

# **TERMINOLÓGIA**

**Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság**

## **Magyar nyelvű szakelőadások a 2001-2002-es tanévben**

**Kolozsvári Műszaki Egyetem  
Vegyésmérnöki Kar**

### **Szerzők:**

Dr. Katona Gabriel

Dr. Muzsnai Csaba

Dr. Poppe László

**Kolozsvár, 2002**

### **Támogató**

Apáczai Közalapítvány - Budapest

### **Kiadó**

Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság

### **Felelős kiadó:**

Égly János

### **Szerkesztő:**

Dr. Majdik Kornélia

### **Nyelvi lektor:**

Szalma Gy. Noémi

### **Borítóterv**

Prokop Zoltán

## Tartalomjegyzék

*Dr. Poppe László*

Ipari biokatalízis – Múlt és jelen

*Dr. Muzsnay Csaba*

Az analitikai kémia rövid története a legrégibb időktől a XIX. század elejéig

*Dr. Muzsnay Csaba*

Az analitikai kémia rövid története.

II. Az atomelmélettől szinte napjainkig

*Dr. Muzsnay Csaba*

A titrálások és a titrálási görbék elmélete

*Dr. Katona Gabriel*

Bevezetés a kémiai topológiába

## Ipari biokatalízis – Múlt és jelen

Dr. Poppe László, tudományos főmunkatárs  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki Kar,  
Szerves Kémia Tanszék

A biokatalízis, biotranszformáció felhasználása hosszú múltra tekint vissza [1]. Ilyen, biológiai rendszerek felhasználásán alapuló módszereket az emberiség a történelmi idők kezdete óta alkalmaz különböző célokra. A fogalmak tisztázása végett először tekintsük át mit is nevezünk biotranszformációnak és ezt hogyan különíthetjük el az ugyancsak biológiai rendszerekkel végrehajtható, hagyományos értelemben vett fermentációtól (1. táblázat).

1. táblázat. A fermentáció és a biotranszformáció/biokatalízis általános összehasonlítása [2]

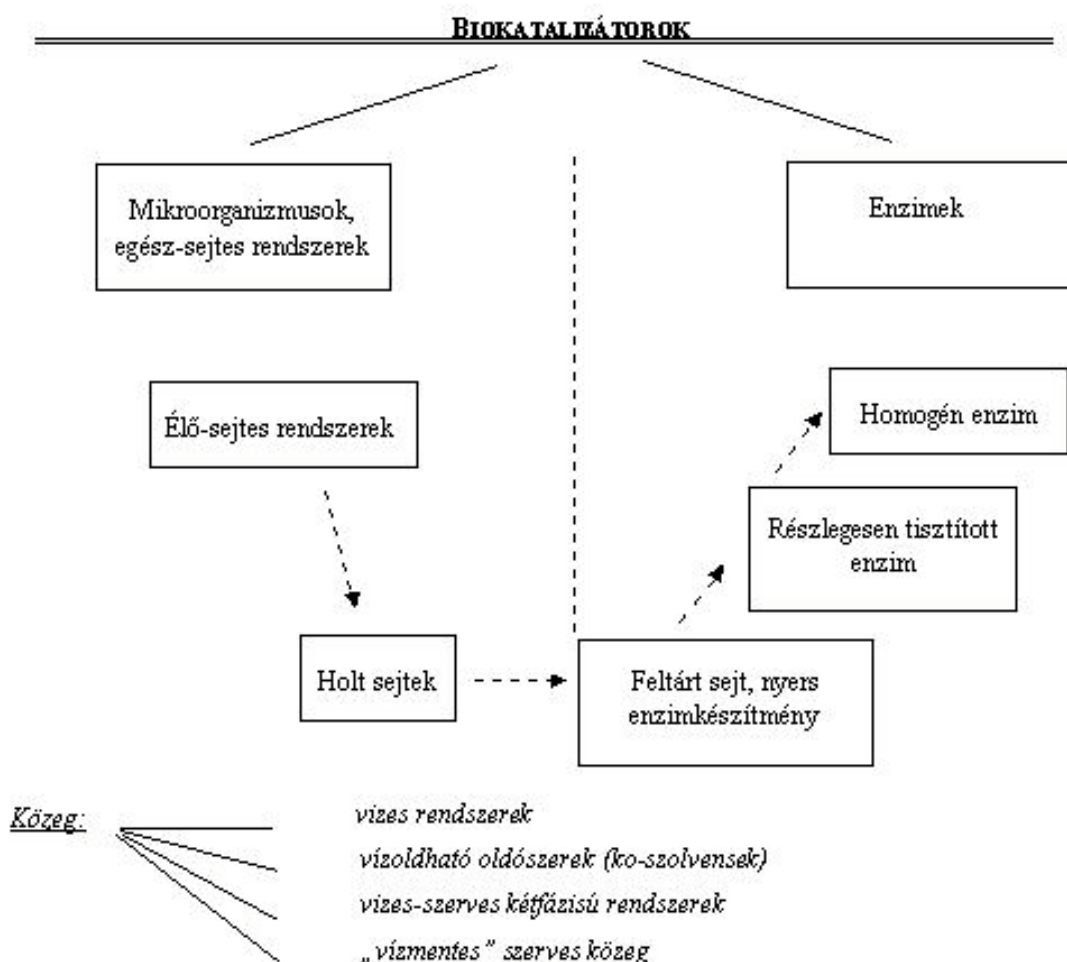
<b>Fermentáció</b>  Nem definiált olcsó Szénforrás,  Nem definiált olcsó szénforrás,  <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 0 10px;">⇒</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Definiált szerkezetű <b>termék</b> </div> </div>	<b>Biokatalízis, biotranszformáció</b>  <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Definiált szerkezetű <b>szubsztrát</b> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Definiált szerkezetű <b>termék</b> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Biokatalizátor </div> </div>
Előnyök, hátrányok  + Bonyolult, többlépéses folyamat „egyszerű” kivitelezése - Összetett elegy (tápanyagok, melléktermékek, stb.), nehezebb kinyerés - Összetett mikrobiológiai ismeretek, több tapasztalat szükségeltetik	Előnyök, hátrányok  + Egyszerűbb közeg, „tisztább” reakció - Izolált, tisztított biokatalizátor „drágább”, előállítása bonyolultabb lehet - „Kevesebb” ismeret, egyszerűbb megvalósíthatóság

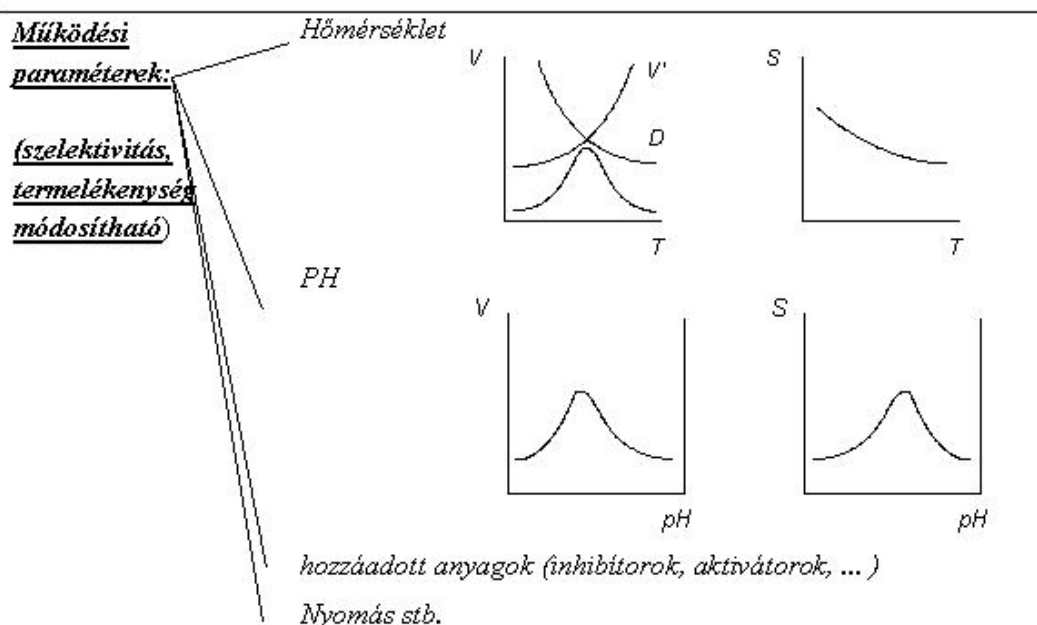
A hagyományos értelemben vett fermentációval egy nem meghatározott szerkezetű tápanyagforrás és az ezen növesztett biomassza segítségével állítunk elő egy adott terméket. Az egyik legősibb felhasználás és példa az alkoholos erjedéssel nyert etanol. A fermentációs folyamatoknak egyúttal ez a legkorábbi, ipari léptékben és körülmények közt végrehajtott megvalósítása. A fermentáció előnye, hogy egyszerű, olcsó anyagokból értékes termék nyerhető. A biomassza hatékony előállításához azonban összetett, tápanyagokban gazdagabb (tehát feldolgozás szempontjából „több szennyezőt” tartalmazó) közeg és komolyabb mikrobiológiai ismeret és felszereltség kell.

A fermentációtól eltérően a biotranszformációk segítségével egy meghatározott szerkezetű szubsztrátumon célzott átalakítást végzünk egy adott szerkezetű termék előállítása céljából. A biotranszformációk kivitelezésére biokatalizátorokat használhatunk fel, melyek

sajátságait az 1. ábrán láthatjuk. A biotranszformációk egyszerűbb közegben, „kevesebb ismeret” birtokában használhatók, ám sok esetben a biokatalizátor előállítása drágább lehet.

A jelenleg (iparilag is) felhasznált biokatalizátorok köre az élő egész sejtjes rendszerektől kezdve különböző feldolgozottsági, tisztasági fokokon át a tiszta homogén enzimkészítményekig terjed. Ebből eredően nehéz éles határvonalat húzni az egész sejtjes rendszerekkel és az izolált enzimekkel végzett folyamatok közé.





1. ábra. Biokatalizátorok állapota és működésükre ható környezeti tényezők

Bármely rendszert tekintjük is, az ipari célokra felhasznált biotranszformációk során a biokatalízist minden esetben *enzimek* végzik.

A folyamat kimenetelének mikéntjét minden esetben jelentősen befolyásolja, és annak kedvező irányba történő módosításának lehetőségeit jelenti, hogy a biokatalizátorokkal – a vizes oldatoktól kezdve a látszólag vízmentes szerves oldószerekig – különböző közegekben dolgozhatunk, és a működési paramétereket (hőmérséklet, nyomás, pH, adalékanyagok, stb.) is tág határok közt változtathatjuk.

A közeg megválasztása jelentős hatással lehet például

- a szubsztrátum oldhatóságára (pl. szerves oldószerben jobban oldható anyagok is átalakíthatók);
- a folyamat egyensúlyi viszonyaira (az elvileg reverzibilis enzimatis reakciók a közeg megfelelő megválasztásával szélsőségesen eltolhatók lehetnek az egyik vagy másik irányba);
- a biokatalizátor stabilitására (pl. a nem teljesen tiszta enzimkészítmények proteáz szennyezők által katalizált önbomlása vízmentes szerves közegben jelentős mértékben visszaszorul) vagy
- a folyamat szelektivitására.

A biokatalízis kimenetele hasonlóképpen jelentős mértékben befolyásolható a tovább működési paraméterek megváltoztatásával.

- a folyamat hőmérsékletének helyes megválasztása fontos lehet. A reakciósebesség ( $V'$ ) a hőmérséklet emelésével kezdetben nő, ám a hőmérséklet emelésével a denaturáció jelentős aktivitáscsökkenést eredményezhet ( $D$ ). A folyamatok szelektivitása ( $S$ ) az esetek túlnyomó többségében a hőmérséklet növelésével csökken;

- a folyamatok pH függése mind a reakció sebességére ( $V$ ), mind annak szelektivitására ( $S$ ) nézve optimumot mutat, ezen optimumok azonban nem feltétlenül esnek ugyanazon pH értékre;
- a nyomás, hozzáadott anyagok (inhibitorok, alloszterikus módosítók, stb.) ugyancsak drámai hatással lehetnek a folyamat kimenetelére.

A biokatalízis felhasználásának terjedését elősegítő előnyök mellett (2. táblázat) tisztában kell lenni néhány olyan hátrányos vonással, melyek tudatos elkerülése / jobbítása tovább segítheti e módszerek mind szélesebb körű alkalmazását.

2. táblázat. A biokatalízis általános jellemzői [2]

Jellemző	Előny	Hátrány
Enyhe körülmények	+	
Hatékonyság (a kémiai reakciók akár $10^{12}$ -szoros gyorsítása)	+	
Szubsztrátspecifitás	+	- („Pont az én szubsztrátom nem ?”)
Szelektivitás	+ (Eredendő sztereoszerektivitás)	
Majdnem minden kémiai reakciónak létezik enzimátikus megfelelője	+	- (Egész sejtes ill. nyers készítményeknél több enzim ellentétes irányban működhet)
Környezetbarát, könnyen lebomlik	+	- (Instabilitás)
Ár	+ (Könnyen megújuló)	+ (Tisztítás drága)

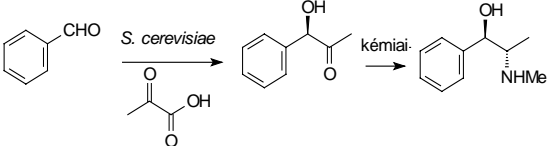
A hatékony, szelektív szintézismódszerek iránti megnövekedett igény és a környezetvédelmi kérdések fokozatos előtérbe kerülése könnyen érthetővé teszi a „hagyományos” kémiai módszerek mellett a biokatalitikus eljárások iránti érdeklődés robbanásszerű fejlődését mind laboratóriumi, mind ipari méretekben. A biokatalízis, biotranszformáció céljaira felhasználható rendszerek (elsősorban enzimek, mikroorganizmusok) számos előnyös sajátossággal bírnak. A biokatalizátorok előnyös vonása lehet szelektivitásuk és hatékonyságuk. Majdnem minden kémiai reakciónak megtalálható az enzimátikus megfelelője, a biokatalízis felhasználási területe így kevésbé korlátozott. Az enzimek természetüknél fogva környezetbarát, királis katalizátorok, sok esetben elkerülhető velük a mérgező, vagy a környezetet súlyosan terhelő melléktermékek képződése.

Mielőtt arra gondolnánk, hogy a biológiai rendszerek fermentációs illetve biotranszformációs célokra történő hasznosítása csupán az utóbbi évtizedekben kifejlődött új eljárás, tekintsük át, hogy e módszerek milyen régi múltra tekintenek vissza (3. táblázat).

A fermentációs módszerek alkalmazására történő első utalások szinte egyidősek az írásbeliség kialakulásával, az ipari körülmények közt megvalósított fermentációkról a XIX. század közepe óta beszélhetünk, és 1880-ra datálhatjuk az első, ipari fermentációs úton nyert optikailag aktív termék előállítását.

A biotranszformációs módszerek szintén több ezer éves múltra tekintenek vissza. Érthető módon először a mikrobiológiai módszerek fejlődtek ki (ecetgyártás), ám a XX. század első évtizedeire már ipari szintű eljárásokat fejlesztettek ki mind egész sejtes rendszerekkel (L-Efedrin), mind enzimekkel (Zemplén, 1914).

## 3. táblázat. Biokatalízis – A múlt

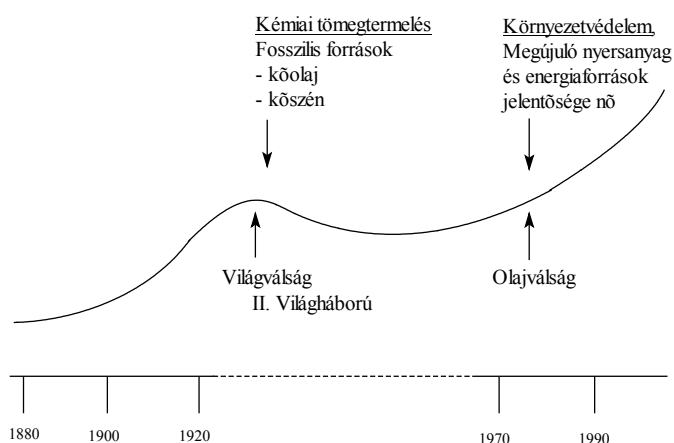
<p><b><u>Fermentáció [4]</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– <i>I. e. 6000</i>: Sumérok és babiloniak - A sörfőzés első történeti emlékei</li> <li>– <i>XIX. sz. Közepétől</i>: „Modern” fermentáció <math>\Rightarrow</math> Alkohokok, szerves savak</li> <li>– <i>1880, USA</i>: Az első optikailag aktív ipari fermentációs termék <math>\Rightarrow</math> tejsav</li> </ul>	
<p><b><u>Biotranszformáció – Korai előzmények</u></b></p> <p><b>Enzimatikuss [5]</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>1836</b>: (Schwann) A gyomornedv aktív komponense (pepszin) emésztí a húst <i>in vitro</i> [5]</li> <li>– <b>1876</b>: (Kühne) Az „enzim” fogalom [5]</li> <li>– <b>1894</b>: (E. Fischer) [6, 7]  <math>\alpha\text{-MeO-Glc} \Rightarrow \text{maltáz} \Rightarrow \alpha\text{-Glc}</math>  <math>\beta\text{-MeO-Glc} \Rightarrow \text{emulzin} \Rightarrow \beta\text{-Glc}</math></li> <li>– <b>1914</b>: (Zemplén G.) Kb. 150 oldalas magyar nyelvű összefoglaló az enzimek kémiai alkalmazásáról [8] (pl. ricinusmag izolátum használata zsírbontásra több tonnás tételben)</li> </ul>	<p><b>Mikrobiológiai</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>I. e. 2000</b>: Ecetgyártás első emlékei</li> </ul> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{biokatalizátor}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Az első „rögzített sejtes bioreaktor” <math>\Rightarrow</math> (ágakon megkötött sejteken átfolyó alkohol-tartalmú oldat) [9]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>1858</b>: (Pasteur) [10] Borkősav mikrobiológiai resolválása</li> <li>– <b>1930</b>: (Knoll AG) L-Efedrin gyártás [11, 12]</li> </ul> <div style="text-align: center;">  </div>

Mivel a biokatalízis során a folyamatokat gyakorlatilag minden esetben enzimek végzik, az enzimekkel kapcsolatos fontos eredmények (4. táblázat) nagyban hozzájárultak a biokatalízis fejlődéséhez is.

