

Csapadékok és komplexek

(17. fejezet)

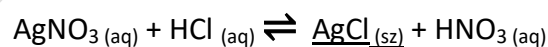
A komplex- illetve csapadékképződés a folyadékfázisban végbemenő reakciók közé tartoznak.

Csapadékok

Ha réz(II)-szulfát oldatba 1-2 csepp nátrium-hidroxidot csepegtetünk, akkor világoskék színű réz(II)-hidroxid csapadék alakul ki, amely vízben nagyon rosszul oldódik. Mi szabad szemmel azt tapasztaljuk, hogy egy szilárd vízben nem oldódó anyag keletkezik. Ez a valóságban nem teljesen igaz. **A csapadékok olyan vegyületek, melyek vízben rosszul oldódnak, de kismértékben mégis. Anyagi halmazukat tekintve furának tűnnek, ugyanis az ionrács illetve az atomrács jegyeit is magukon viselik.** Ezt annak köszönhetik, hogy **halmazukban ionos-kovalens közötti átmeneti kötés található. Atomrácsos jellegűek például, mert vízben rosszul oldódnak és magas az olvadáspontjuk, ionrácsos jellegűek, mert vízben kismértékben mégis oldódnak és rácspontjaikban ionok vannak.**

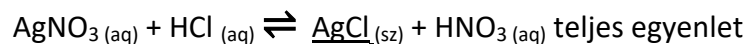
Nézzünk egy másik példát:

Ha ezüst-nitrát oldatba pár csepp sósavat csepegtetünk, akkor tejfehér színű ezüst-klorid csapadék kiválását tapasztaljuk. A folyamat egyenlete a következő:

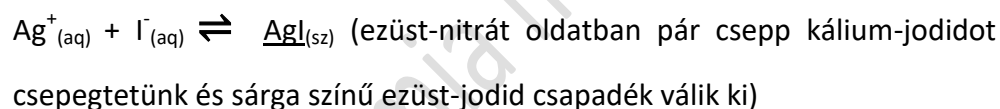
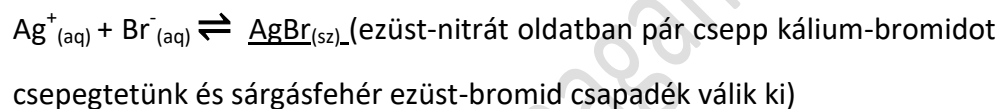


Jogosan jöhet a kérdés, hogy a sav-bázis reakciónál azt tanultuk, hogy erősebb sav a gyengébbet kiszabadítja a sójából, és akkor ez a reakció miért megy végbe? Miért szabadítja fel a sósav a salétromsavat sójából? A válasz a csapadékképzéssel magyarázható. Amikor két olyan anyag találkozik, melyek között csapadékképzéssel járó reakció alakulhat ki, akkor a csapadékképzés nagy eséllyel végbemegy (tehát ez nem sav-bázis reakció).

A csapadékképzés egyenletét teljes egyenlettel, illetve ionegyenlettel lehet megadni. A teljes egyenletben kiírjuk a reagáló anyagok képletét, míg az ionegyenletben csak a folyamat lényegét tükröző, a folyamat szempontjából fontos ionokat:



Nagyon sok esetben egy folyamatot ionegyenletével sokkal könnyebben és szemléletesebben tudunk leírni, emiatt tudása elengedhetetlen (és szeretik az írásbelin is kérdezni). Minden csapadékképződés leírható ionegyenlet segítségével:



Ahogy már korábban olvashattuk a vízben szinte oldhatatlannak tűnő csapadékok kismértékben vízben mégis oldódnak. Így lényegében a csapadék és a felette lévő oldat között egyensúlyi állapot alakul ki (ki-be oldódik a csapadék):

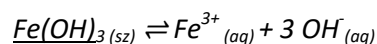


A csapadékok oldhatóságát az oldatban lévő ionkoncentrációk szorzataként írhatjuk fel és ezt nevezzük oldhatósági szorzatnak (L):

$$L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Az oldhatósági szorzat adott hőmérsékleten adott csapadék esetén egy állandó érték (tehát függ a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől).

