

*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.

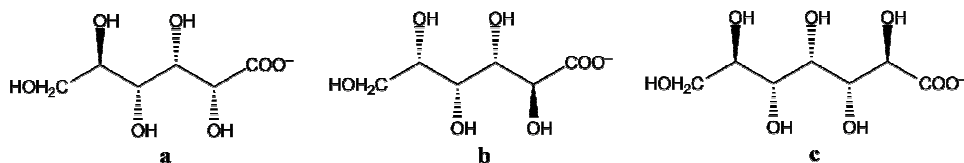
A komplexképző ligandumok közül kettő emelhető ki: az izoszacharinsav (Isa) és glükonsav (Gluc), mindkettő a szénhidrátok oxidált formáinak tekinthetők (cukorsavak, [2]). Anionos formáik az izoszacharinát (Isa^-) és a glükonát (Gluc^-). Előbbi a cellulóz lúgos közegű lebomlásának főterméke [3], utóbbi 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).

Többfogú, 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 ($\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$) $\lg\beta_{11} = 0,99 \pm 0,05$ és $1,8 \pm 0,1$ [6]. A pH növekedése elősegíti valamelyik OH-csoport deprotonálódását (ez a hatás $\text{pH} > 13$ 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 $\text{CaGluc}(\text{OH})$, $\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3$ és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$ komplexek stabilitási állandói rendre ($I = 1\text{ M}$ ionerősségen és $T = 25^\circ\text{C}$ -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 (Hppl^-) esetén keletkező $\text{CaHppl}(\text{OH})$ és $\text{Ca}_3\text{Hppl}_2(\text{OH})_4$ 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 $0,01^\circ\text{C}$ 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-glükonát, L-gulonát) és egy WPA CMD 510 készülék (D-heptaglukonát) 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 vezetés, G a vezetés (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.

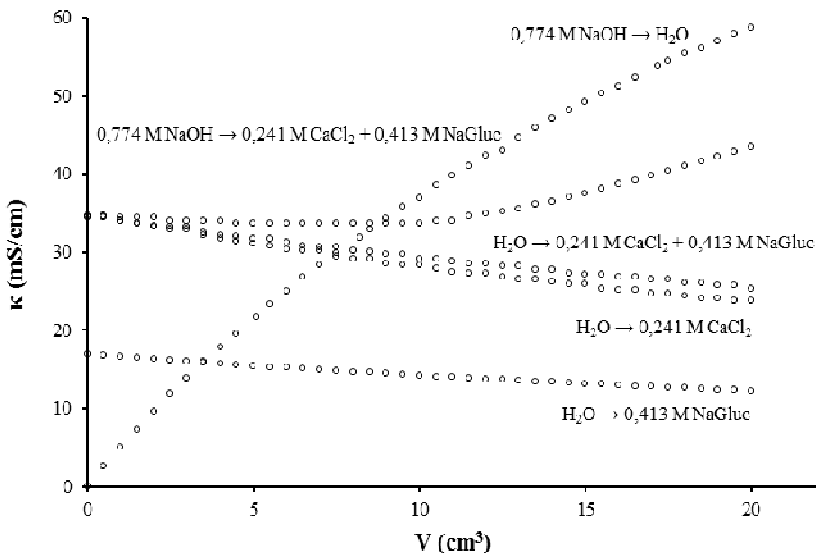
A komplexképződést nagy mennyiségű OH^- megkötődése követi (amennyiben indukált deprotonálódás történik, a felszabaduló H^+ -ionok a a OH^- -ionokkal reagálva vizet képeznek, a két folyamat kémiai szempontból nem különböztethető meg egymástól). A hidroxidion a vizsgált rendszerekben a legnagyobb moláris 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 (1. 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.