4. táblázat. Mérőkövek az enzimkatalízis alkalmazásában [1, 5]

- 1836:** (Schwann) Hús *in vitro* emésztése pepszinnel [5]  
**1876:** (Kühne) Az „enzim” név és fogalom [5]  
**1890:** (Takamine Co.) Takadisztáz – az első iparilag alkalmazott enzimkészítmény [1]  
**1897:** (Hill) Az enzimműködés reverzibilis (hidrolázok) [13]  
**1906:** (Pottevin) Metil oleát szintézise gyakorlatilag szerves közegben (MeOH + ojsav) [14]  
**1913:** (Michaelis, Menten) Az enzimkatalízis kinetikai alapjai [15]  
**1926:** (Summer) Ureáz: az első kristályos fehérje. Az enzim⇌fehérje kapcsolat felismerése [16]  
**1950-es évek** (Watson, Crick és többen) A DNS, RNS szerkezete, a genetikai kód [17, 18]  
**1967:** (Phillips) Lizozim – Röntgen kristallográfia: az első fehérje harmadlagos szerkezet [19]  
**1969:** (Gutte, Merrifield) A Ribonukleáz A enzim kémiai totálszintézise 11'931 műveletben [20]  
**1969:** (Tanabe Co) Az első iparilag alkalmazott rögzített enzim (Aminoaciláz⇌L-metionin) [21]  
**1983:** (Ensley) Az első iparilag alkalmazott rekombináns mikroorganizmus (*Pseudomonas putida* gének → *Escherichia coli* → indigó előállítás) [22]  
**1986:** (Klibanov) Az enzimek többsége működőképes „vízmentes” szerves közegben [23]  
**1992:** (többen) HIV-1 proteáz (99 aminosav) enantiomer formájának szintézise D-aminosavakból (az enzimek sztereoszelektivitásának forrása kiralitásuk) [24, 25]  
HIV-1 proteáz ⇒ L-aminosavból álló peptideket hasítja  
ent-HIV-1 proteáz ⇒ D-aminosavakból álló peptideket hasítja

Az enzimekkel kapcsolatos első felismerések a XIX. század második felére nyúlnak vissza. A XIX. század végén már ipari alkalmazásokkal is találkozhatunk és az enzimműködés reverzibilitását is a XIX. század utolsó éveiben ismerték fel.



2. abra. A biokatalízis fejlődésének, megtorpanásának és reneszánszának okai

Ezt követően a XX. század első harmadában sorra következtek az újabb felismerések és az ezzel párosuló alkalmazások és a biotranszformációk ipari eljárásokká fejlődtek. A biokatalízis



alkalmazásának és fejlődésének okait elemezve (2. ábra) látható, hogy ezt a fejlődést a XX. század közepén egy megtorpanás követte és a biokatalízis „elfeledett” technológiává vált. Ennek oka az lehetett, hogy a gazdasági világválság és az ezt követő második világháború egy teremelési versenyt is eredményezett. A tömegtermelésre így kibontakozó igényt a nagy mennyiségben olcsón rendelkezésre álló fosszilis alapanyag és energiaforrásokra alapozták. A természet „kizsákmányolása” és elszennyezése ekkor még nem okozott sem politikai, sem gazdasági problémát.

Ezt az irányt alapjaiban rengette meg az olajválság. A fejlett ipari társadalmak ekkor döbrentek rá a fosszilis források véges voltára, vagy talán inkább arra hogy ezektől való függőségüket csökkenteni kell. Ez, és a környezetvédelmi kérdések gazdasági kérdéssé válása újabb, máig tartó lendületet adott a biokatalízis ipari felhasználásának.

Napjainkban az egyik legnagyobb kihívás amivel a szintetikus kémia szembenéz, a mind nagyobb számú összetett, biológiailag aktív anyag gazdaságos előállítása. Egyre nagyobb az igény a sztereoisomerek – kiemelendően a királis anyagok adott enantiomerjének – tiszta formában történő szintézisére [26-28].

A biológiai rendszerek – köztük az enzimkatalizált folyamatok – molekuláris szintű megismerése a XX. század második felében robbanásszerű fejlődésnek indult (5. táblázat).

**5. táblázat.** Az ipari biokatalízis fejlődésének kulcselemei [1]

- |    |  |
|----|--|
| 1. | Ipari méretű fermentációs és sejtfeltárási módszerek kifejlődése   |
| 2. | Ipari méretű sejt és enzimrögzítési technikák kifejlődése  |
| 3. | Szerves oldószerben lejátszódó biotranszformációs folyamatok   |
| 4. | Rekombináns DNS technológia  |
|    | – Túltermeltetés egyszerű gazdaszerkezetben (célfehérje termelése $\Rightarrow$ akár az össz-fehérjemennyiség 50 %-ig) |
|    | – Pontmutációk, „tetszőleges” genetikai manipulációk lehetősége  |
|    | – Nagymennyiségű tiszta fehérje $\Rightarrow$ 3D-szerkezet-meghatározás egyszerűsödése                                 |
|    | – Irányított evolúció <sup>34</sup> , tervezett tulajdonságú biokatalizátorok <sup>36</sup>                            |

Ez a fejlődés köszönhető a molekuláris genetika (genetikai szekvenciák meghatározása, PCR, génexpresszió, „site-directed mutagenesis”, stb.), a biológiai rendszerek szerkezetkutatása (fehérjekrisztallográfia, biomolekulák oldatfázisú szerkezetmeghatározása NMR technikákkal, stb.) és a bioinformatika (gén és protein adatbázisok, modellezés, megjelenítés, ligandumillesztés, számítások fehérjéken belül, stb.) egyre fejlődő és bővülő módszereinek. A szélsőséges körülmények közt élő szervezetekből nyerhető „extremozimek” [29-31] kutatása, a kombinatórikus biokatalízis [32, 33], az ipari enzimek optimalizálására felhasznált célzott evolúció [34], vagy a szelektivitások elméleti számítási módszerekkel történő modellezése [35] a biokatalízis ígéretes fejlesztési területei. A biokatalitikus folyamatok ilyen szintű megismerése visszahat a szintetikus módszerekre, mivel a biokatalizátorok, biokatalitikus folyamatok fejlesztése mindinkább célzottá és tervezhetővé válik [36].

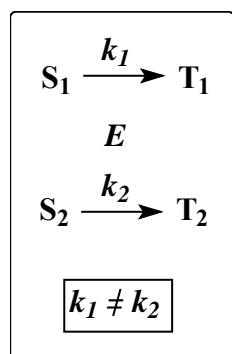
Számos enzim és sejt-rendszer mára elérte a „reagens” állapotot, a szintetikus kémikusok úgy kezelik őket, mint bármely más modern szintetikus eszközt. A legfontosabb „reagens” állapotot elért rendszerek közé az izolált enzimek közül elsősorban hidrolázok, oxido-reduktázok és liázok, a mikroorganizmusok közül pedig a sütőélesztő tartozik. Ezekről a szintetikus

biokatalízisre felhasználható rendszerekről mára igen széleskörű információ áll rendelkezésünkre [37-44].

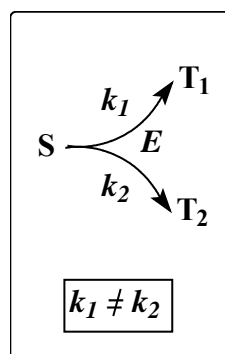
A szerves kémiában jelenleg használt enzimek jelentős része kereskedelmi termék, sok közülük rögzített formában is elérhető [45]. Könnyen felhasználható mikroorganizmusok is beszerezhetőek nagy tételben, ezek rögzítésére is számos módszer ismert. A kereskedelmi törzsgyűjtemények a ritkábban használt mikroorganizmusok gazdag tárházát jelentik. A biotechnológia és a génszűrés szakadatlanul fejlődő módszerei egyre nagyobb lehetőségeket nyújtanak módosított, vagy akár teljesen új enzimek előállítására.

Mivel a szintetikus szerves kémia eszköztára napjainkban ugyancsak hatalmas fejlődésnek indult (pl. fémorganikus vegyületek alkalmazása, a heterogén és homogén fém- és nehézfém-katalízis, az elektro- és fotokémiai technikák, a fázis-transzfer katalízis, szupramolekuláris kémiai módszerek, a szilárd hordozón végzett reakciók), a sztereoszelektív szintézismódszerek jobb megértéséhez fontos lehet a szelektív reakciók osztályozása (3. ábra).

A szelektív reakciók lefutását nagymértékben meghatározza az átalakítandó szubsztrát(ok) szerkezete. A szelektív folyamatok<sup>1</sup> lejátszódhatnak két vagy több anyag elegyén (*szubsztrát szelektivitás*), vagy egyetlen szubsztráton belül található különböző csoportok ill. oldalak átalakításával oly módon, hogy egyetlen szubsztrátból egynél többféle termék képződhet (*termék szelektivitás*).



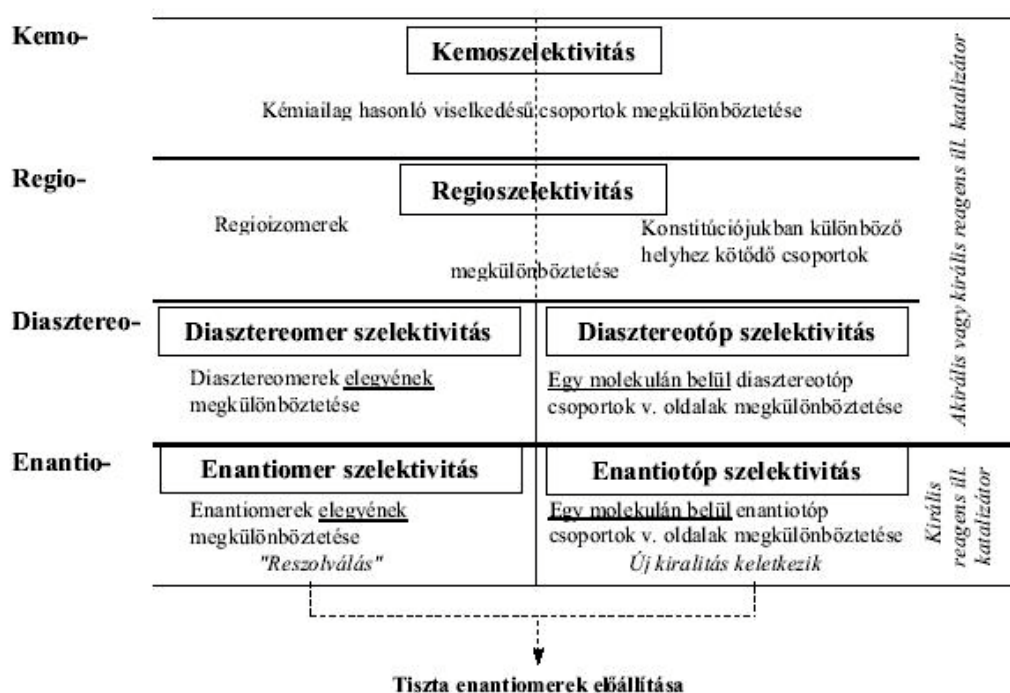
*Szubsztrát szelektivitás*



*Termék szelektivitás*

<sup>1</sup> E fogalmakat kissé eltérően értelmezik. Egyesek szerint [Prelog, V., *Pure Appl. Chem.*, **1964**, 9, 119.] "*termék sztereospecifikus*" a folyamat, ha a reakció során új aszimmetriacentrum képződik, míg "*szubsztrát sztereospecifitás*" esetében diasztereomerek ill. enantiomerek szelektív transzformációja játszódik le.

Ettől kissé eltérő értelmezés szerint [Nógrádi, M., *Stereoselective Synthesis*, VCH: Weinheim, 1986.] "*szubsztrát szelektív*" egy reagens, ha különböző szubsztrátokat azonos körülmények között eltérő sebességgel alakít át, míg "*termék szelektív*" egy reakció, amelyben egyetlen szubsztrátból többféle termék képződhet, és a képződött termékek aránya eltér statisztikai képződési arányuktól. Mi e fogalmakat az utóbbi értelemben használjuk.



3. ábra. A szelektív reakciók osztályozása

Látható, hogy míg a szelektív reakciók egy részét akirális reagensekkel vagy katalizátorokkal is elvégezhetjük (kemo-, regio-, diasztereomer ill. diasztereotóp szelektív folyamatok), addig az *enantiomer szelektivitás* (ez enantiomerek keverékének azok eltérő sebességgel történő átalakulásán alapuló elválasztása) illetve az *enantiotóp szelektivitás* (itt egyetlen, akirális molekula enantiotóp csoportjainak vagy oldalainak eltérő sebességgel történő reakciója révén új kiralitás képződik) megnyilvánulásához kiralís reagensre vagy katalizátorra van szükség.

Mivel az enzimek fehérjék – és a természetes aminosavakból felépülő (4. ábra) fehérjék természetüknél fogva kiralís szerkezetűek – így kiválóan használhatók az enantiomer és enantiotóp szelektív folyamatok elvégzésére is.

A fehérjék egy vagy több fehérjeláncból álló, természetes aminosavakból felépülő lineáris polimerek. Ezek az aminosavak – a glicin kivételével – mind kiralísak, amiből következően a fehérjék is kiralís felépítésűek. Az aminosavak oldalláncaiban jelen lévő csoportok (amino-, karboxil-, hidroxi-, tio-, stb.) a fehérjéket savas, bázikus, nukleofil vagy akár elektrofil katalízisre is képessé teszik. A szubsztrátok kötődhetnek kovalens, ionos, hidrogénhidas kötésekkel, elektrosztatikus és egyéb kölcsönhatások segítségével a polipeptid lánc(ok) egy meghatározott helyére, amit aktív centrumnak nevezünk. A szubsztrát és az aktív centrum egymást kiegészítő, komplementer topológiájúak.

## Primér szerkezet

(Aminosavak sorrendje)

MNKKWEKYYVKPLLESPERKKEFKTSSGIVVDRLYTPEDVEIDYENKL  
GYPGVYPFTRGVYPTMYRGRLWTRQYAGFGTAETNRRYVLLBQGGTG  
LSVAFDLPTQIGYDSHPMALGEVGVGAIDTIEDMEILFNGIPLGKVS  
TSMTINSTCAQILSMYVAVAEKQGVANLRGTQNDMLKEYIARTYIF  
PPEPSRLATDIIMFCAKEMPKWNSISISGYHMEAGATPVQEVAFITLAD  
GITYVEKVIERGMDVDSFAPRLSFFFAAGNNFLEETAKFRAARRLWARIM  
KERFNAKNPRSMMLRFHVQTAGCTLTAAQPPENNIVRVALQALAAVLGGCQ  
SLHTNSFDEALCLPTEKAVRIALRTQQIIAEEGVDVVDPLGGSYYIEW  
LTDRIEEAMKYIEKIDEMGMIKAIESGVVQREIQKSAYEKQKAIDEGE  
ITVVGVNKYQIEEEIQIELLRVDKAVVEKQIRRLQEFKRNDAKKVEEAL  
RLRKAEEKEDENLMPVVLDAVKARATLGEMTDALRDVFGFRAPEIF

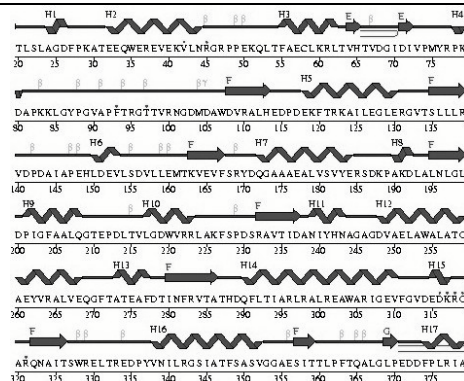
Genetikai kód  $\Leftrightarrow$   
Aminosav sorrend

Aminosavak:  
19 királis, 1 akirális

## Szekundér szerkezet

(Aminosavak viszonylagos láncbéli helyzete:

$\alpha$ -hélix,  $\beta$ -redő,  
rendezetlen hurok,  
stb.)



Szekvencia  $\Leftrightarrow$   
szekunder szerkezet  
összefüggések

Fehérjeszintézis  
 $\Rightarrow$  „Folding”

## Harmadlagos szerkezet

(Peptidlánc teljes  
térszerkezete)



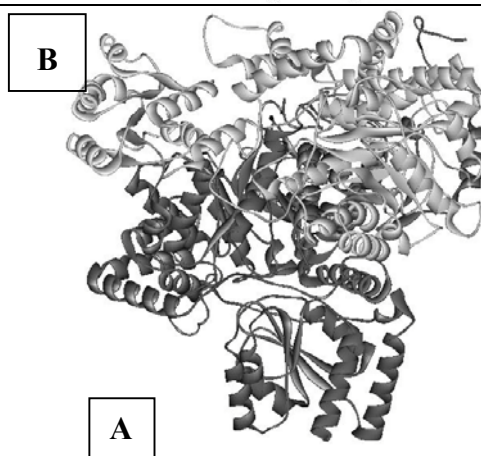
Fehérjeszintézis  
 $\Rightarrow$  „Folding”

Egyetlen peptidlánc  
– Natív konformáció  
– Denaturálódás  
– Aktív hely felépí-  
tése

## Negyedleges szerkezet

(Több peptidlánc  
együttesének  
tényleges térbeli  
szerkezete)

- Dimer (A, B lánc)
- trimer
- tetramer, stb



Asszociált  
peptidláncok  
– Natív konformáció  
– Denaturálódás  
– Aktív hely felépí-  
tése

4. ábra. Enzimek szerkezete

A ily módon az enzim aktív centrumához kötött szubsztrát átalakítását az aktív centrumban a megfelelő térbeli közelségben elhelyezkedő megfelelő funkciós csoportok végzik. Ezek a funkciós csoportok lehetnek a fehérjét alkotó aminosavak oldalláncaiban, de tartozhatnak a katalízist segítő, nem fehérjetermészetű kofaktorokhoz is. Az enzim egyik természetes funkciója tehát, hogy a szubsztrátot és a katalízist végző funkciós csoportokat megfelelő térbeli elrendeződésbe és közelségbe hozza. A fehérjének azonban nem csak ez a szerepe, hanem az aktív centrumot körülvevő polipeptid védő funkciót is ellát, így tehát mintegy „*biológiai védőcsoport*” szerepet betöltve a nem kívánt – pl. a vizes oldattal egyébként lejátszódó – mellékreakciókat kizárva ún. „*negatív katalízist*” [46] is kifejt.

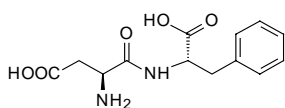
Az enzimek, hasonlóan más katalizátorokhoz, a reakciókat az aktiválási energia csökkentésével gyorsítják. Az enzimkatalizált reakciókban az aktiválási energia fő közvetlen forrása – ellentétben a kémiai reakciókkal, ahol az döntően a környezet termikus energiájából származik – az enzimfehérje konformációváltozása. Mivel az enzimek is katalizátorok, tehát a folyamatok termodinamikai egyensúlyát nem változtatják meg, makroszkópikus szinten a végső energia-forrás itt is a környezet termikus állapota, amit az enzim közvetít.

Az egyes enantiomerek eltérő terápiás hatásúak lehetnek [47], a köztük lévő különbség megnyilvánulhat felszívódásuk, metabolizmusuk vagy kiürülésük során is [48] (5. ábra.)