Abban az esetben, amikor egy csapadék disszociációjakor (vagyis amikor szétesik ionokra és beoldódik az oldatfázisba) több ion is képződik, az oldhatósági szorzat képzésekor az adott ion koncentrációját saját sztöchiometriai számára vett hatványként kell feltüntetni:



$$L = [Fe^{3+}] * [OH^-]^3$$

Fontosabb csapadékok

Név	képlet	szín
ezüst-klorid	AgCl	fehér
ezüst-bromid	AgBr	sárgásfehér
ezüst-jodid	AgI	sárga
ólom(II)-klorid	PbCl ₂	fehér
ólom(II)-jodid	PbI ₂	sárga
ezüst-szulfid	Ag ₂ S	fekete
higany(II)-szulfid	HgS	fekete
mangán(II)-szulfid	MnS	hússzínű
kadmium-szulfid	CdS	sárga
vas(II)-szulfid	FeS	fekete
kobalt(II)-szulfid	CoS	fekete
nikkel(II)-szulfid	NiS	fekete
réz(II)-hidroxid	Cu(OH) ₂	kékes
vas(III)-hidroxid	Fe(OH) ₃	vörösbarna
ezüst-hidroxid	AgOH (csak enyhén lúgos közegben tud megmaradni, pl.: NH ₃ , erősen lúgos közegben bomlik ezüst-oxidra)	fehér
ezüst-oxid	Ag ₂ O (erősen lúgos, pl.: NaOH, közegben az ezüst-hidroxid bomlik ezzé)	barna
vas(II)-hidroxid	Fe(OH) ₂	zöld
ólom(II)-hidroxid	Pb(OH) ₂	fehér
alumínium-hidroxid	Al(OH) ₃	fehér
cink-hidroxid	Zn(OH) ₂	fehér
kalcium-hidroxid	Ca(OH) ₂	fehér
magnézium-hidroxid	Mg(OH) ₂	fehér

nikkel(II)-hidroxid	Ni(OH)_2	zöld
kalcium-szulfát	CaSO_4	fehér
bárium-szulfát	BaSO_4	fehér
ólom(II)-szulfát	PbSO_4	fehér
ezüst(I)-szulfát	Ag_2SO_4	fehér
magnézium-karbonát	MgCO_3	fehér
kalcium-karbonát	CaCO_3	fehér
bárium-karbonát	BaCO_3	fehér
ezüst(I)-karbonát	Ag_2CO_3	sárga
kalcium-foszfát	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	fehér
magnézium-foszfát	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	fehér
bárium-foszfát	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	fehér
alumínium-foszfát	AlPO_4	fehér
ezüst(I)-foszfát	Ag_3PO_4	sárga

Komplexek

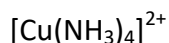
A komplexek datív kötés lévén létrejövő koordinációs vegyületek. A komplexekben a központi atom vagy ion vegyértékhéjának betöltetlen pályái vannak és emiatt képesek még datív kötés lévén elektronpárokat fogadni. Azokat a részecskéket, amelyek ezekre az üres pályákra kapcsolódnak datív kötés lévén ligandumoknak nevezzük. Központi atom vagy ionként a d mezőbeli fémek többsége jól szolgál, hiszen nekik vannak betöltetlen d pályái ezért ők rendkívül hajlamosak a komplexképzésre. A ligandumoknál kritérium, hogy legyen rajtuk nemkötő elektronpár, hiszen e nélkül nem lennének képesek a datív kötéshez szükséges elektronpárokat szolgáltatni. Tehát ahhoz, hogy komplexképzés létrejöhsen a központi atomnak vagy ionnak kell, hogy legyen üres pályája, ahova képes fogadni datív kötést, a kapcsolódó ligandumon azonban kell lennie olyan nem kötő elektronpárnak, amellyel képes datív kötést kialakítani.

Jó központi részecske például az alumíniumion, higany(II)-ion, réz(II)-ion, vas(II)-ion, vas(III)-ion, ezüstion, kobalt(II)-ion, cinkion stb.

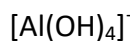
Kiváló ligandumként szolgálhat az ammónia, víz, hidroxid ion, halogenid ionok stb.

Komplexionok és a komplexképző fémionok vizes oldatban

A komplexionok az összetett ionok csoportjába tartoznak. Töltésüket a központi atom vagy ion illetve a ligandumok töltése együttesen határozza meg:



A réz-tetraamin komplexion egy réz(II)-ionból és négy darab amin ligandumból áll. A réz(II)-ion töltése +2, az amin ligandumoké azonban semleges, emiatt a komplexion töltése a következő módon számolható: $+2 + 4 \cdot 0 = +2$.



A tetrahidroxo-aluminát komplexion esetében az alumíniumion töltése +3, a hidroxidionok (hidroxo ligandum) töltése -1, ezért a komplexion: $+3 + 4 \cdot (-1) = -1$ töltésű.

A komplexekben a központi atomhoz vagy ionhoz kapcsolódó atomok (kötések, egy fogú ligandumoknál a ligandumok száma) számát a koordinációs számmal lehet jellemezni. Például hat ligandum fogadására képes az alumíniumion, réz(II)-ion stb....