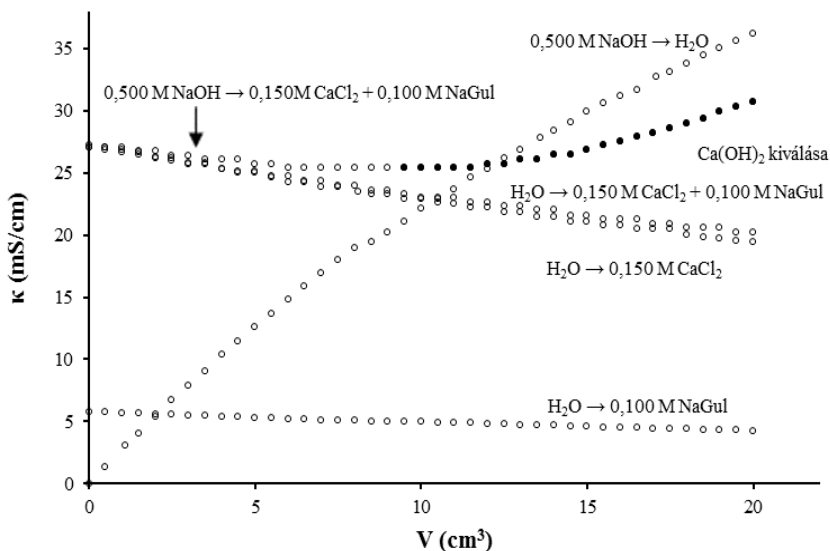
Vízhez adagolva a $0,774 \text{ M}$ koncentrációjú NaOH-oldatot, a nagy vezetőképességű hidroxidionok miatt nagymértékben nő a vezetés. A CaCl_2 -ot és NaGluc-ot tartalmazó rendszert NaOH-dal titrálva a vezetés ugyanakkor nem nő, hanem kismértékben csökken. Bár a hígulásnak itt is van szerepe, ez messze 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 $11,8 \text{ cm}^3$. 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 $0,011 \text{ M}$. 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 $10,9 \text{ cm}^3$ 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 $0,150 \text{ M CaCl}_2$ - és $0,100 \text{ M NaGul}$ -oldatban mért fajlagos vezetés $27,1$ és $5,76 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a titrálás kezdetén. A két komponenst együtt tartalmazó oldatban ez az érték $27,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ez – a glükonátot tartalmazó rendszerhez hasonlóan – jóval kisebb, mint a külön-külön mért vezetések összege, ami a CaGul^{+} képződését igazolja (a fagyáspontcsökkenéshez hasonlóan).

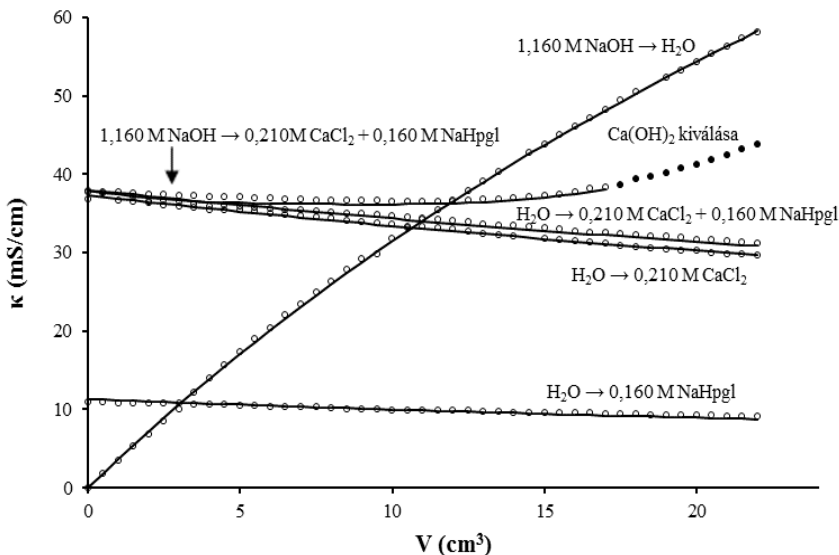


2. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gul}^-$ rendszer konduktometriás titrálási görbéi ($T = (25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$). A nyilak bal oldalán a titráló, jobb oldalán a titrált oldatok összetétele látható. A teli körök a csapadékkiválás tartományát jelzik.

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 heptaglukonátot tartalmazó konduktometriás titrálási görbék alakja (3. ábra) nagyon hasonló a glükonátos és gulonátos rendszerekével. 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