### Íz, aroma, illat

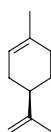
L,L-(–)-aszpartám

(édes/keserű)



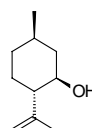
(R)-(+)-limonén

(narancs/citrom illat)



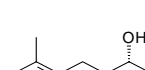
(1R,3R,4S)-(–)-mentol

(mentol íz/íztelen)



(R)-(+)-szulcatol

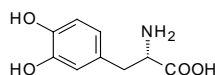
(feromon/hatástalan)



### Gyógyszer, hatóanyag

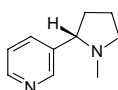
L-DOPA

(anti-Parkinson/mellék.)



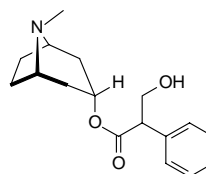
(S)-(–)-nikotin

(méreg/gyengébb)



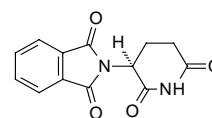
(–)-atropin

(hatásos/inaktív)



(S)-(–)-talidomid

(nyugtató/teratogén)



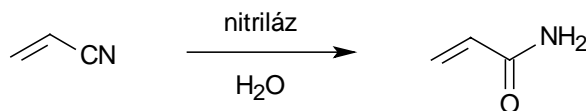
5. ábra. Eltérő enantiomerek eltérő biológiai hatásai [49, 50]

Fontos szempont, hogy a billiárd dollár nagyságrendű gyógyszer-piacon új termékként ma már csak tiszta enantiomer gyógyszer hatóanyag engedélyeztethető. Ennek megfelelően a királis intermedierek és hatóanyagok több tízmilliárd dolláros piaca jelenleg évi ~10 %-al növekszik. Kisebb késéssel, de hasonló a helyzet a növényvédőszer piacán is. Itt fontos környezetvédelmi szempont, hogy a nem hatásos enantiomer egyre inkább „*szennyező anyagnak*” minősül.

Érthető tehát, hogy az enantiomerek tiszta elkészítésére alkalmas módszerek fejlesztése egyre inkább központi kérdéssé kezd válni a gyógyszerek, növényvédőszer, sőt a finomkémiai, kozmetikai és háztartásvegyipari, élelmiszeripari termékek kutatása, fejlesztése és gyártása terén is.

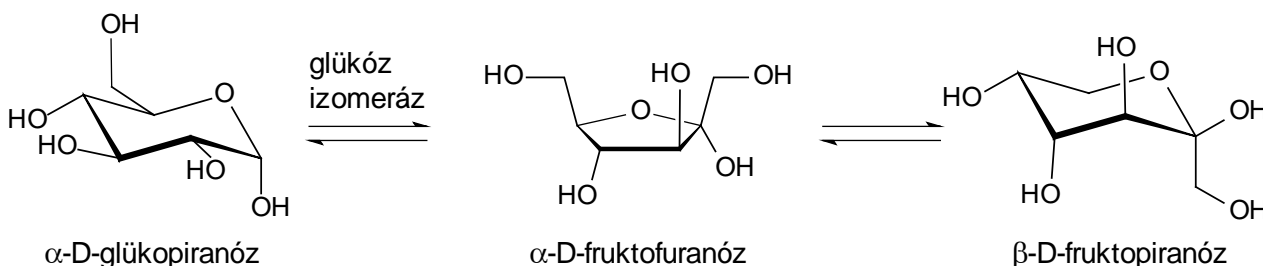
A biokatalízis, biotranszformáció e területeken történő felhasználhatóságára és az ipari alkalmazás nagyságrendjére szolgáljon néhány kiragadott példa.

Az akrilamid – amely nagy tömegben felhasznált polimeripari alapanyag, jelenlegi felhasználása kb. 200 000 t/év – előállítására a Nitto Co (Japán) nitriláz enzimmel, enyhe körülmények közt végzett hidrolízisen alapuló eljárást dolgozott ki [51, 52] (6. ábra). E technológia segítségével 1985-ben például ~ 6000 t akrilamidot gyártottak. A módszer előnye például a hagyományos réz-sókkal végzett katalízisen alapuló kémiai eljárásokkal szemben, hogy az enyhe enzimatisz hidrázás igen hatékony, így a 100 % konverzióknak köszönhetően nincs szükség a reagálatlan akrilnitril avagy a kémiai katalizátor visszanyerésére.



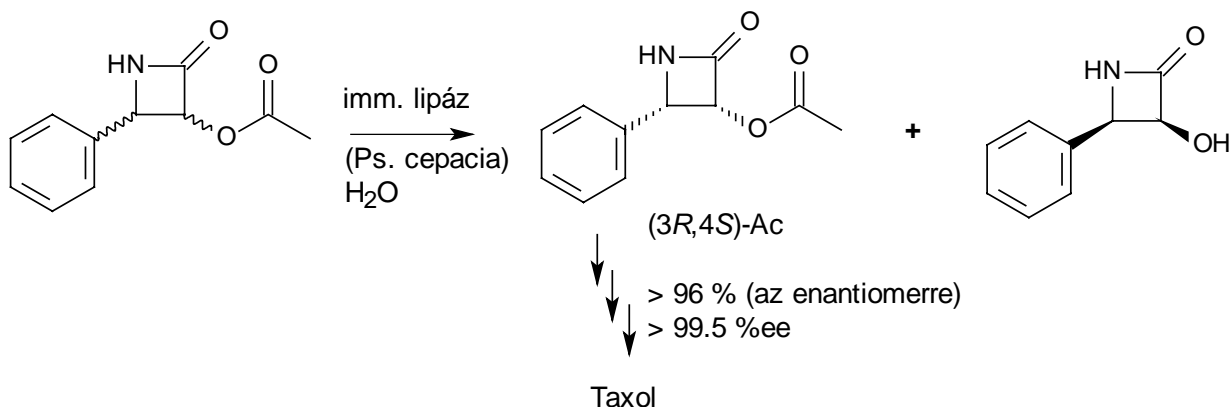
6. ábra. Enyhe, hatékony katalízis (akrilamid)

A legnagyobb volumenű, rögzített biokatalizátorral végrehajtott gyártásra példa a fruktóz tartalomban dúsított kukorica szirup előállítása [53] (7. ábra). A módszer alapjául az szolgál, hogy a fruktóz kb. másfélszer édesebb mint a glükóz, tehát annak fruktózzá alakítása megnövelt édességű terméket szolgáltat. A világszerte több helyen több 100'000 t/év mennyiségben előállított termék gazdaságos termelése kifinomult eljárásokat igényel. Jellemző adatként megemlíthető, hogy mára 18'000 kg termék állítható elő egyetlen kg rögzített biokatalizátor felhasználásával. A NovoNordisk (Dánia) Sweetzyme T készítményével töltött, folyamatos üzembem működő reaktorral 1997/98 folyamán 687 napos maximális élettartam-rekordot értek el.



7. ábra. Regioszelektív izomerizáció (inverz cukor)

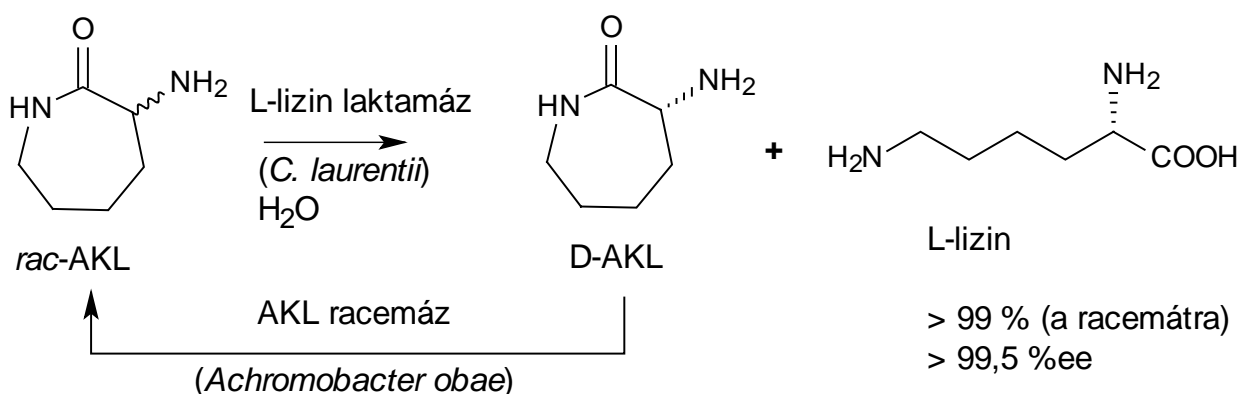
A biokatalízis segítségével megvalósított enantiomer szelektivitás ipari felhasználására példaként felhozható a *Pseudomonas cepacia* törzs által termelt, polipropilén gyöngyökre adszorbeált lipáz enzim alkalmazása egy – a taxol szintézisében felhasználható –  $\beta$ -laktám-származék magas enantiomer tisztaságú formában történő előállítására [54, 55] (8. ábra). A Bristol-Myers cég által 150 l-es reaktorban, 1,2 kg/sarzs-nagyságban, rögzített (tehát többször felhasználható) enzim segítségével végrehajtott folyamat során a visszamaradó acetát hűtés hatására kiválik, így könnyen kinyerhető.



8. ábra. Enantiomer szelektív hidrolízis (Taxol intermedier előállítása)

Az enantiomer szelektív folyamatok gazdaságossága nagymértékben megnövelhető, ha a racém elegyből az egyik enantiomer forma nem csupán kinyerhető, hanem a racemát teljes mennyisége a kívánt enantiomer formává alakítható.

Ilyen folyamatot dolgoztak ki a takarmányadalékként és táplálékkiegészítőként felhasznált L-lizin előállítására [56] (9. ábra). A polimeripari célokra nagy mennyiségben olcsón előállított racém  $\alpha$ -amino- $\epsilon$ -kaprolaktámot (*rac*-AKL) alapanyagként felhasználva a Toray Industries (Japán) 4000 t/év kapacitású tankreaktorokban egész sejtek felhasználásával állít(ott) elő L-lizint. Az enantiomer szelektív hidrolízist a *Cryptococcus laurentii* sejtekben található L-lizin laktamáz enzim, míg az *in situ* racemizációt az *Achromobacter obae* sejtekben meglévő  $\alpha$ -amino- $\epsilon$ -kaprolaktám racemáz enzim végzi. E két enzim felhasználásával a racém  $\alpha$ -amino- $\epsilon$ -kaprolaktám teljes mennyisége L-lizinné alakítható.

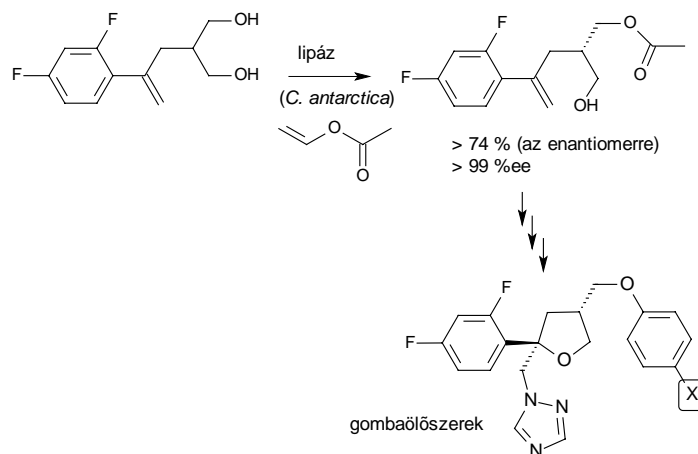


9. ábra. Enantiomer szelektív hidrolízis racemizációval (L-lizin előállítása)

Az enantiotóp szelektív folyamatok jellemzője, hogy itt kémiai viszonylag egyszerű módon nyerhető akirális (prokirális ill. mezo) vegyületeket alakítunk elvileg teljes mennyiségben a kívánt enantiomer formává.

Egy ilyen – enantiotóp csoportok megkülönböztetésén alapuló – folyamatot használtak fel a Schering-Plough (USA) cégnél egy optikailag aktív fungicid intermedier előállítására [1] (10. ábra). A diolból kevert tankreaktorban, oldószerként acetonitrilt, reagensként vinil acetátot

alkalmazva, a *Candida antarctica* lipáz enzime által katalizált reakció segítségével több kg-os léptékben állították elő a kívánt királis monoacetátot.



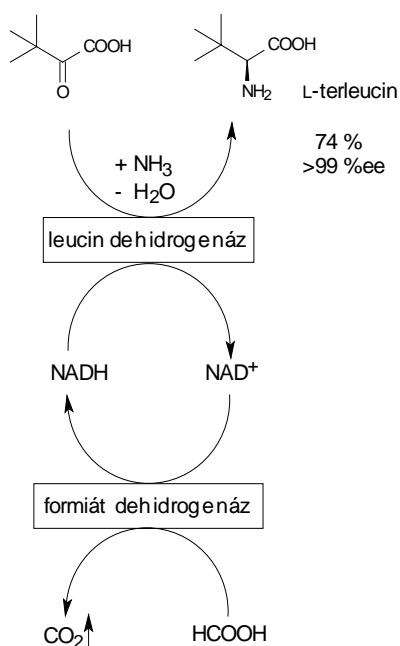
10. ábra. Enantiotóp szelektív acilezés (fungicid intermedier előállítása)

Az enantiotóp szelektivitás nem csupán enantiotóp csoportok, hanem enantiotóp oldalak megkülönböztetésén is alapulhat. Ilyen szelektivitással lejáró folyamatok jellemzően telítetlen kötések redukciója, illetve telítetlen kötésekre történő addíciók során valósulhatnak meg. Az ilyen reakciókat végző enzimek sok esetben külön hozzáadott kofaktorokat igényelhetnek a katalízis során. Ekkor komoly problémát jelenthet a kofaktorok folyamatos, hatékony regenerálása, mivel e nélkül az igen drága kofaktorokból sztöchiometrikus mennyiségre lenne szükség.

Az utolsó példa ilyen esetre mutat be ipari megoldást: a Degussa-Hüls AG (Németország) a rák- és HIV-ellenes szerek szintézisében intermedierként felhasználható L-terleucin tonnás léptékben történő előállítása során használt fel L-leucin dehidrogenáz/formiát dehidrogenáz enzimeket az enantiotóp szelektív redukatív aminálás/NADH regenerálás megvalósítására [57] (11. ábra).

Bár a folyamatban mindkét enzimet oldható formában használják fel, ám az enzimek egy ultraszűrési lépést követően visszaforgathatóak. A felhasznált enzím-rendszer segítségével több más, nem-természetes aminosav is előállítható.



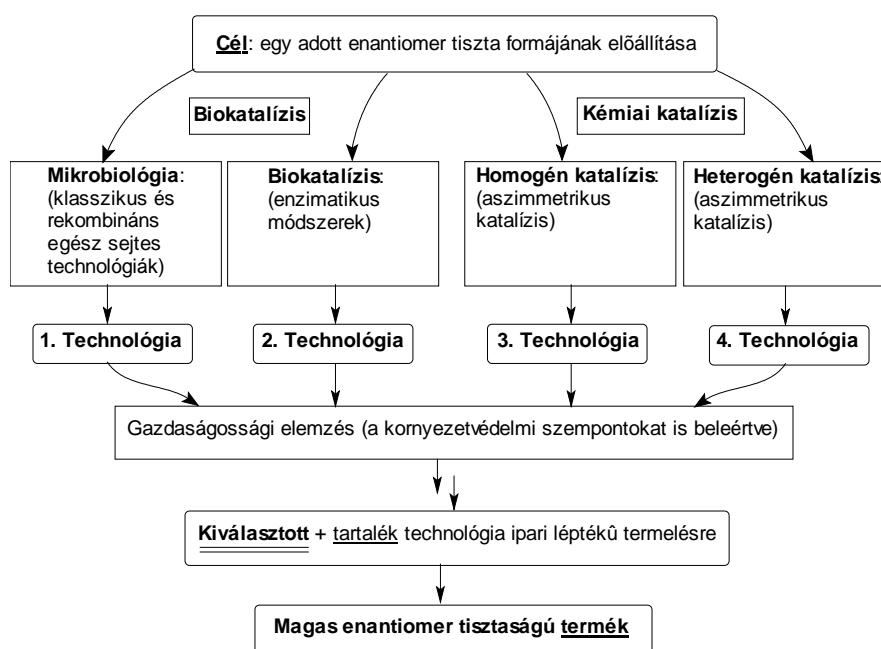


**11. ábra.** Keton enantiotóp szelektív reduktív aminálása a kofaktor enzimatikus regenerálásával (L-terleucin)

Az új szintetikus eljárások kifejlesztése során tehát a biokatalizátorokat ugyanúgy kell kezelni, mint bármelyik másik új reagenst vagy katalizátort. Ha egy folyamatnak létezik mind kémiai, mind biokatalitikus alternatívája, az egyik vagy másik módszer mellett szóló döntésnek szigorú költség-haszon számításokon kell alapulnia. A mai korszerű többlépéses szintetikus eljárások ilyen elvek alapján ötvözik az összes új, hatékony szintetikus módszereket, közöttük a biokatalízist. Ezt szemléltethetjük egy tőkeerős nemzetközi vállalat egy új tiszta enantiomer formában előállítani kívánt termék kifejlesztését célzó jellemző kutatási stratégiájának bemutatásával (12. ábra).

A nagy cégek általában rendelkeznek mind kémiai, mind biotechnológiai kutatási kapacitásokkal (ez utóbbi terület általában már a modern molekuláris genetikai eszközök felhasználását és saját törzsgyűjtemények kialakítását is magában foglalja). Egy új, királis termék kifejlesztése esetében jellemzően négy kutatási terület vizsgálja meg a problémát és dolgoz ki független technológiát: egész-sejtes biotranszformációs módszert, izolált enzimeket, heterogén illetve homogén királis katalízist felhasználó eljárásokat dolgoznak ki párhuzamosan.

E technológiák összehasonlítása és minden szempontra kiterjedő költség-haszon elemzése során választják ki a későbbi termelés alapjául szolgáló eljárást. Igen gyakran azonban az alternatív technológiá(ka)t is olyan szintre fejlesztik, hogy amennyiben a külső körülmények (pl. alapanyagárak, előmunka ráfordítás gazdaságossága, környezetvédelmi vagy biztonságtechnikai előírások) változnak, a „tartalék technológia” is bevethető legyen. Ezen stratégiai elemzések során ma már gyakori, hogy a kiválasztott vagy tartalék technológia biokatalitikus módszeren alapul.



**12. ábra.** Jellemző királis termék-fejlesztési stratégia egy tőkeerős nemzetközi vegyipari vállalatnál

### Köszönetnyilvánítás

Köszönet a Sapiientia Hungariae alapítványnak és a Babeş-Bolyai Egyetemnek az előadás megszervezéséért, támogatásáért és megjelentetéséért, valamint az OTKA alapítványnak (T-033112) a biokatalízis kutatásához nyújtott anyagi támogatásért.