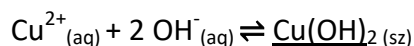
Azok a fémek, amelyek komplexképzésre hajlamosak, vizes oldatban a vízmolekulákkal képzett akvakomplex formájában vannak jelen az oldatban:



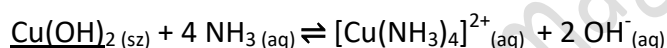
A csapadék és komplexképződés egymásba alakulása

Olyan esetekben, amikor egy oldatban olyan fémion van jelen, ami képes az oldatban jelenlévő részecskék közül valamelyikkel csapadék illetve komplexképzésre egyaránt a két folyamat egymásba vihető, vagyis egyensúlyi folyamatról van szó. Nézzünk is erre az esetre pár olyan példát, aminek tudása elengedhetetlen az írásbelin.

Ha réz(II)-szulfát oldatba pár csepp nátrium-hidroxidot vagy ammónia oldatot csepegtetünk, akkor kék színű réz(II)-hidroxid csapadék alakul ki. Ennek az az oka, hogy a réz(II)-ionok a hidroxid ionokkal csapadékot képeznek. A nátrium-hidroxid illetve az ammónia oldat is tartalmaz hidroxid ionokat így a csapadékképződés létrejön:

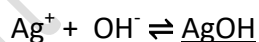


Ha ehhez a rendszerhez (amiben a csapadék már kialakult) további ammóniát adagolunk, akkor azt vesszük észre, hogy a csapadék elkezd feloldódni és mélykék színű oldat keletkezik. Ennek az az oka, hogy a további ammónia adagolása során a rendszerbe egyre több ammónia molekula kerül, amivel viszont a réz(II)-ion komplexet tud kialakítani. Ily módon réz-tetraamin komplex alakul ki mivel a feleslegben lévő ammónia nitrogén atomján lévő nem kötő elektronpárja lévén datív kötéssel hozzákapcsolódik a réz(II)-ionhoz:

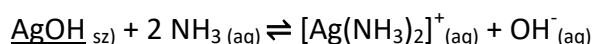


Ha fenti rendszerhez (amiben most épp komplex formájában van jelen a réz(II)-ion) további nátrium-hidroxidot adunk, akkor a réz(II)-hidroxid csapadék újra megjelenik, amely újabb feleslegben vett ammóniában feloldható. A komplex illetve csapadékképződés megfordítható folyamat.

A másik példában az ezüst-ionok a főszereplők. Ha ezüst-nitrát oldathoz pár csepp ammónia oldatot adagolunk, akkor fehér színű csapadék kiválását tapasztaljuk, ugyanis az ezüstionok csapadékot képeznek a hidroxid ionokkal:

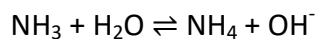


Ha ehhez a rendszerhez további ammóniát adunk, akkor az előzőleg keletkezett fehér csapadék feloldódik, és az oldat elszíntelenedik. Ennek az az oka, hogy az ammónia oldatban feleslegben lévő ammónia molekulákkal szintelen ezüst-diamin komplexet tud képezni:



A fenti példán jól látszik, hogy a komplexképződés általában növeli a fémion vízben való oldhatóságát (ugyanis csapadék formájában kis mértékben oldódik vízben, azonban komplex formában elég jól).

Általánosan kijelenthető, hogy ha egy komplex illetve csapadékképzésre alkalmas fémion oldatához olyan oldatot öntünk, melyben olyan részecskék vannak, melyek egyikével a fémion csapadékot tud képezni, a másikkal pedig komplexet, akkor az a folyamat fog végbemenni, amelyikhez szükséges részecskék feleslegben vannak. Nézzük az ammónia oldat példáját. Az ammónia oldatban van szabadon lévő ammónia és hidroxid ion. Amikor kevés ammóniát öntünk a fémionhoz, akkor csapadékképződés lesz, mert ebben az esetben hígítjuk az ammónia oldatot (1-2 cseppet öntünk belőle pár ml vizes oldathoz) és, ezáltal a hidroxid ionok kerülnek feleslegbe. Ennek az az oka, hogy az ammónia gyenge bázis, vagyis vízzel egyértelműen egyensúlyi folyamatban reagál:



Még egyszer, ha kevés ammóniát adunk relatíve sok fémiont tartalmazó oldathoz, akkor kvázi az ammónia oldatot hígítjuk (mert a fémion híg vizes oldatában sok a víz), vagyis a fenti folyamat egyensúlya eltolódik a termékképződés irányába, azaz kevesebb lesz a szabad ammónia, de több a hidroxid ion, így a csapadékképződés a preferált folyamat.

Ahogy egyre több ammóniát adagolunk a rendszerhez a szabadon lévő ammónia kezd feleslegbe kerülni és a komplexképzés kezd el dominálni (mert a komplexképződés sok ligandumot igényel), vagyis a csapadék feloldódik.