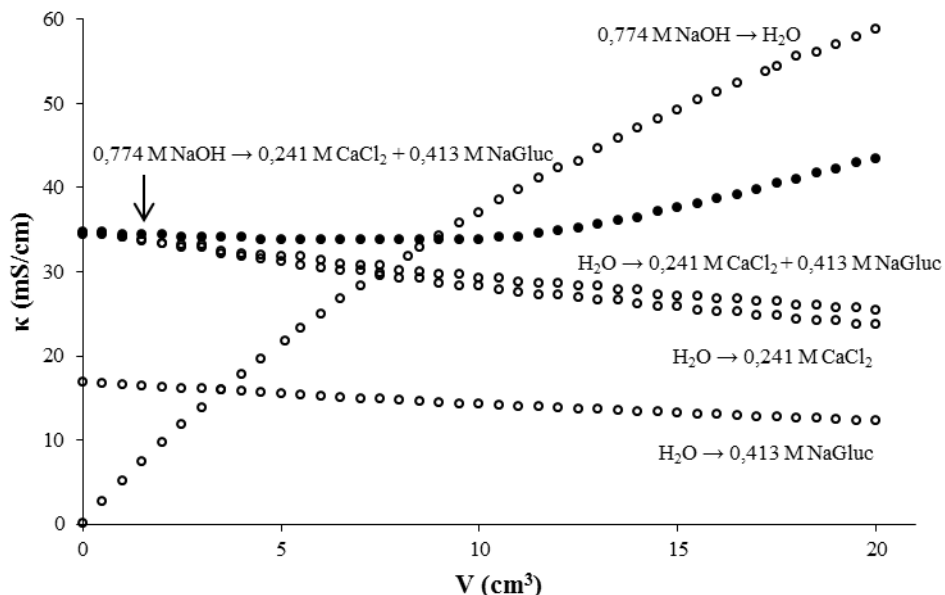
Oldat	[OH ⁻] _T (M)	[Ca ²⁺] _T (M)	[Gluc ⁻] _T (M)	$\Delta T_{f,max}$ (°C)	$\Delta T_{f,mért}$ (°C)	$\Delta T_{f,modell}$ (°C)
12	0,140	0	0	0,52	0,51	
13	0	0,110	0	0,61	0,60	
14	0	0,160	0	0,89	0,91	
15	0	0	0,130	0,48	0,51	
16	0	0	0,330	1,23	1,23	
17	0,140	0,110	0,130	1,62	1,15	1,21
18	0,140	0,110	0,330	2,36	1,84	1,92
19	0,140	0,160	0,330	2,64	2,08	2,14

A hidroxid az általunk tanulmányozott rendszerben a legnagyobb vezetőképességgel rendelkező ion. A lúgos közegben domináns három komplex nem rendelkezik töltéssel, emellett képződésük során OH⁻-ionokat kötnek meg. Komplexképződés hatására tehát az oldat bruttó (és fajlagos) vezetése csökkennie kell. A konduktometriás titrálásokat úgy hajtottuk végre, hogy az asszociációs reakciók hatása mellett a hígulás okozta vezetésváltozás is kimutatható legyen (NaGluc, valamint CaCl₂ titrálása vízzel). A mérésorozat a 3. ábrán látható. A CaCl₂-ot és NaGluc-ot is tartalmazó oldat vezetése jóval kisebb, mint a két komponenst külön-külön tartalmazó oldatokban mért vezetések összege. Ez a csökkenés a CaGluc⁺ részecskére utal, ami képződése során nagy vezetőképességű Ca²⁺-ionokat köt meg. A fajlagos vezetés értékei jól mutatják a víz NaOH-dal történő titrálása során jelentkező vezetésnövekedést. Ennek ellenére NaOH-ot adagolva NaGluc és CaCl₂ oldatához, ez kb. 10 cm³-ig nem növekszik a hozzáadott NaOH ellenére. Ez annak a következménye, hogy a OH⁻-ionok komplexképződés során megkötődnek, és nem tudnak hozzájárulni a vezetéshez. A titrálás ekvivalenciapontjának az a térfogat tekinthető, amikor az oldat vezetése jelentősen növekedni kezd, tehát a további OH⁻-ionok nem kötődnek meg, a komplexképződés teljes. Ez az érték kb. 11,8 cm³. A modell figyelembe vételével kiszámítható, hogy a fagyás jelentős része, 10,8 cm³ tulajdonítható a három, lúgos közegben képződő kalciumkomplexnek.

A polarimetriás mérések során állandó, [OH⁻]_T = 0,250 M és [Gluc⁻]_T = 0,300 M mellett változtattuk a Ca²⁺ koncentrációját. [Ca²⁺]_T értékei a következők voltak: 0 M, 0,025 M, 0,05 M, 0,075 M, 0,100 M, 0,150 M, 0,200 M, 0,250 M, 0,300 M, 0,350 M és 0,400 M. Egy oldat csak 0,3 M koncentrációjú glükonátot tartalmazott, ebben az elforgatási

szög $1,3^\circ$ volt (lúgos közegben $1,6^\circ$ -ot mértünk). Ez alapján a Gluc^- fajlagos forgatóképessége kicsi, kb. $9,9^\circ$ (a D-glükózé $52,7^\circ$). A Ca^{2+} koncentrációjának folyamatos növelése nem okozott észlelhető változást, az elforgatási szög nem változott. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a szabad, ill. fémionhoz koordinálódott ligandum forgatóképessége között kicsi a különbség.

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



Irodalomjegyzék:

- [1] Van Loon L. R., Glaus M. A., Vercammen K.; *Acta Chimica Scandinavica* **53**, 235–240, 1999
- [2] Glaus M. A., Van Loon L. R., Achatz S., Chodura A., Ficher K.; *Analytica Chimica Acta* **398**, 111–122, 1999
- [3] Gyurcsik B., Nagy L.; *Coordination Chemistry Reviews* **203**, 81–149, 2000
- [4] Zhang Z., Gibson P., Clark S. B., Tian G., Clark S. B., Zanonato P. L., Rao L.; *Journal of Solution Chemistry* **36**, 1187–1200, 2007
- [5] Pallagi A., Sebők P., Forgó P., Jakusch T., Pálinkó I., Sipos P.; *Carbohydrate Research* **345**, 1856–1864, 2010
- [6] Masone M., Vicedomini M.; *Annali di Chimica* **71**, 517–523, 1981
- [7] Zékány L., Nagypál I., Peintler G.; *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Update 5-5.01, 2000-2003 (1987-2003)
- [8] Pallagi A., Csendes Z., Kutus B., Czeglédi E., Peintler G., Forgó P., Pálinkó I., Sipos P.; *Dalton Transactions* **42**, 8460–8467, 2013
- [9] Sipos P., Schibeci M., Peintler G., May P. M., Hefter G. T.; *Dalton Transactions*, 1858–1866, 2006