### Könyvészet

- [1] LIESE, A–SEELBACH, K–WANDREY, C.: *Industrial Biotransformations*, Wiley-VCH: Weinheim – New York, 2000.
- [2] POPPE L.–NOVÁK L.: *Selective Biocatalysis – A Synthetic Approachs*, VCH: Weinheim – New York, 1992.
- [3] BULL, A. T.–BUNCH, A. W.–ROBINSON, G. K.: *Curr. Opin. Microbiol.*, 2, 246, 1999.
- [4] SHELDON, R.: *Chirotechnology*, (Chapter 4: Fermentation Processes);pp. 103-142, Marcel Dekker: New York, 1993.
- [5] GUTFREUND, H. (Ed.): *Enzymes: One Hundred Years*, FEBS Lett., 62 Suppl., 1976.
- [6] FISCHER, E.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 27, 2985. 1984.
- [7] FISCHER, E.: *Ber Dtsch. Chem. Ges.*, 27, 3189. 1984.
- [8] ZEMPLÉN G.: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*, Magyar Kémiai Társaság: Budapest, 1914.
- [9] MITCHEL, C. A.: *Vinegar: Its Manufacture and Examination*, Griffin: London, 1916.
- [10] PASTEUR, L.: *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 46, 615, 1858.
- [11] NEUBERG, C.–HIRSCH, J.: *Biochem. Z.*, 115, 282, 1921.

- 12] HILDEBRANDT, G.–KLAVEHN, W. (KNOLL AG): *Ger. Pat.* DE 548'459, 1930.
- 13] HILL, A. C.: *J. Chem. Soc.*, 73, 634, 1987.
- 14] POTTEVIN, H.: *Ann. Inst. Pasteur*, 20, 901, 1906.
- 15] MICHAELIS, L.–MENTEN, M. L. : *Biochem. Z.*, 49, 333, 1913.
- 16] SUMNER, J. B.: *J. Biol. Chem.*, 69, 435, 1926.
- 17] WATSON, J. D.–CRICK, F. H. C.: *Nature*, 171, 737, 1953.
- 18] TAYLOR, J. H. (Ed.): *Selected Papers on Molecular Genetics*, Academic Press: New York, 1965.
- 19] PHILLIPS, D. C.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 57, 484, 1967.
- 20] GUTTE, B.–MERRIFIELD, R. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 501, 1969.
- 21] TREVAN, M. D.: *Immobilized Enzymes. An Introduction and Applications in Biotechnology*, p. 71, Wiley: New York, 1980.
- 22] ENSLEY, D. B.–RATZKIN, J. B.–OSSLUND, D.T.–SIMON, J. M.: *Science*, 222, 167, 1983.
- 23] KLIBANOV, A. M.: *Chemtech*, 16, 354, 1986.
- 24] MILTON, R. C.–MILTON, S. C. F.–KENT, S. B. H.: *Science*, 256, 1445, 1992.
- 25] PETSKE, G. A.: *Science*, 256, 1403, 1992.
- 26] ABOUL-ENEIN, H. Y.–WAINER, I. W.: *The Impact of stereochemistry on drug development and use*; John Wiley: New York, 1997.
- 27] AGER, D. J.: *Handbook of chiral chemicals*; Marcel Dekker: New York, 1999.
- 28] COLLINS, A. N.–SHELDRAKE, G. N.–CROSBY, J.: *Chirality in industry*; Wiley: Chichester; New York, 1992.
- 29] ADAMS, M. W. W.–KELLY, R. M.: *Biocatalysis at extreme temperatures: enzyme systems near and above 100 °C*, American Chemical Society: Washington, DC, 1992.
- 30] ADAMS, M. W.–PERLER, F. B.–KELLY, R. M.: *Biotechnology (N Y)*, 13, 662, 1995.
- 31] HOUGH, D. W.–DANSON, M. J.: *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 3, 39, 1999.
- 32] MICHELS, P. C.–KHMELNITSKY, Y. L.–DORDICK, J. S.–CLARK, D. S.: *Trends. Biotechnol.*, 16, 210, 1998.
- 33] ALTREUTER, D. H.–CLARK, D. S.: *Curr. Opin. Biotechnol.*, 10, 130, 1999.
- 34] ARNOLD, F. H.–MORRE, J. C.: *Optimizing industrial enzymes by directed evolution*, in *New Enzymes for Organic Synthesis*; (Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., Vol 58), pp. 2-14, Springer: Berlin, 1997.
- 35] HAEFFNER, F.–NORIN, T.–HULT, K.: *Biophys. J.*, 74, 1251, 1998.
- 36] MARRS, B.–DELAGRAVE, S.–MURPHY, D.: *Curr. Opin. Microbiol.*, 2, 241, 1999.
- 37] BLANCH, H. W.–CLARK, D. S.: *Applied biocatalysis*; M. Dekker: New York, 1991.

- 38] CABRAL, J. M. S.: *Applied biocatalysis*; Harwood Academic Publishers: Chur; New York, 1994.
- 39] ROBERTS, S. M.: *Introduction to biocatalysis using enzymes and micro-organisms*; Cambridge University Press: Cambridge; New York, 1995.
- 40] FLICKINGER, M. C.–DREW, S. W.: *The encyclopedia of bioprocess technology : fermentation, biocatalysis, and bioseparation*; John Wiley: New York, 1999.
- 41] FESSNER, W. D. (Ed.): *Biocatalysis: from discovery to application*; Springer: Berlin, 1999.
- 42] ROBERTS, S. M. (Ed.): *Biocatalysts for fine chemical synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1999.
- 43] DORDICK, J. S.–KHMELNITSKY, Y. L.–SERGEEVA, M. V.: *Curr. Opin. Microbiol.*, 1, 311, 1998.
- 44] KELLY, R. M.–WALDMANN, H.: *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 3, 9, 1999.
- 45] HODGSON, J.: *Biotechnology (N Y)*, 12, 789, 1994.
- 46] RÉTEY, J.: *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 29, 355, 1990.
- 47] COUTTS, R. T.–BAKER, G. B.: *Chirality* 1, 99, 1989.
- 48] BURGER, A.: *In The Basis of Medicinal Chemistry*, Part I; Wolff, M. E., Ed.; Wiley: New York, p. 1, 1980.
- 49] SHELDON, R.: *Chirotechnology (Chapter 2: Chirality and Biological Activity)* pp. 39-72, Marcel Dekker: New York, 1993.
- 50] ELIEL, E. L.–WILEN, S. H.–MANDER, L. N.: *Stereochemistry of Organic Compounds (Chapter 6.4.q: Properties of Racemates and of Their Enantiomer Components – Biological properties)*, pp. 201-208; Wiley: New York, 1994.
- 51] YAMADA, H.–TANI, Y.: Nitto Chemical Industry Co., US Patent 4'637'982, 1987.
- 52] YAMADA, H.–KOBAYASHI, M.: *Biosci. Biotech. Biochem.* 1996, 60, 1391.
- 53] ANTRIM, R. L.–COLILLA, W.–SCHNYDER, B. J.: Glucose isomerase production of high fructose corn syrups, in *Appl. Biochem. Bioeng. Vol 2, Enzyme Technology* (Wingard, L. B.; Katchalski-Katzir, E.; Goldstein, L. Eds.), pp. 97-207, Academic Press: New York, 1979.
- 54] HOLTON, R. A.: (Florida State University) US Patent 5'175'315, 1992.
- 55] PATEL, R. N.–BANERJEE, A.–KO, R. Y.–HOWELL, J. M.–LI, W. S.–Comezoglu, F. T.: *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 20, 23, 1994.
- 56] CROSBY, J.: *Tetrahedron*, 47, 4789, 1991.
- 57] KRAGL, U.–VASIC-RACKI, D.–WANDREY, C.: *Bioprocess Engineering*, 14, 291, 1996.

## **Az analitikai kémia rövid története a legrégibb időktől a XIX. század elejéig**

Dr. Muzsnay Csaba, egyetemi tanár  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,  
Analitikai Tanszék

Az analitikai kémia az általános vegyészetnek a legrégibb és egyik legfontosabb ága. A korszerű kémia az analitikai kémia segítségével alakult ki és a freseniusi megállapítással összhangban a vegyészet fejlődése közvetlen kapcsolatban van az elemzési módszerek tökéletesedésével oly módon, hogy ezen utóbbiak mindig az előfutár szerepét töltötték be [1-4].

Ebben az előadásban az analitikai kémia múltbeli állapotáról, néhány régebbi rendkívüli eredményéről szeretnék beszélni, anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznék és emellett közösen, a lehetőségekhez mérten, a nyelvi vonatkozásokra is figyeljünk.

### **1. Általánosságok az analitikai kémiáról**

Az ember alkotta mesterséges és a rendelkezésünkre álló természeti környezet tárgyai nagyon sokféle anyagból, vegyi alkotóból, spéciesből tevődnek össze. Ahhoz, hogy az ember felismerje, értékelje, alkalmazza ezeket az anyagokat, vegyületeket, vegyület-keverékeket, a legkülönbözőbb jellemzési és elemzési módszerek kidolgozására volt szüksége. Ma már a közönséges fizikai jellemzők, mint pld. a méret, alak, szín, szag vagy keménység nem nyújtanak elegendő felvilágosítást az anyag sajátságaira vonatkozóan. Már a múltban is igény fejeződött ki a vegyi sajátságoknak a megismerésére és a vegyi összetétel megállapítására, mely szükséges az anyagok megfelelő jellemzéséhez. Mindez elemzés révén, a vegyi átalakulások alkalmazásával, véghezvitelével, az analitikai kémiai ismeretek felhasználásával végezhető el.

Az analitikai kémia tárgyát sokféleképpen igyekeztek megfogalmazni. Így a kémiának azon eljárások leírását tartalmazó ágát, amely az anyagok felismerését, azonosítását és összetételének megállapítását teszi lehetővé vegyi elemzésnek (kémiai analízisnek) nevezzük (analiză chimică). Az analitikai kémia az elemzések elméleti, míg a kémiai analízis azok gyakorlati vonatkozásaival foglalkozik. Következésképpen, az analitikai kémia a vegyi elemzések tudománya. Az analitikai kémián a többösszetevőjű (többkomponensű) anyagok elválasztását, kimutatását, azonosítását és meghatározását is értik.

Az Európai Vegyészek Analitikai Kémiai Szakosztálya (DAC of the FECS) a következő új meghatározását adta ennek az ágazatnak [5]: az analitikai kémia az a szaktudomány amely módszereket, készülékeket valamint elképzeléseket fejleszt ki és alkalmaz azért, hogy tájékozódjon az anyag összetételéről és természetéről térben és időben.

Könnyen belátható, hogy az analitikai kémia hatása a jelenkor társadalmára jelentős, de a múltbeliekére is nagy mértékű volt.

Az analitikai kémia fejlődését és mindenkori feladatait a társadalom mind szerteágazóbb igényei határozták meg. Ma már az egyre bonyolultabb minőségellenőrző eljárásoknak a szerepe nő.

Az analitikai kémiának és a vegyi elemzésnek óriási szerepe van a tudományok alakulásában, tökéletesedésében is. Tárgyának és szerepének köszönhetően a vegyészetnek és az analitikai kémiának az idők során sajátos fejlődése volt. Jóval azelőtt, hogy a tudományos kutatás tisztázta volna a vegyi átalakulások lényegét és megfogalmazott volna törvényszerűségeket, létrejött a vegyészeti gyakorlat és a vegyi elemzés kezdetei, a továbbiakban mind tökéletesedő formája. Ennek a helyzetnek a figyelembevételével az analitikai kémia története két nagy fejezetre osztható.

I. A kezdetleges vegyi elemzések kora, melyre mai szemmel az jellemző, hogy az alacsony szintű kísérleti alapok kialakítása nagy erőfeszítések révén, de a helyes elméleti ismeretek hiányában történt. Erre az időszakra a sötét ismeretlenben való tapogatózás, próbálkozás és bukdácsolás nyomja rá a bélyegét.

II. A korszerű, többé-kevésbé helyes elméleti ismeretek által alátámasztott, analitikai kémia kialakulásának és fejlődésének a kora. A kétrészesre tervezett előadás is ezt a felosztást követi. A jelenlegi első előadás az I. résszel foglalkozik míg a második félévben sorakerülő második, a korszerű analitikai kémia történetéből nyújt majd ízelítőt. Megjegyzendő, hogy nehéz éles határvonalat húzni a két rész között. A korszerű analitikai kémia alapjainak lerakása már az I. szakasz utolsó másfél évszázadában kezdetét veszi és megtorpanásokkal robban be a XIX. századba. Sőt új elméletek – de legtöbbször megalapozatlanok – is születnek bizonyos időszakokban. Példaként hozható fel a görög elmélkedők (filozófusok, nem vegyészek) tevékenységéhez kapcsolódóan, a Kr.e. 500-tól Kr.u. 200-ig terjedő, a „görög csodával” megjelölt korszak.

## **2. A tudomány és a civilizáció kezdetei**

A tudomány kezdetei már az emberiség legősibb korában is jelentkeznek. A tudományos kutatás fejlődésének átlagos üteme a történelem során állandóan növekszik. Mind kevesebb idő (év) szükséges ahhoz, hogy ugyanannyit fedezzenek fel mint az egész megelőző időszakban, tehát, ismereteink megkétszereződése mind gyorsabb. Ma ez 4-6 év körül van, a 70-es években 13 évet jelentett. A történelem során különböző időszakokkal lehet találkozni, az elemzések történetében is előfordulnak viszonylag gyorsabb, valamint nagyon lassú fejlődést mutató szakaszok.

## **3. Az első két mérföldkő**

Az emberi civilizáció úgy kezd fejlődni, az ősember felemelkedése azzal indul meg, hogy az egyén a táplálkozásra és túlélésre felhasználható a természetben készen található, összegyűjtött, élelelmként elfogyasztható növényi és állati eredetű termékek mellett, egyes anyagokat megkísérel életkörülményeinek javítására is fordítani [6] anélkül hogy átalakítaná, például a követ, csontot, különleges ásványokat, bőrt, fát és más növényi részeket. Ezek során az

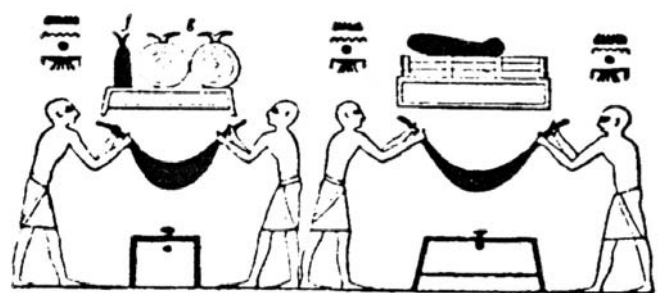
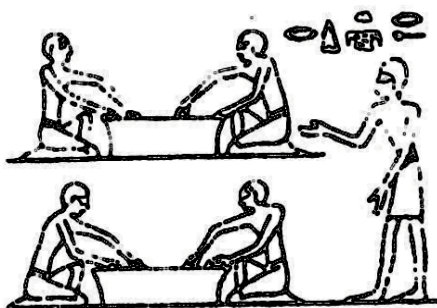
ősember már az elemzési ismeretek, műveletek halvány csírait is elsajátítja, azokkal kerül kapcsolatba, anyagismeretre tesz szert.

Óriási lépést jelentett előre az, amikor ősünk változtatni akar és tud a kezébe kerülő anyagokon, tárgyakon: vizet gyűjt, vízben áztat, vízben mos csillogó kristályokat, aranyat mos (1. ábrát), ásványt például cinkásványt mos (1. ábrát) és feldolgoz (de csak később), vizet párologtat, szárít, későbbi fogyasztásra szánt gyümölcsöt aszal, tudatosan raktároz, erjeszt, présel (1. ábrát), fát, csontot farag, követ pattint, természetfémeket kalapál, alakít, formál, szerszámokat készít, vadászati, harci eszközöket készít és így tovább. Ezek során az ősember már egyes elemzési műveleteket gyakorol, vegyi ismeretek halvány csíráival kerül kapcsolatba és azokat el is sajátítja. Az adott műveletre vonatkozó eljárás mód, illetve tudásanyag még nem „menthető” hosszú távra, csak átadódik egyik egyéntől a másikig oly módon, hogy az ősközösség folyamatosan használja, addig amíg valamilyen tragikus fordulat be nem következik. Ha időközben az eljárás nem adódott át valamilyen módon egy másik ősemberi közösség(ek)nek akkor, minden kezdődhet előről, újra fel kell fedezni a módszert. A bemutatott képek (1. és 2. ábra) egy olyan fejlettebb állapotot szemléltetnek, amelynél már lehetőség adódott az ismeretek tartós és viszonylag biztos mentésére, rajz vagy leírás formájában, amelynek esetleges tönkremenetele az előzőnél sokkal nagyobb kiesés bekövetkezését feltételezi.



PRÉSELÉS – RELIEF, SZAKKARA, I. E. 2500

1. ábra. Préselés Egyiptomban



2. ábra. Aranymosás Egyiptomban (két féle bemutatás) Kr. e. 2500 évvel

Az emberiség, de az ember egyénileg is a tudást ősidők óta igen nagy kincsnek tartotta, sőt isteni eredetet tulajdonított neki. Számos mítosz szerint az istenek mindenütt féltékenyen őrizték ezt a kincset s emiatt sok bonyodalom állt elő, sőt lázadások is kitörték. A tudomány kezdetei általánosítással, fogalom alkotással és az absztrakció megjelenésével majd az ezt követő

rendezéssel és rendszerezéssel is fémjelezhetők. A beszéd már általános fogalmak kialakítását tételezi fel és lehetővé teszi a csoportos tevékenységek lebonyolítását, a csoport tagjai közötti kapcsolattartást, véleménycserét és ismeretátadást. A munkafolyamatok megszervezése, például zsákmány szétosztása, a csoportos halászat vagy vadászat lebonyolítása a dolgok csoportosítására, rendszerezésére mutat. Az ősember rajzainak elkészítése megfelelő tudományos szint kialakulását és meglétét is jelenti.

#### **4. A tűz és a kohászat**

A harmadik mérföldkívet az emberiség fejlődésében és egyben az elemzések és a vegyészet kialakulásában a tűz felfedezése és használatba vétele képezte. Az egyik legkiemelkedőbb mérföldkő, amely az elemzések és anyagvizsgálatok új fajtáit állította csatasorba. Ezen rendkívüli felfedezéshez kapcsolódóan három élesen elkülöníthető szakasról lehet beszélni:

- a tűz észlelése, keletkezésének és lefolyásának megismerése;
- a természetben kialakuló tűz megőrzésének, táplálásának, fenntartásának, előnyeinek és felhasználhatóságának felfedezése;

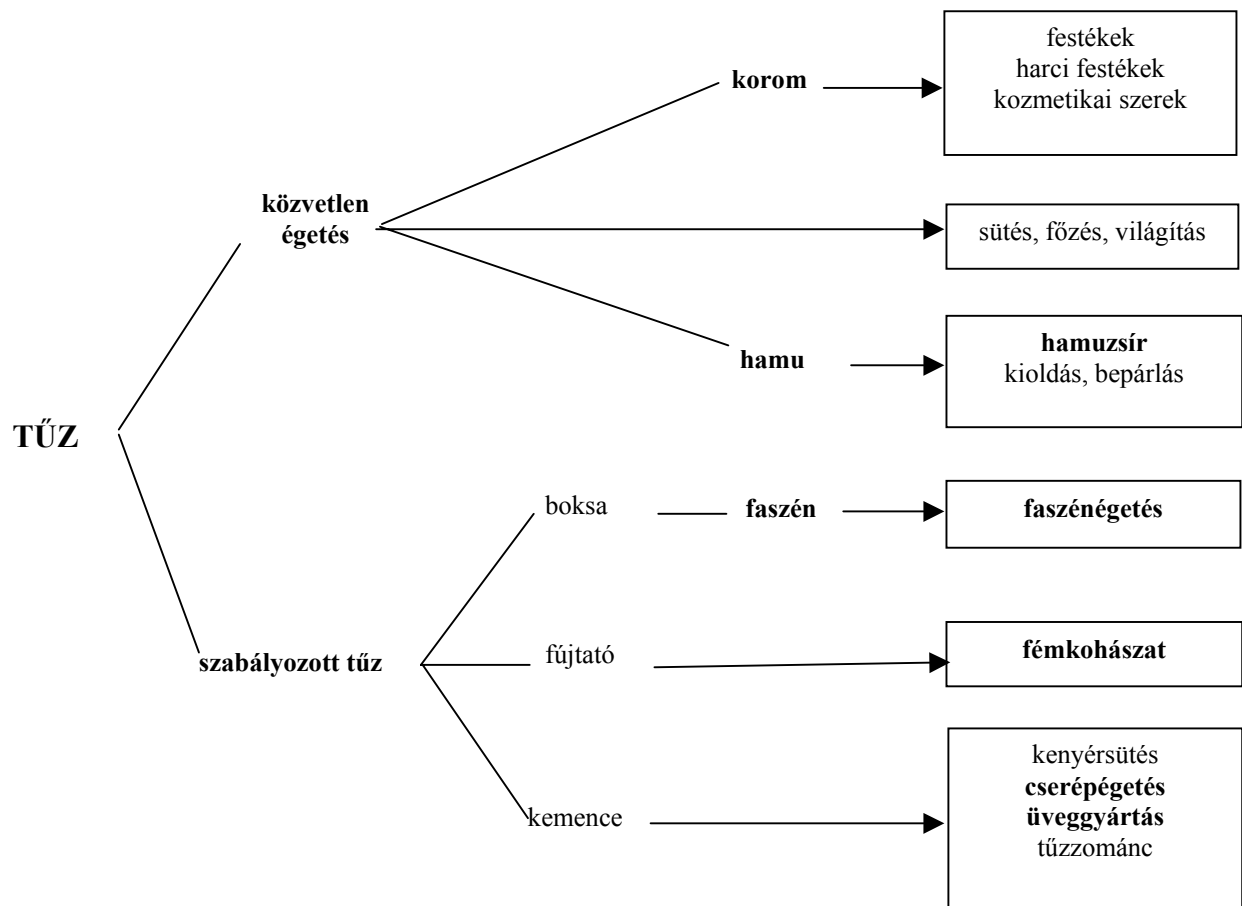
A mesterséges tűzgyújtás volt a legnagyobb lépés e téren, amire már több mint ötvenezer éve rájött a Neandervölgyi ősember. Az elvileg többféle tűzgyújtási módszer közül bármelyik, így például a dörzsöléssel fejlesztett hő segítségével történő tűzgyújtás is rendkívüli anyagismeretet és ügyességet igényel. Belátható az is, hogy a tűz alkalmazásával az ember anyagismerete rendkívüli mértékben kiszélesedett és elmélyült.

A tűzjelenségekben kialakuló égés volt az egyike azon első vegyi folyamatoknak (egyesek szerint éppen a legelső), amelyeket réges-régi ősünk tudatosan előidézett. Jóllehet e jelenség ősidők negyed millió év óta ismeretes, az égésnek helyes, tudományos magyarázatára csak két-háromszáz éve kerülhetett sor. Az égési folyamatok felhasználásának és rendkívüli elterjedésének lehetünk tanúi a továbbiakban, s ezzel összhangban az anyag-megismerés és átalakítás további története íródik.

A tűz szolgáltatta magasabb hőmérséklet a fejlődés újabb lépcsőfokait alakította ki. Sok közülük külön-külön is mérföldkőként szerepelhetne de, hogy melyiket lehet feltétlenül annak tekinteni még további, alapos vizsgálat tárgyat képezheti. A sütés, főzés, ásványok szénrel való redukciója – a kohászati technikák kialakítása, új fémek nyerése –, kőzetek magas hőmérsékleten vezetett hőkezelése, illetve, agyag-, téglá- és cserép-égetés, üveggyártás, fegyvergyártás (vadászati és hatalmi célokra) csak néhány nagyon jelentős műveletet képvisel. Segítségünkre szolgálnak a Balázs Loránt-féle összeállítások [7], amelyből néhánynak bemutatására a továbbiakban kerül sor.

Az első vázlatos táblázatban, a kialakuló új technikai eljárások alkalmazásának eredményeként, követhető a tűz felfedezésének a hatása az anyagismeret bővülésére.





**1. táblázat.** *A tüzelési technikák új anyagai és eljárásai*

A tűz felfedezését követő időszakban még csak viszonylag alacsony hőmérséklet elérésére adódott lehetőség és a főzés, sütés, bepárlás, kifőzés alkalmazására kerülhetett sor. A Nap melegének a felhasználása továbbra is előnyös. A 2. táblázat a korai idők néhány alacsony hőmérsékletű módszerét mutatja be.

**2. táblázat.** *Alacsony hőmérsékletű eljárások*

<i>Alapanyagok</i>	<i>Eljárások</i>	<i>Termékek</i>	<i>Felhasználások</i>
méz gyanták	közvetlen felhasználás		édesítés ragasztás illatszer, füstölőszer
gyümölcsök árpa egyéb gabonafélék olajos magvak	fermentáció  őrlés (porítás) sajtolás	borok sör liszt olajok	szeszes italok ecet kása és kenyér főzés, gyógyászat, festékek
illóolaj-tartalmú növények	kioldás, kifőzés (kivonás)	illatszerek gyógyanyagok	kozmetikumok, illatszerkészítés
különféle hatóanyagokat tartalmazó növényi anyagok		színezékek: indigó, alizarin, henna	gyógyászat textilfestés
állati eredetű anyagok tölgy- és csergubacs		bíbor csersav	cserzés, tinták
sók	kioldás, bepárlás	kősó	sózás, pácfestés, bőrkihészítés
sós vizek, ásványvizek	kristályosítás	timsó, szóda	üveggyártás

A nagyon nehéz természeti körülmények között élő ember elemző képességének tökéletesedése kihat alapvető szükségleteinek bővülésére, anyagismeretének kiszélesedésére, új eljárások, módszerek és létesítmények kialakítására (vö. 3. táblázatot).

3. táblázat. Az alapvető szükségletek kielégítéséhez kapcsolódó anyagok és eljárások

Alapvető szükségletek	Eljárás Módszer Létesítmény	Felhasználás	Anyagismeret
élelmezés	gyűjtögetés  növénytermesztés és -feldolgozás  a növények tárolása  sütés, főzés ételkészítés	közvetlen felhasználás, élelmiszerek gyógyszerek, orvoslás   kosárfonás  fermentáció fazekasság	méz, gyümölcsök, növények mérgező és gyógyító hatású anyagok megkülönböztetése  gabonafélék olajok kenyér, sör, bor, ecet  agyag  kőszó, fűszerek
védekezés, támadás	vadászat, halászat „háborúk”  állattenyésztés és -feldolgozás tartósítás	eszközök, fegyverek „harci festés” kozmetikumok  szárítás, füstölés, sózás, pácolás	kő, fa, csont, majd fém korom, színes földfestékek illóolajok  zsírok, húsok, bőr kőszó, fűszernövények
ruházkodás	szövés, fonás  bőrfeldolgozás	kötél, fonal, szövet készítése „minták”, festés	len, kender, növényi rostok  festőnövények cserzőanyagok, bőrfestékek
menedék, „lakás”	barlanglakás, sátor  épületkészítés	építkezés  fából, kőből, téglaiból  malterrel szigeteléssel	bőr és vászon fa, kő agyag, vályogtégla, égetett tégla mész, homok szurok, bitumen, kátrány

A tűzgyújtást felfedező ember előtt megnyílt az út a magas hőmérsékletű eljárások kidolgozására és egy sor új termék megismerésére, felhasználására, mint ahogy ez a 4. táblázatból kitűnik.

## 4. táblázat. Magashőmérsékletű technikák

Alapanyagok	Eljárások	Termékek	Felhasználások
fa	égetés	fahamu	„hamuzsír” (lúgkészítés) magas hőmérsékletű technikák
	faszénégetés	faszén	
agyag	cserépegítés	mázatlan és mázas cserép	használati tárgyak
mészke	téglaégetés	égetett tégl	építkezés malter
homok	mészégetés	égetett mész	
szóda	üveggyártás	színes és színtelen üveg	használati tárgyak
fémek		üvegromlás	
természetes gipsz	gipszégetés	gipsz	építkezés
		esztrichgipsz	
természetes cementföld	cementégetés	cement	szigetelés
bitumenpala	kiolvasztás	bitumen	
színes fémek	keverés, kiégetés	földfestékek	festés
		arany, ezüst	ékszerek
fémek	fémkohászat,	higany	amalgámok
	fémolvasztás	réz, ón, ólom (vas)	használati tárgyak
		fémötvözetek	szerszámok, fegyverek

A fémolvasztás és fémelőállítás, a kohászati módszerek kidolgozása csupán a tűz felhasználásával történhetett. Az átmeneti kőkor és újkőkor embere kilenc-tízezer évvel ezelőtt már megismerte a fémeket, anélkül hogy általános felhasználásukra gondolhatott volna. Csak évezredek múltán, a réz-, bronz- vas-korban és a további korokban, egészen napjainkig váltak mind nélkülözhetetlenebbé a legkülönbözőbb ötvözetek. Az ókorban vagy az azelőtti időkben talált illetve előállított tiszta fémek kis számban voltak, mindössze hetet vagy nyolcat ismertek. Ezek a jelenleg elfogadott felfedezési és felhasználási sorrendjük szerint a következők: Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Fe, Hg, Sb. A felsorolt fémek tulajdonképpen az első, ismeretlen, de kiváló megfigyelő képességgel bíró személyek által felfedezett elemeket is képviselik. Réges-régtől ismertek két nemfém elem is: a szént (szén) és a kén [8]. Az ókorban és az ókorban tehát 9-10 elemet ismertek, anélkül, hogy meg tudták volna őket különböztetni összetettség szempontjából a többi számukra nagyon fontos vegyülettől (például a víztől). A rendkívül változatos körülmények között nyert sokféle ötvözet nagyrészt, megfelelő ismeretek hiányában, más-más fémnek tekintették. A következő táblázat két részben mutatja be (5a és 5b táblázat) a Berzelius koráig felfedezett 49 elem néhány adatát.

**5a. táblázat.** *Az első 11 felfedezett elem*

<i>Felfedezés idő-pontja (éve)</i>	<i>Kémiai elem</i>	<i>Atomszám és szimbólum</i>	<i>Felfedező</i>	<i>Megjegyzés</i>
ókor	arany	79 Au	ismeretlen	
ókor	ezüst	47 Ag	ismeretlen	
ókor	réz	29 Cu	ismeretlen	
ókor	ón	50 Sn	ismeretlen	
ókor	ólom	82 Pb	ismeretlen	
ókor	higany	80 Hg	ismeretlen	
ókor	vas	26 Fe	ismeretlen	
ókor	kén	16 S	ismeretlen	
ókor	szén	6 C	ismeretlen	
1200-1250	arzén	33 As	Albertus Magnus	
1400-1450	antimon	51 Sb	B. Valentinus (W. Tölde)	

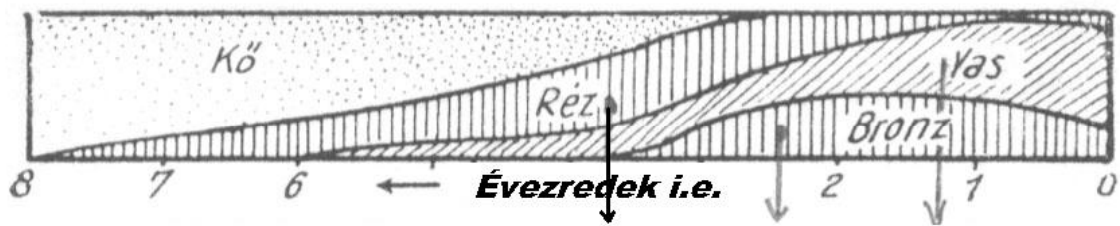
**5b. táblázat.** *A 12-49. elem – felfedezésük sorrendjében*

<i>Felfedezés idő-pontja (éve)</i>	<i>Kémiai elem</i>	<i>Atomszám és szimbólum</i>	<i>Felfedező</i>	<i>Megjegyzés</i>
1500-1520	cink	80 Zn	Paracelsius	
1740			A.S. Marggraff	
1600-1669	foszfor	15 P	H. Brand	
1735	kobalt	27 Co	G. Brandt	
1740	bizmut	83 Bi	I.H. Polt	1737, Hellot
1753			N. Geoffroy	
1741	platina	78 Pt	Ch. Wood	
1750			R. Watson	
1751	nikkel	7 Ni	A.F. Cronstedt	
1766	hidrogén	1 H	H. Cavendish	1661. R. Boyle
1772	nitrogén	7 N	D. Rutherford	
1777			C.W. Scheele	
1774	oxigén	8 O	J. Priestley	1771, C.W. Scheele
1774	klór	17 Cl	C.W. Scheele	
1774	mangán	25 Mn	J.G. Gahn	
1782	molibdén	42 Mo	P.J. Hjelm	
1782	tellúr	52 Te	F.J. Müller vReichenstein	
1783	volfrám	74 W	J.J. Berzelius és F. d'Elhuyar	
1789	urán	92 U	M. H. Klaproth	(Oxid)
1841			E.M. Peligot	
1791	stroncium	38 Sr	A. Crawford	(Oxid)
1791	titán	22 Ti	W. Gregor	(Oxid)
1808			H. Davy	
1825			J.J. Berzelius	
1794	ittrium	39 Y	J. Gadolin	
1843			C. G. Mosander	
1797	berillium	4 Be	L. N. Vauquelin	
1828			F. Wöhler	
1828			De Bussy	
1797	króm	24 Cr	L. N. Vauquelin	1857 Deville
1800-1801	nióbium	41 Nb	C. Hatchett	
1844			H. Rose	
1864			C. W. Blomstrand	
1802	tantál	73 Ta	A. G. Ekeberg	

<i>Felfedezés idő- pontja (éve)</i>	<i>Kémiai elem</i>	<i>Atomszám és szimbólum</i>	<i>Felfedező</i>	<i>Megjegyzés</i>
1803	cérium	58 Ce	M. H. Klaproth	(Oxid)
1803			S. Hisinger és J. J. Berzelius	
1826	palládium	46 Pd	C. G. Mosander	
1803			W. H. Wollaston	
1803			W. H. Wollaston	
1804			S. Tennant	
1804			S. Tennant	
1807	kálium	19 K	H. Davy	
1807	nátrium	11 Na	H. Davy	
1808	bárium	56 Ba	H. Davy	
1808	kalcium	20 Ca	H. Davy	
1808	magnézium	12 Mg	J.J. Berzelius és D. Pontin	
1808			H. Davy	
1830			A. Bussy	
1808	bór	5 B	J. L. Gay-Lussac és Thénard	1774, J. Gahn (izolál)
1808	jód	53 I	H. Davy	
1811			B. Courtois	
1917			F. Stromeyer	
1927			J. W. Marden és N. N. Rich	
1817	litium	3 Li	J. A. Arfvedson	
1818			H. Davy	
1817	szelén	54 Se	J.J. Berzelius	

A korai időkben, elsősorban a természetben elemi állapotban is megtalálható aranyat, ezüstöt, rezet és a meteorit eredetű vasat ismerhették meg. Az aranyhoz a homok, illetve kőzet őrlemény vízzel való mosásával is hozzájuthattak. Később, az amalgamálási eljárással, magasabb hőmérsékleten sokkal nagyobb mennyiségeket nyerhettek aranyból is és ezüstből is. A rezet már hétezer éve érceiből, például az oxidos vagy karbonátos malachitból vagy azuritból, állították elő. A városállamok megalakulása után olyan nagy mennyiségben gyártották, hogy ezt az időszakot, mely a kőkorszakot követte, rézkorszaknak nevezték el (Kr.e.  $\approx$  4000-től). A szulfidos ércek felhasználásával nagyobb mennyiség előállítására is lehetőség adódott.

A réz és ón ötvöze a bronz, amelynek jelentősége az emberiség történetében a réznél is nagyobb volt. A rézkorszakot a bronzkorszak követte (Kr.e.  $\approx$  3000-től) sokkal fejlettebb bányászattal és kohászattal. A vas és az acél a bronznál lényegesen alkalmasabb különböző eszközök, fegyverek és szerszámok készítésére. A magas hőmérsékletet biztosító kemencék építésével közelebb jutottak a vasércek sikeres redukálásához, lehetővé vált a vas előállítása. A bronzkor után következhetett a vaskor (Kr. e.  $\approx$  1000-től). Ezt az időrendi lefutást tükrözi [9] az 2. ábra, amelynek magyarázatához azt kell hozzáfűzni, hogy nagy különbségek adódnak az egyes fémek elterjedését illetően az érclelőhelyek közelsége, a kohászat fejlettsége és a birodalmak átmeneti virágzása miatt. Így például a vaskorszak beköszöntését Európában legalább 1000 évvel megelőzte a hettita és egyiptomi vasgyártás (Kr.e.  $\approx$  2100).

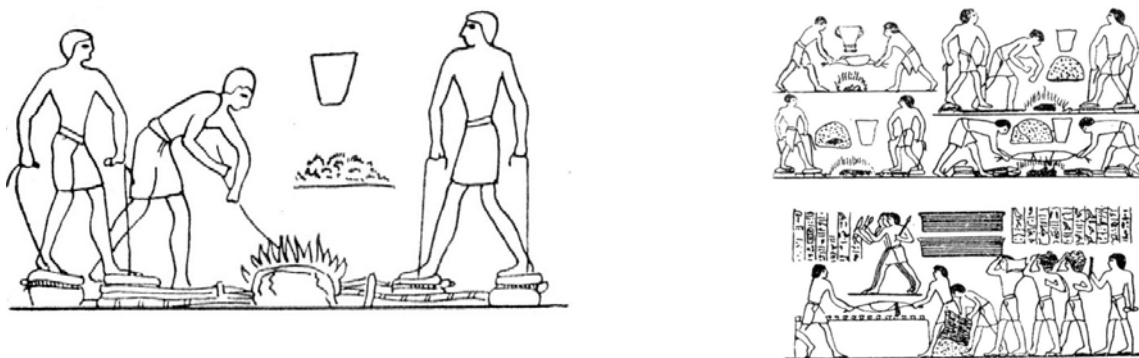


2. ábra. A fémek és a kő használata az időszámításunkat megelőző időkben

Néhány fém-előállítással kapcsolatos műveletet az alábbi ábrák mutatnak be.



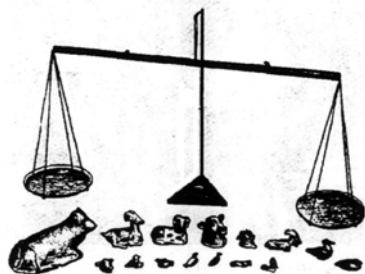
3. ábra. Cinkkitermelés az ősi Kínában



4. ábra. Fémkitermelés az ősi Egyiptomban

## 5. A negyedik mérőldkő – tömegmérés mérleggel

Az ókor legrégibb nagy birodalmaiban, különösképpen Egyiptomban, dívott a nemesfémek előállítása és kincsként való felhalmozása. Egyiptomot szomszédai az Arany Földjének is nevezték. Ugyanakkor alapvető igény mutatkozott az arany és ezüst tisztaságának ellenőrzésére. A régi sírokban fennmaradt kőszúlyokból bizton lehet következtetni arra, hogy az arany tömegét meg tudták határozni. A tömeg-meghatározás, a mérleg használata, újabb, a negyedik, mérőldkővet jelenti a vegyi elemzések történetében. Az egyiptomiak már Kr. e. az ötödik évezredben használtak kétkarú mérlegeket. A Tell El-Amarnában Kr.e. 1350-ben talált régészeti ásatások mérleget és állatfigurás bronzsúlyokat hoztak a felszínre (5a. ábra). Az aranybányákban sok rabszolgát és bűnözőt foglakoztattak felügyelet mellett. Az arany feldolgozási folyamatában, szigorú ellenőrzés során mérték a nyers és finomított arany tömegét is (5b. ábra).



5a. ábra



5b. ábra

## 6. Mit tudtak a kémiáról és az elemzésről réges-régen?

Az eddigiekből kitűnik, hogy az elemzésekről, a vegyi elemzésről és a vegyészetről kialakított elképzelések a nagyon régi időkre vezethetők vissza. Jelenleg még aligha adhatunk teljesen biztos feleletet, de még kielégítő választ sem arra a kérdésre, hogy honnan ered és mikor indult sikeres útjára a vegyészet. Az európai kultúra és civilizáció kialakulását véve alapul Mezopotámia és Egyiptom, illetve a sumérok és egyiptomiak szerepe látszik nagyon fontosnak, az írásos emlékek zöme – de főleg a görögöktől ránkmaradtak – Egyiptomot jelölik meg kiindulásként.

Érdekes módon a vegyészet illetve kémia, elnevezését is Egyiptom egyik részének, a Nilus deltájánál elterülő fekete, termékeny földtől Kemmistől (fekete Egyiptomtól) eredeztethetik. Az arabok, de lehet már a régi egyiptomiak alkémiáról beszéltek és kezdetben azt az egyiptomi tudományt, művészetet értették alatta, amelynek segítségével a kézművesek létrehoztak szép kivitelezésű üvegtárgyakat, fémeszközöket, arany ékszereket, illatszereket, festékeket, balzsamokat stb. A felsorolt foglalkozásokhoz tartozó ismereteket a papok birtokolták s ebből következően ezen tevékenységek gyakorlása csak kiválasztottak szűk körére korlátozódott. Egyébként a vegyészetet szent művészetnek és titkos jelentéssel bíró tudománynak tekintették.



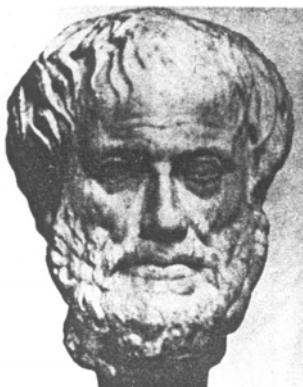
A kémia megnevezésének egyiptomi eredete mellett gyakran más, például görög, kínai és római értelmezés is felvetődik.

Úgy a vegyészeti mint az analitikai kémia alapjai valamennyi ősi kultúrában megtalálhatók. A kutatási módszerek fejlődésével mind valóságghűbb képet lehet kialakítani ebben a vonatkozásban is a régebbi korokról. Az ásatások eredményei alapján megcáfolhatatlan bizonyítást nyert, hogy úgy Kína és India különböző kultúrterületein, mint Mezopotámiában és Kisázsziában sőt más helyeken is Kr.e. több száz évvel számos eljárást ismertek, a különböző fémek és nagy számú vegyület előállítására.

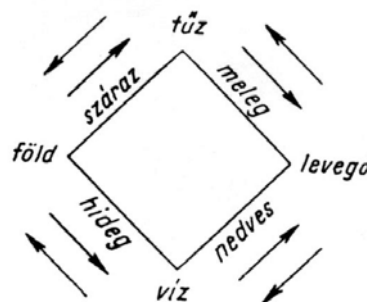
## 7. Az ókor kémiája

Nyugaton a görög filozófusok közül Platon (Kr.e. 428-327) és Arisztotelész (Kr.e. 384-322) úgy gondolták, hogy a négy őselem: a föld, víz, levegő és a tűz képezi a folytonos, nem atomos, de változó anyagi világ alapját. A négy őselemről és a négy őstulajdonságról (meleg, hideg, száraz és nedves) szóló arisztotelészi elmélet (6b. ábra) sok évszázadon át – a XV-XVI századig – uralkodott, dogmává és a fejlődés béklyójává vált, jóllehet Arisztotelész (6a. ábra) és az akkori görög tudomány teljesítménye még mai szemmel nézve is óriási. Ezzel a felfogással ellentétben az ugyancsak görög Démokritosz a világegyetem anyagát olyan részecskékből, atomokból felépítettnek tekintette, amelyek oszthatatlanok és változatlanok. Ez az eszme csak a XV. századtól kezdett tért hódítani, nagyszámú tudóst és filozófust vonva bűvkörébe, míg végül is Dalton J. (1766-1844) megalkotta korszerű atomelméletét.

Keleten, főleg Kínában a filozófusok egyrésze, a görög filozófusokhoz eléggé hasonlóan, a következő öt alapvető anyagra, őselemre gondoltak: föld, víz, tűz, fa és fém. Az aranycsináláson kívül, az életelixír megtalálására és előállítására összpontosítottak. Az orvoslásban az öregedés megakadályozását és a betegségek legyőzését tekintették nagyon fontosnak. Azonkívül hogy fejlődött a papír és puskapor-gyártás és a keleti orvoslás, a korszerű kémia tulajdonképpen nem alakult ki. Lényegében hasonló volt a helyzet Japánban is. A nyugati tudományos eredményeket csak a XIX. század második felétől kezdik átvenni.



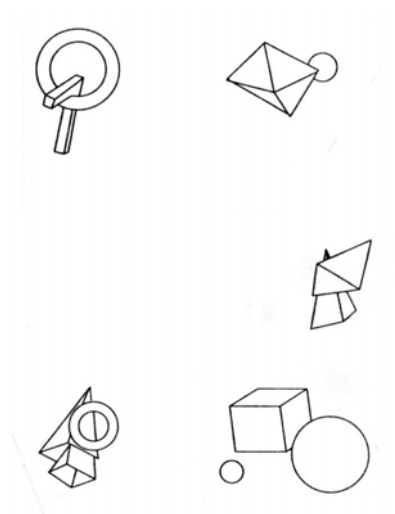
6a. ábra. Arisztotelész



6b. ábra. A négy őselem és négy őstulajdonság közötti kapcsolat



7a. ábra. Démokritosz



7b. ábra. A démokritoszi atomok

A legrégibb vegyi elemzésre utaló adatok már az ókorból ismeretesek. A kereskedelem kialakulásával párhuzamosan kidolgoztak olyan eljárásokat, amelyekkel az árukat felismerték, minősítették főleg érzékszerveinkkel való érzékelések révén (organoleptikus felismerések). Plinius C.S. közel kétezer évvel ezelőtt leírja, hogyan kell a nehézfémek szulfátjait (vitriolokat), az indigót, vagy a salétromot vizsgálni. Kezdték terjedni a hő hatására bekövetkező változásokon alapuló vizsgálatok.

Az ókorban aranyból és ezüstből pénzt és ékszereket készítettek. Ezek hamisításának ellenőrzésére, megakadályozására hívták életre a vegyi ellenőrzéseket, az analíziseknek az őseit. Babilonban papi szervezetben minőségellenőrző hivatal is működött, mely pecséttel hitelesítette a jónak talált tárgyakat. A Bibliában vegyi aranyvizsgálati módszerekről - kupellációról - is szó esik [3].

A nemesfémek vizsgálata, sűrűségük mérése a mennyiségi meghatározások kiinduló pontját jelentették. Archimédészt is foglalkoztatta ez a kérdés [10-11].

## 8. Az ötödik mérőöldkő – sűrűség-meghatározás a víznek testekre gyakorolt felhajtóereje alapján, a keverékek sűrűsége

Vituvius, neves római építész szerint Hieron király megkérte a szirakuzai Arkhimédészt, állapítsa meg, a korona épségben tartása mellett, hogy az színaranyból van-e – mint rendelte – vagy csak arany-ezüst ötvözetből – úgy ahogy gyanította. Sokféle képpen maradt hátra az utókornak Archimédészről ez a történet. A továbbiakban az egyiknek a leírására kerül sor:



8. ábra. Arkhimédész – a feltaláló és tudós (XVII. századbeli metszet)

Arkhimédész ezen a kérdésen töprengett akkor is amikor fürdéshez készülődve a vízzel színültig töltött fürdőkádba szállt és észrevette, hogy belemerülésekor a kádból víz ömlik ki. Rögtön megoldottnak látta a feladatot. Úgy megörült, hogy minden másról megfeledkezve (8. ábra) vizesen és csupaszon rohant Szirakuza utcáin a királyhoz, fennhangon ismételve a mára már szállóigévé vált mondást:

*„Heuréka (megtaláltam), heuréka! (megtaláltam!).”*

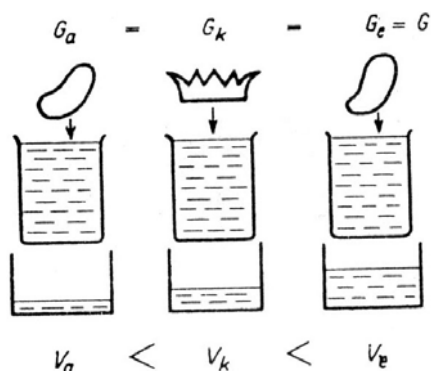
Más elmondások szerint szárazabb és kevésbé szórakoztató módon, a diáknótának is feldolgozott hidrosztatikai tétel felhasználásával jutott eredményre (Minden vízbemártott test/... a súlyából annyit vesz/... mint az általa/ kiszorított test súlya/...). Néhány kísérleti adat: Az ugyanolyan tömegű arany- ( $G_a$ ), illetve ezüst-tárgy ( $G_e = G_a$ ) térfogata különböző. Az Ag-tömb kb. kétszer terjedelmesebb mint az aranytömb (vö. 9. ábrát is).

Az azonos tömegű korona nem készülhetett színaranyból, mivel az általa kiszorított víz mennyisége a kettő közé esett. A kiszorított víztérfogatokra érvényes:  $V_e > V_k > V_a$ , (9. ábra). Az összetétel változása során Arkhimédész csupán lineáris térfogatváltozással számolt, nem vett figyelembe ideálistól eltérő térfogatváltozást.

Szerencse, hogy az arany-ezüst ötvözet viselkedése szinte egyedülállóan egyszerű, vagyis ideális [12], pld. a „solidus” és „liquidus” görbék egymástratevődnek. Ez esetben térfogatcsökkenéssel (kontrakcióval) valószínűleg semmilyen összetétel-tartományban nem kell számolni.

Az Arkhimédész által elvégzett egyszerű; ideális esetre vonatkozó, az összetétel módosulása során csupán lineáris térfogatváltozást figyelembevevő számítás lehetővé teszi a koronában található ezüst ( $g_e$ ) és arany ( $g_a$ ) tömegarányának ( $h = g_e/g_a$ ) a meghatározását. Az ezüst százalékos mennyiségére eszményi körülmények között a következő képlet adódott:

$$h = 100 \cdot (V_a - V_k) / (V_e - V_k).$$



9. ábra. Az aranytömb majdnem fele annyi vizet szorít ki, mint az ugyanakkora tömegű ezüsttömb

Arkhimédész munkájának eredménye minden csodálatot és elimerést megérdemel. Módszerének jelentősége egyrészt abban áll, hogy bevezeti a fajsúly (sűrűség) és a fajlagos térfogat (a sűrűség fordítottja) fogalmát, sőt annak mérésére ma is használható módszert ajánl. Másrészt megadja a hamisítás el nem követésének a feltételét ( $h=0$ ,  $V_k = V_a$ , és  $g_e=0$ ). Ez az első, tudományosan megalapozott, szabatosan leírt, módszer egy kétalkotós ötvözet mennyiségi illetve részleges minőségi elemzésére.

## 9. Az alkímia időszaka

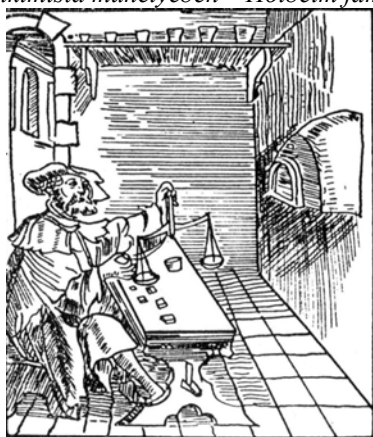
Az alkímia időszámításunk első évszázadában keletkezett Alexandriában, a régi asszír, egyiptomi, indiai, kínai és más megfigyelések félremagyarázásával, majd elterjedt Nyugaton.



10 ábra. Az alkímista műhelye - id. Pieter Bruegel festménye nyomán



11. ábra. Az alkímista műhelyében – Holbeim fametszete (1537)



12. ábra. Az alkímista laboratóriumában

Főcéljául, végül is, az aranynak kevesbé értékes fémekből való előállítását tekintette. Ezt az alkímisták egy rendkívüli sajátságokkal bíró anyag, a bölcsök köve, révén vélték megvalósíthatónak. Tartalmát tekintve, az alkímia a négy elemről és négy tulajdonságról szóló arisztótelészi természet-filozófiára, a keleti és egyiptomi papi miszticizmusra támaszkodott. Mint ismeretes, később – a középkorban – az arisztótelészi tanok dogmává váltak. Az alkímista műhelyéről, laboratóriumáról a 10-12.-ábra nyújt izelítőt.

A vegyészet történetét kutatók vitatják az alkímia (az aranycsinálás tudománya) és a tudományos kémia közötti kapcsolatot. A XIX. század felvilágosult vegyészeti tagadták az összefüggést és rokonságot alkímiával, például Kovács Mihály (1807) vagy Herman Kopp (1817-1892). Az alkímiát az emberi elme szégyelni való elfajzásának tekintették. Tény, hogy az alkímia aranycsinálással, a bölcsök kövének megtalálásával foglalkozó áltudomány volt, szélhámosságnak, babonának és

tudatlanságnak a keveréke, de nemcsak ez, mivel hosszú évszázadok során rengeteg ismeretet halmozott fel az utókor számára s ennek alapján a vegyészet ősenek tekinthető. Ebben az időszakban a kohászat is virágzott (13. ábra). A vizsgálatok a fémek sajátságainak megismerésére, de főleg a középkorban az aranyba való átalakításuk elképzelt körülményeire is vonatkoztak. Ismeretesek erre vonatkozó görög (Agatharchides), arab (Geber, vö. 14. ábrát) és nyugat-európai (Albertus Magnus) leírások. Demokritosznak 7a. ábrán bemutatott képét, hosszú ideig az alkímisták mintaképeként terjesztették.



13. ábra

A vegyi elemzés régmúltbeli fejlődése az oldatok sajátosságaira vonatkozó ismeretek gyarapodásával folytatódik. Az ásványi savak megismerése után vezetik be a nedves úton végzett vizsgálatokat és meghatározásokat. A salétromsavat például a IX. században kezdték előállítani és sajátosságait vizsgálni. Albertus Magnusnak vegyi úton, salétromsavval sikerült elválasztania az ezüstöt az aranytól ötvözetében [13]. Desztillálás révén tiszta anyagokat nyertek, például fémhiganyt (15. ábra).

Az alkímia kora Francis Bacon szerint a következőképpen jellemezhető: „Az alkímisták hasonlatosak voltak amaz öregember fiaihoz, akik állítólag búzamezőben elrejtett aranyat örököltek. Meddő keresgéléseikben mégis felásták a talajt, s bőségesebbé tették ezáltal termését”.



14. ábra. Geber alkímistaként ábrázolva – Jan de Vries metszete az XVI. Századból. A fiókáit tápláló pelikán – alkímista jelkép



15. ábra

## 10. A tudományos kémia és elemző vegytan kezdete

A XVI. század a tekintélyek rombolásának kezdete volt és nagy változásokat hozott az elemekről alkotott elképzelésekben. Leonardo de Vinci, Sir Francis Bacon, Helmont és Giordano Bruno eszméi és eredményei törték meg a jeget és egyre többen hangoztatták atomelméleten alapuló nézeteiket. A XVI. század nagy változásokat hozott az elemekről alkotott elképzelésekben.

Robert BOYLE (1627-1691) megszabadította a kémiát – legalábbis egy időre – az őselem koloncától, bevezetve a kémiai elem ma is érvényes fogalmát. Az elemzések terén is maradandókat alkotott. Elsőként rendszerezte a különböző anyagok felismerésére használatos eljárásokat. Először használta az analízis – elemzés fogalmát meghatározva az elemző vegytan tárgyát lényegében úgy, ahogy az ma is elfogadható és helytálló. A savak és lúgok felismerésére növény kivonato-



16. ábra. Robert Boyle (korabeli festmény)

kat – mai megnevezés szerint színjelzőket, indikátorokat használt. Így terjed el a lakmusz, kékítő, ibolyakivonat, stb. Leírta az ammóniumsónak mésztejjel, a konyhasónak ezüstsókkal való átalakulását.

„A kételkedő vegyész” című könyvével R. Boyle (16 ábra) lefektette a tudományos kémia alapjait. A kémia ettől kezdve lett nagykorúvá, igazi természettudománnyá, amely a természet, az anyagok viselkedésének megismerésére törekszik. Ezzel véget ért az orvosi kémia (jatro kémia) korszaka.

Sajnos saját kísérleti eredményeivel szemben sem volt eléggé kételkedő. R. Boyle nagy tekintélynek örvendett, emiatt is hibás elmélete messze és hosszasan hatott. A tudomány útjai tévúttakkal tűzdelték. Mindezek után az éghető anyag (flogisztón) elméletének korszaka következett.

## 11. A flogiszonelmélet és a kohászat elemzési igényei

A flogiszonelmélet a természetben és az ipari termelésben oly gyakori égési folyamatra igyekezett választ adni. Stahl (1660-1734) szerint az anyagok egy része tartalmaz ún. éghető anyagot, flogisztont, amelyet az égés során a levegőnek leadnak. Valójában éppen az ellenkezője igaz, a levegőből oxigénfelvétel történik. Mai szemmel nézve, erre a korszakra jellemző a fejtetetejére állított magyarázatok kitalálása. Mindamelletten rengeteg tényanyag gyűlt össze, amely lehetővé tette a későbbiekben a szélesebbkörű megismerést és a kémia alaptörvényeinek a megfogalmazását. Egy újabb nagy kitérője ez a megismerési folyamatnak, amely azonban sok tapasztalat birtokába jutatta a tudományt s előkészítette a gyorsabb haladást, egyengetve az utat a XIX. század sok nagy felfedezése

felé. A flogiszonelmélet tündöklésének korában az elemző vegytan is gazdagodott elsősorban a kohászat fejlődésének következtében, hisz az ásvány-összetétel mind pontosabb ismeretére volt szükség.

Európa nagyhatalmai támogatták a kohászattal, bányászattal kapcsolatos oktató tevékenységet. Selmechányán működött Európa legelső műszaki főiskolája, ahol a hallgatók a világon legelőször végezhettek laboratóriumi gyakorlatokat.

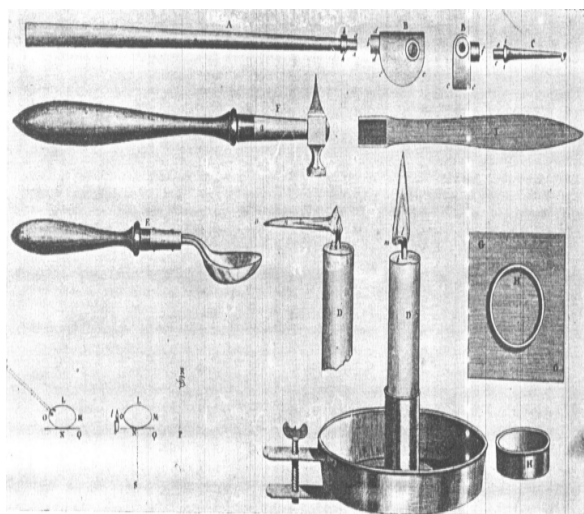
Nagy mértékben kifejlesztették a száraz úton, forrasztócső felhasználásával (17. ábra), végzett ásványelemzéseket (Rinman S., Bergman T., majd Berzelius [14,15]). A Bergman T., kiváló elemző vegyész (18. ábra) által 1779-90 között megjelentetett „Opuscula physica et chimia” című munkája az első analitikai kézikönyvnek tekinthető. Bevezették a kőzetek és ásványvizek rendszeres minőségi elemzését nedves úton. Komoly próbálkozások történtek a fémek tömegszerinti meghatározására. Ez a korszak a mennyiségi elemzés kezdetével valamint gázelemzéssel (19. ábra) kapcsolatos próbálkozásokkal (Pristley, Black és Cavendish) is kitűnik.

Bergman elemző módszereinek és táblázatainak (például *De praecipitatis metallicis*; [16] 1. kötet) elterjedt voltát bizonyítja az is, hogy Nyulas Ferenc orvosnak 1800-ban az erdélyi ásványvizek elemzéséről írott könyvében mellékletként az utóbb említett táblázat is szerepel. Máskülönben ez volt az első magyar nyelven – egyébként Kolozsváron – megjelent vegyészeti tárgyú könyv [17].

Érdekességgként említendő, hogy 19 évvel korábban, 1781-ben Oesterreicher József a budai ásványvizek elemzésével foglalkozó doktori disszertációjában, amelyet a budai egyetemen Winterl J.J. professzor vezetett „nagyon komoly analitikai kémiát” mutat be. Módszert ajánl és kivitelezi az ásványvizek flogosztontartalmának a meghatározását. Egyedülálló próbálkozás, senki másnak ez még nem sikerült.

Az angliai kutatók kifejlesztették a gázelemzést. Priestley J. (20. ábra) 1774 körül előállította az oxigént, a flogiszonelmélet meggátolta abban, hogy helyes következtetéseket vonjon le. Úgy vélte, hogy az oxigén flogiszonmentes levegő, a flogiszonizált levegőről pedig később kiderült, hogy a nitrogén. Cavendish (21. ábra) rendkívül ügyes kísérletező volt, a flogiszonelmélet az Ő gondolkozását is béklyóba kötötte. Felfedezte a hidrogént, melyet gyúlékony levegőnek nevezett és flogiszonnak tekintett. Rájött a víz összetett voltára anélkül, hogy kiderítette volna pontosan az összetevőit. Felfedezte a nitrogént, a nitrogénoxidot és egy kicsiny maradék gázbuborékot, mely a nemesgázok jelenlétére utalt, de az Ő idejében senki sem tulajdonított ennek a megfigyelésnek jelentőséget.

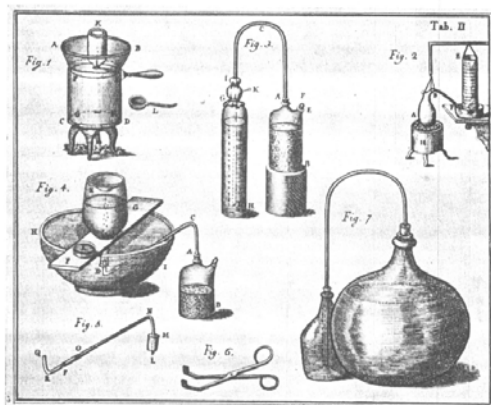




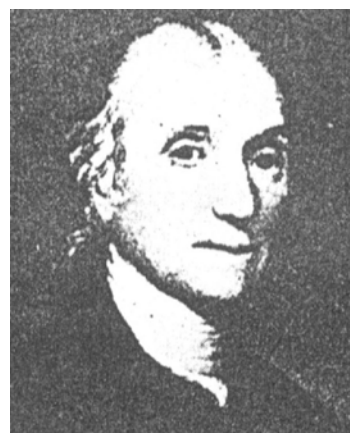
**17. ábra.** A forrasztócső-próba és kellékei Bergman munkái alapján [14].



**18. ábra.** BERGMAN Torbern (1735–1784) – Arckép az Uppsalai Egyetem Könyvtárában



**19. ábra** A gázelemzés felszerelése



**20. ábra**



**21. ábra**



**22. ábra**

Black J. (1728-1799) többek között felfedezte a karbonátokból izzításra és más úton felszabaduló széndioxidot, azt kötött levegőnek (fixed air) nevezte. Megkülönböztette a hidroxidokat a karbonátoktól. Scheele (22. ábra) 1774-ben előállítja a klórt.

## 12. A tömeg, energia és anyagmegmaradás elve, küzdelem a flogiszonelmélet ellen

A XVIII. század végén Lavoisier, A.L és Lomonoszov, M.V. felfedezte a tömegmegmaradás elvét, melyet már az ókortól kezdődően több neves tudós megsejtett vagy körvonalazott. Ma, Lavoisier eredménye a tömeg- és energiamegmaradás elvében fogalmazódik alaptörvénnyé.

Zárt rendszerben a vegyi átalakulások során nem következik be tömegváltozás (24. ábra), a kiinduló anyagok tömege ( $\sum m_{ki}$ ) egyenlő a termékek tömegével ( $\sum m_{vt}$ ).

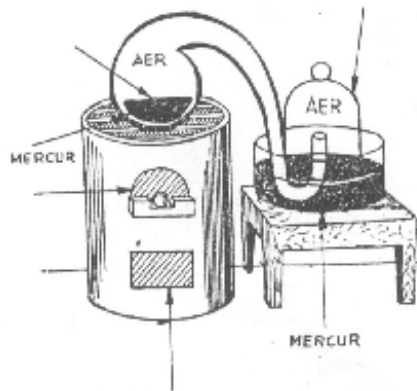
$$\sum m_{ki} = \sum m_{vt}; \sum m_{ki} - \sum m_{vt} = m_{re} = 0$$

Landolt és Eötvös a XX. század elején, kiváló mérési feltételek közepette, sikerrel ellenőrizte a tömegmegmaradás elvét.

Einstein tömeg-energia átalakulási elvét alapul véve, a reakcióhő is tömegváltozást okozhat, de ez rendkívül kis mértékű. A magreakciók esetén felszabaduló energiával járó tömegdefektus viszont már fokozott figyelmet érdemel.



23. ábra. A Lavoisier házaspár (David festménye, Rockefeller gyűjtemény)



24. ábra. A tömegmegmaradás elve és Lavoisier egyik kísérleti bizonyítása

E téren a fő érdem a Lavoisier-é, mivel Ő rendkívül sokat tett a törvény elfogadtatásáért sőt ha élete nem ért volna olyan hirtelen tragikus véget elképzeléseinek még gyorsabb lett volna a diadalútja. Jóllehet Lomonoszov legalább 15 évvel megelőzte az alapgondolat megfogalmazásában, Lavoisier érdemei elvitathatatlanok. E két nagy tudós munkásságának eredményeként az érzékeny és kicsiny mérési szórást biztosító mérlegek bevonulnak a vegyészet eszköztárába (24 ábra).

Lavoisier egy rendkívüli személyiség volt, aki rendszerezte az addigi ismereteket, meglátta a különböző felfedezések közötti összefüggéseket. Új elméletével, melyen 15 évig dolgozott, döntő csapást mért a flogiszonelméletre. Ezzel és a tömegmegmaradás elvének megfogalmazásával véglegesen beírta nevét a legjelentősebb kémikusok közé. Sok kellemetlenség forrását képezte az, hogy néha idegen tollakkal is ékeskedett. Felesége példamutóan és nagyon okosan támogatta munkájában. Sok ellenséget szerzett magának a tudomány berkeiben, de gazdasági tevékenysége miatt, koholt vádak alapján végezték ki.

### 13. A kémia alaptörvényei

A francia forradalom után az alaptörvények kinyilvánítása volt a soron. Richter J.B. (25. ábra), Kant hatására, 1792-ben megjelenteti a sztöchióthétrával kapcsolatos könyvét, amely nem keltette fel a megérdemelt érdeklődést, csak halála után Berzelius értékeli nagyra következtetéseit, ugyanakkor kiderül, hogy egyes eredményeket a matematikai törvényszerűség teljesülése kedvéért módosított.



25. ábra



26. ábra

A XIX. század első évtizedében két alapvető törvényszerűség megfogalmazására került sor: az egyszerű tömegviszonyok és a többszörös tömegviszonyok törvényére, amelyet a zseniálisan összeállított daltoni atomelmélet foglalt egységbe (26. ábra). Sajnos, nemcsak Richter néhány adatai voltak megbízhatatlanok, de Dalton egyes relatív atomtömegei is rendkívül pontatlanoknak bizonyultak. Berzelius vállalta magára azt a hatalmas feladatot, hogy meghatározza elemzések útján az összes akkor ismert atomok relatív atomtömegét. Kiváló munkát végzett, a legnagyobb kémikusok és elemző vegyészek között tartják számon. Hatása meghatározó a XIX. század első felének eredményeire és értelmezéseire.

1808-ban Gay-Lussac (27. ábra) bebizonyítja a gázokkal végbemenő reakciókra az állandó térfogatarányok törvényét. Majd Avogadro (28. ábra) törvénye alapján (1811) megállapítást nyer, hogy

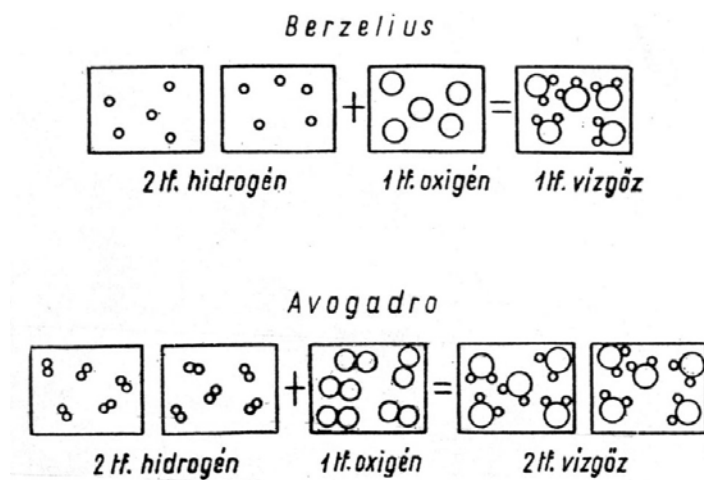


27. ábra. Gay-Lussac arcképe



28. ábra. Avogadro arcképe

a reakcióképes gázhalmazállapotú elemek molekulái kétatomosak kivételt az akkor még felfedezetlen nemes gázok képezik és adott nyomáson és térfogaton a gázmolekulák száma ugyanaz. A két törvény együtt teljes értékű. Elfogadásuk késlekedett a molekulák szerkezetére Berzelius által javasolt elektrokémiai elmélet nagyfokú támogatottsága miatt (29. ábra). A kémia pápájának tartott Berzeliusról és az elemző vegytan további történetéről a következő előadáson lesz szó.



29. ábra. Vegyülő gázok térfogati törvényének értelmezése: a) Berzelius, b) Avogadro szerint

### Könyvészet

- 1] FRESSENIUS, C. R.: *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, 7. Auflage Braunschweig, 1852.
- 2] FRESSENIUS, C. R., *Z. analyt. Chem.*, 1897, 36 (X).
- 3] SZABADVÁRY Ferenc: *Geschichte der analytische Chemie*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
- 4] KÉKEDY L.: *Chimie analitică calitativă*, Ed. Srisul Românesc, Craiova, 1982.

- 5] KELLER, R.–MERMET, J.M.–OTTO, M.–WIDMER, H. M., (Szerkesztők): *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 6] FÜLÖP Zsigmond: *A bölcsek köve*; 2. Átdolgozott Kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1957.
- 7] BALÁZS Lóránt: *A kémia története I*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1996.
- 8] TODERICIU, D.: *De la alchimie la chimia modernă*, Editura Colecția SRSC, București, 1960
- 9] ZSAKÓ János: *Az elemek története*
- 10] PETŐ G.P, SZABADVÁRY F.: *A kémia nagy pillanatai*, Móra Ferenc Ifjúsági Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- 11] SIMONYI Károly: *A fizika kultúrtörténete*, Gondolat Kiadó, Budapest, 1978.
- 12] NENIȚESCU. C.D.: *Chimie generală*, Ed. Diactică și Pedagogică, București, 1972.
- 13] SZABADVÁRY Ferenc: *Az analitikai kémia módszereinek kialakulása*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
- 14] BERGMAN, Torbern: *De tubo ferruminatorio, ejusdemque in examinandis corporibus usu, commentatio*, (Abhandlung vom Gebrauchendes Löthrohrs, bei Untersuchung der Mineralien), Upsala, Stockholm, Abo, 1779.
- 15] BERZELIUS, Jöns Jakob.: *Die Anwendung des Löthrohrs*, Schrag, Nürnberg, 1828;
- 16] BERGMAN, Torbern: *Opuscula physica et chemica, pleraque antea seorsim edita, jam ab auctore collecta, revisa et aucta*, Holmiae, Upsaliae & Aboe, In Officinis librariis Magni Swederi, 1779-90.
- 17] NYULAS F.: *Az erdélyországi orvosi vizeknek bontásáról közönségesen*, Kolozsvár, 1800.

## **Az analitikai kémia rövid története. II. Az atomelmélettől szinte napjainkig**

Dr. Muzsnay Csaba, egyetemi tanár  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,  
Analitikai Tanszék

Mai előadásom több cél megvalósítására törekszik. Tekintve, hogy folytatása az első résznek amely az analitikai kémia régebbi történéseivel foglalkozott, az előadás kezdetén visszanyúlunk a régmúltba tömör összefoglalás megfogalmazásával valamint, új megállapítások kihangsúlyozásával és Király Kinga kisasszony közreműködésével Lucretius Carus római költő meglátásaival is bizonyítva megállapításaink összhangzását az akkori korok jeles egyéneinek véleményével [1-4].

Berzelius korát taglalva, Faraday vegyész nagyságát [5] azzal is kihangsúlyoznánk, hogy Székely Noémi kisasszony közreműködésével bemutatnánk olyan kísérleteket, melyek az elektrolízis törvényszerűségeit teszik élvezetesen érthetvé, valamint próbálkoznánk a Szebellédy és Somogyi által bevezetett coulombmetriás titrálásoknál alkalmazott sav-, lúg- és jódméroldatok előállításával [6].

Az előadás második részében, felhíva a figyelmet Ilosvay Lajos munkásságára, az analitikai kémiai kör névadójára, a nitrit-meghatározásra használt Griess-Ilosvay kémszerrel mutatunk be reakciót [5]. Ezt követően, a  $\text{Pt}^{+2}$  kimutatására, ligandumcserén alapuló, komplexképződéssel járó reakciót használunk fel [6].

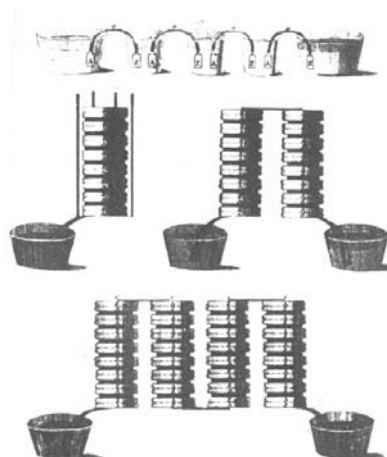
Összefoglalva az analitikai kémia múltbani történésére vonatkozó idevágó következtetést: jóval azelőtt, hogy a tudományos kutatás tisztázta volna a vegyi átalakulások lényegét és megfogalmazott volna törvényszerűségeket Bővültek az anyagokról szerzett ismeretek, kialakult az anyagismerete, az anyagfelismerés gyakorlata és sor került anyagelemzésre, létrejött a vegyészeti gyakorlat és a vegyi elemzés kezdeti, de mind tökéletesedő formája [7].

### **1. Lavoisier után megfogalmazott alaptörvények**

A francia forradalom után az alaptörvények kinyilvánítása volt a soron. Richter J.B. 1792-ben megjelenteti, Kant elméletének hatására, a sztöchiometriával kapcsolatos könyvét.



1. ábra. VOLTA Alessandro arcképe



2. ábra. A Royal Society által 1800-ban megjelentetett Volta-féle oszlop.

Bővültek az elektromossággal kapcsolatos ismeretek, amelyhez elemzési és kémiai tudásanyag is társult. Volta A. (1745-1827) 1800-ban (vö. 1. ábrát) létrehozta a galvánelemeket s ezzel az állandó feszültség egyenáram-forrásokat. Megállapította a fémek feszültségi sorát. Eredményeit az Angol Tudományos Akadémiához küldte el. Dolgozata késlekedés nélkül megjelent, a Volta-féle oszlop (2. ábra) azonnali felhasználást nyert, hisz ugyanebben az évben Nicolson W. (1753-1815) elektrolízissel már megvalósította a vízbontást. Ez a vizsgálat eddig csak az áramforrás hiánya miatt váratott magára. (Kísérlet: végezzünk el egy vízbontásos kísérletet mai berendezéssel és értelmezzük korúszeren!). 1801-ben Cruikshank W. C. -vel (1745-1810) rezet és cinket választott le elektrolízissel.

Meglepetéssel tapasztalták (Berzelius és Hisinger W.), hogy az elektrolízis során bekövetkező gázfejlődés mellett az elektód körüli oldat kémhatása is megváltozik.

(Kísérlet: próbáljunk mi is elektrolízis segítségével lúgot előállítani!)

Davy és Berzelius olvadékok elektrolízisét valósította meg és új elemek sorát, főleg az alkáli és alkáli földfémeket - Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Li, + B, Se - fedezte fel.

(Kísérlet: a keletkezett lúgot elektrolízis segítségével előállított savval semlegesítsük, követve és jelezve a végbemenő változásokat.)

A századfordulón két fontos alaptörvénynek – az egyszer (Proust, 1800) és többszörös tömegviszonyok (Dalton, 1808) törvényének megfogalmazására került sor. Az elemzések megbízhatóságának növekedése tette lehetővé ezen fontos összefüggések megállapítását. Ezzel egyidőben Dalton (3. ábra) megfogalmazza atomelméletét, mely a korszerű vegyészeti kialakulásának a kezdetét fémjelzi.

Ugyancsak 1808-ban Gay-Lussac kimondta a vegyülő gázok térfogatának állandó és egyszerű arányát, ezt szerencsésen tette teljessé az Avogadro által megfogalmazott törvény (1811): az azonos állapotú, egyenlő térfogatú gázokban a molekulák száma állandó. Mindezeket a zseniálisan összeállított daltoni elmélet fogta egybe, de ez még csak a kezdetet jelentette, hisz a törvényeket bizonyos mértékben megsejtették, mivel sok volt a kísérleti pontatlanság, amelynek tisztázását Berzelius (1779-1848) vállalta magára. Sajnos, Avogadro tételének elfogadása késlekedett, a molekulák szerkezetére Berzelius által javasolt elektrokémiai elméletnek nagyfokú támogatottsága miatt.



3. ábra. Dalton arcképe



4. ábra. Berzelius arcképe svéd bélyeg alapján



5. ábra. Richards T.W. arcképe

## 2. Berzelius és kora

Dalton zsenialitása dacára, elemzéseiből hibák voltak. Erre Berzelius jött rá, hisz ha a H atomtömegét egynek tekinti, a kéné pl. nem lehet 13 - úgy ahogy Dalton megadta. Ekkor fordult Richter méltatlanul elfelejtett eredményei felé, aki már nem élt ugyan, de könyvével rendkívüli hatást gyakorolt az akkor nagy elismeréssel körülvett, a kémia pápájának tartott Berzeliusra. Richtert ez a kiváló tudós valójában felfedezte és átmentette az utókornak.

Berzelius meg volt győződve afelől, hogy a relatív atomtömegek pontos ismerete egyszerűvé és áttekinthetővé teszi a kémiát. Elhatározta, hogy elvégzi ezeket a meghatározásokat. Tizennégy évig bámulatos szívóssággal, kitartással és kiváló kísérletezői ügyességgel végzett nagy számú vegyület elemzésével megállapította az akkor ismert elemek atomtömegét. A későbbiekben kiderült, hogy néhány általa meghatározott atomtömegnek a helyes érték fele vagy többszöröse adódott. Azóta az atomtömegek csak a tizedesekben módosultak, st az utóbbi évtizedekben már csak a harmadik tizedesben változtak. Az atomtömeg-meghatározási módszerek kidolgozása még a XX. században is fontos kutatási területet képviselt és jelentős eredményeket ért el e téren Richards T. W., aki 1914-ben kémiai Nobel díjban részesült. Munkásságáról még a továbbiakban is lesz szó (5. ábra).

Berzelius egységesítette és egyszerűsítette az elemek jelölését. Még ma is, ajánlása szerint, latin nevük első betűjét, esetleg a másodikat is, használjuk e célra. Nagyon hosszú ideig az általa javasolt oxigén képezte az atomtömeg viszonyítási alapját. A tömegszerinti meghatározások, a helyes relatív atomtömegek ismeretében, abszolút módszerré váltak.

Elképzelései első látásra tetszetős, hézag nélküli egészként fonták át a kémiát. Negyven éves korára (1820 körül) hírnévben a csúcsra emelkedett. Berzelius könyvíró tevékenysége is jelentős. Tankönyve még életében öt kiadást ért meg. Három tárgykörben írt külön könyvet: egyet az elektrokémiai elméletről – mely már pár évtized múlva túlhaladottá vált –, egyet a forrasztócső használatáról és a másikat egy új ásvány-rendszertanról. Felelősségteljes és nagy elismerést kiváltó munkát végzett az évi Jahresberichte-k megjelentetésével, amelyekben kritikailag tárgyalta az ásványtan, az állati, növényi és szervetlen kémia abban az évben elért eredményeit. Halála után Liebig vezetésével, több szerző közreműködésével még hosszasan (1912-ig) folytatódott ez a kémia fejlődése szempontjából rendkívül gyümölcsöző tevékenység.



Berzelius elektrokémiai elmélete nagymértékben akadályozta Avogadro törvényének általános elterjedését. Cannizzaro (19. ábra) egységesítette az akkoriban használt fogalmakat, véglegesítette az atomtömegeket és 1860-ban, a karlsruhei nemzetközi vegyészkonferencián javasolta azok elfogadását. A többség által elfogadott egységes alap nagy jelentőséggel bír a további sikeres és tudományosan megalapozott vegyészeti kutatások szempontjából. Később mindenki átvette, a francia vegyészek is, az általános fogalmakat, alapelveket és értékeket, valamint a Dalton-Avogadro szerinti molekulaelméletet. Megjegyzendő, hogy a Dalton-Avogadro-féle molekulafogalom teljes általánosítása, mely szerint minden anyagi rendszer molekulákból van felépítve, az anyag szerkezetére vonatkozó ismeretek bővülése során - pl. az ionos és atomos kötéssel rendelkező szilárd anyagok szerkezete - lényeges korlátozást szenvedett.

Berzelius kizárólag a kutatásnak és a tudománynak szentelte életét, hosszasan magányosan élt, csak 57 éves korában (1835 decembere) nősült meg. Szellemi nagysága, melyet elismertek és nagyra értékelték, vitakézsége, tudományos elvhsége, szerénységgel, csendességgel, türelemmel, rendkívüli szorgalommal, munkabírással és jószívúséggel párosult. Laboratóriumában sokan, főleg svédek és németek fordultak meg, akik elsősorban analitikai kémiát tanultak mellette rendkívül eredményesen. Ebben a szerencsében volt részük a következőknek: Arfvedson, Berlin, Gmelin, Lagerhjelm, Magnus, Mitscherlich, Mosander, G. Rose, H. Rose, Sefström és Wöhler. Egyidejűleg azonban legfeljebb két tanítvánnyal dolgozott [4].

Nagyon sok újonnan felmerülő kérdésben eredeti, bátor nézőpontot alakít ki, amely a tudományos haladást szolgálta. Elemzéstörténeti szempontból nagyon tanulságos Berzeliusnak és Gay-Lussacnak a bekapcsolódása a Wöhler és Liebig által külön-külön tanulmányozott ciánsav és fulminsav szerkezet-vizsgálatába [1]. Liebig (1803-1873) az ezüst-fulmináttal kapcsolatos vizsgálati eredményeit 1823-ban, míg Wöhler (1800-1882) az ezüst cianátról kialakított véleményét 1824-ben küldte el közlésre a Gay-Lussac által kiadott Annales de Chimie cím folyóirathoz. A szerkesztő meglepte a két vegyület azonos mennyiségi összetétele, értesítette a két kutatót a véletlenszerű egybeesésről (vö. 6-8. ábra) Kiderült, hogy nem elemzési hibáról van szó. E pontnál kapcsolódik be Berzelius [7] a vizsgálatokba úgy mint minden más meglepő felfedezés esetén, új elmélettel rukkolt elő. Az elemzési adatok félreérthetetlenül bizonyították, hogy újabb fontos sajátság felfedezéséről van szó, amelyet izomériának nevezett el, feltételezve és elfogadva azon különböző tulajdonságú vegyületek létezését, amelyek minőség és szám szerint azonos atomból épülnek fel. Az eltérő vegyi sajátságokat az atomok különböző kapcsolódása hozta létre. Az izoméria jelenségének felfedezésében az elemző vegytannak, az azonos elemzési eredmények észlelésének, döntő szerepe volt.



6. ábra. Liebig Justus arcképe



7. ábra. Wöhler Fridrich arcképe



8. ábra. Gay-Lussac Joseph Louis arcképe

Wöhler 1828-ban azt is bebizonyította, hogy az ammónium-cianát ( $\text{NH}_4\text{-O-CN}$ ) és a belőle hevítéssel könnyen nyerhető karbamid ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) is izomér vegyület, de ezzel nem csak az izoméria jelenségének elterjedt voltát hangsúlyozta, hanem az életerő elméletének (vis vitalis) tarthatatlanságát is, hisz szervesetlen vegyületből nyert olyan anyagot melyet eddig csak az élő szervezet segítségével sikerült előállítani.

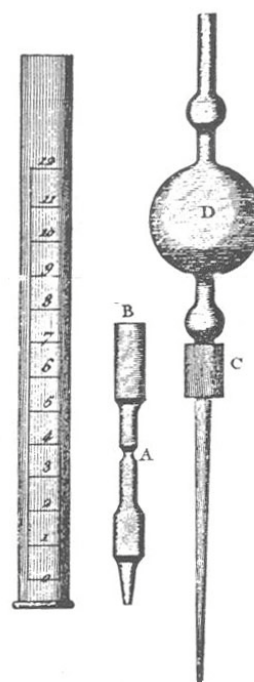
Később, idősebb korára, az újabb tudományos eredmények ellentétbe kerültek Berzelius elektrokémiai elméletével és más tudományos elképzelésével. Szakmai ellentétei támadtak Liebiggel, de vitázott Dumas-val és Faraday-vel is. Mindezek nem csökkentik azt a dicsőséget és hozzájárulást, amelyet Berzelius az atomtömeg meghatározási módszerek, sztöchiometriai számítások, a képletírás, és eredeti elemzési módszerek (9. ábra) bevezetésével és új elemek felfedezésével ért el.

### 3. A térfogatos elemzésekről Berzelius korában

Ebben az időszakban a térfogatos meghatározások iránt is nőtt az érdeklődés. A flogiszonkorszakban még csak az egyszerűen kivitelezhető sav-lúgmérési módszereket dolgozták ki. A francia forradalmat követően néhány, nagy változatosságot kínáló redoxi-mérés alkalmazására került sor. A textil- vagy vegyi üzemekben a gyors eljárások felhasználására terelődött a figyelem. Így Descroizilles F. A. H. (1751-1825) a vászonfehérítésre használt klóros víz „erejének” a meghatározására indigóoldatot javasol, először használja a bürettát [8] és pipettát (10. ábra).



9. ábra. Berzelius analitikai mérlege



10. ábra. Az első büretta és pipetta képe Descroizilles leírása alapján

A térfogatos elemzés kidolgozói és első alkalmazói főleg francia kémikusok voltak. A titrálás szó is a francia titre-ből ered. Gay Lussac J. L., akiről az előzőekben már volt szó, 1835-ben kidolgozott egy csapadékos ezüstmeghatározást, amely gyakorlati jelentőségénél fogva világszerte nagyon gyorsan elterjedt, s vele együtt a titrálás szó is. Salétromsavas közegben az egyenértékpontra észlelésére nincs szükség színjelző anyagra (indikátorra), mivel a részben kolloidálisan oldatban található  $\text{AgCl}$  közvetlenül az egyenértékpontra előtt koagulál [9]. Ez az ezüstmeghatározás finomított formájában a legpontosabb térfogatos módszerek közé tartozik és a XX. század legelején a relatív atomtömegek pontos meghatározására is használták [10]. Legnevesebb ebből a szempontból Richards T. W. (1868-1928), aki ilyen módon számos vegyi elem atomtömegének pontos meghatározását végezte el s ezért, mint ahogy már említésre került, 1914-ben kémiai Nobel díjban részesült [11].

Kis mennyiségű arzén, kimutatására dolgoz ki ma is bevált módszert Marsh (1836), melyet a mikroelemzés kiindulópontjának tekinthetünk. Az ammónia Nessler reagenssel való

kimutatása 1856-tól nyert alkalmazást s azóta mennyiségi meghatározásra is sikerrel használják ezt a reakciót.

Ebben az időszakban jelennek meg az első analitikai kémiai tankönyvek is, pl. Rose H. (1795-1864): “Handbuch der analytischen Chemie” (1829). Ezek közül legjelentősebb a Fresenius-é (1818-1897): “Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse” (1841) és 1855-ben [12] már a tizedik kiadásnál tartott. Nyolc nyelvre lefordították, többek között 1868-ban magyarra is. A könyv áttekinthető, ma is sikerrel elvégezhető rendszeres elemzést mutatott be, ellentétben az előző könyvekkel. A kénhidrogén több mint egy évszázados karrierjének elindítója, Gay-Lussac mellett, ugyancsak Fresenius.

Az első titrimetriával foglalkozó könyvet 1853-ben Schwarz H. (1824-1890) írta: Praktische Anleitung zu Maassanalysen (Titrimethode). Nagy érdeme e könyvnek, a reakcióegyenletek kiterjedt használata. Schwarz több térfogatos meghatározást dolgozott ki, ugyancsak javasolta a nátriumtioszulfát jodometriában való használatát.

Könyve nem érthette meg az újrakiadást mivel 1855-ben berobbant az analitikai kémiai irodalomba Mohr Fridrich híres könyve: “Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode” [13], mely hosszú évtizedekig, sőt az első világháborúig, újabb és újabb kiadásaival “uralta a mezőnyt”.

Mohr (11. ábra) legnagyobb érdeme, hogy javaslata alapján széleskörben elterjedt a normáloldatok és az egyenértéktömegek használata. Mohr sok maradandót alkotott, melyet a javasolt eljárások és laboratóriumi eszközök elnevezése máig megőrzött, egyesek szerint lezárta a titrimetria fejlődését. Valójában a tudomány egyetlen ágazata sem tekinthető véglegesen lezártnak. A titrálási görbék elmélete rendkívül sok újdonsággal szolgált [14]. A XXI. század küszöbén a térfogatos meghatározások is újszerű fejlődést mutatnak. A titrimetriában új dimenziókat sejtető Metrohm cég mind tökéletesebb titroprocesszorokkal lép a piacra [15, 16].

#### **4. Faraday a nagy vegyész**

Faraday (12. ábra), amellet hogy a kísérleti fizika génusza volt, nagy kémikusként is ismertté vált. Faraday M. (1791-1867) már két évtizeddel Mohr előtt megfogalmazta az elektrolízis alaptörvényét [17], és az elektrokémiai egyenértéket. Megállapította, hogy azonos töltésmennyiség hatására a minőségileg eltérő anyagokból különböző mennyiségek válnak le, és ezek tömegei egymással vegyileg egyenértékűek. Faraday szerint a hidrogén, oxigén, klór, jód, ólom, ón... elektrokémiai egyenértéke közelítően 1, 8, 36, 125, 104, 58 s ezek ma is elfogadható értékek. Ragyogó eredménye ez Faraday-nek és az akkori idők vegyészetének! Lehetőség adódott arra is, hogy ezen az úton a vegyi úton nyert egyenérték-tömegeket ellenőrizzék.

(Kísérlet: állítsuk elő egy coulombmetriás cellába bevitt jodidtartalmú alapoldatban a jódot. Jelezzük megjelenését.)

Faraday önerőből képezte magát, nem állt módjában a középiskolát sem elvégezni. Davy maga mellé vette laboratóriumába s titkáráként, de valószínű néha még szolgáljaként is foglalkoztatta. Rendkívüli tehetségét látva, igyekezett gátolni gyors elrehaladását.



11. ábra. Mohr Fridrich arcképe



12. ábra. Faraday Michael (1791-1867) (1806-1879) gyógyszerész arcképe

## 5. Fresenius különleges szerepe

Visszatérve Fresenius C. R.-hez (13. ábra), aki bevezette a rendszeres minőségi analitikai kémiát, 1862-ben beindította a “Zeitschrift für analytische Chemie” cím folyóiratot, amely a mai napig is megjelenik, de most már Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry címmel és angol nyelven közöl tudományos eredményeket. Annak idején ez a folyóirat első volt azok között, amelyek a vegyészet egy-egy ágának a művelését tűzte ki célul. Jóval később jelentek meg a szervetlen, szerves és fizikai kémiai beállítottságú folyóiratok, ez is bizonyítja az elemzések különleges szerepét és az analitikai kémia jelentőségét a vegyészet fejlődésében.



13. ábra. Fresenius Carl Remigius (1818-1897), a “Zeitschrift für analytische Chemie”-ből (1897)



14 ábra. Müller Ferenc arcképe (1740-1825)

## 6. Az elemek felfedezése és az analitikai kémia

Jelenleg 114-re becsüljük a felfedezhető és szinte fel is fedezett elemek számát. Mengyelejev azonban 1869-ben még csak 63 elemet tudott besorolni ragyogó rendszerébe. Berzelius 54 elemnek határozta meg a relatív atomtömegét.

Az ember hosszú idő alatt, fokozatosan fedezte fel, mutatta ki, ismerte meg az elemeket. Az őskorban és az ókorban mindössze 11 elemet, zömében fémeket ismertek. A flogisztionkorszakban sok új elemet, főleg fémeket fedeztek fel. Ennek oka a mutatkozó társadalmi igényben és az ehhez kapcsolódó kiterjedt ércvizsgálatokban keresendő. Az elemzési módszerek állandóan tökéletesedtek, a XIX. század második felétől ez még kifejezettebbé válik, megjelennek a műszerek. Ez a fejlődés tette lehetővé az újabb és újabb elemek felfedezését. A fejlődés fő mozgatója, főleg Európában, a mind újabb elemek felfedezésének igénye. Az elemek zömét is Európában fedezték fel. A XVIII. században, főleg Svédországban, a forrasztócső használata jelentett nagy segítséget. Az ugyancsak svéd Scheele C. W. nevéhez 5-7 elem felfedezése fűződik. A flogisztionkorszak porosz vegyészei három elemmel, míg Franciaország és Anglia két-két elemmel szerepelnek.

Müller Ferenc (1740-1825) is felfedezett egy elemet Magyarországon, aki Selmechányán tanult, 1769-ben az erdélyi kincstári bányáknál bányatiszt, majd Erdély bányaigazgatója lett (L. 14. ábra). Elemzése során egy erdélyi, a Nagyág környéki nagyágit elnevezés, ércfajtát is vizsgált, amelynek az aranytartalmát csak részben tudták kivonni. A történethez az is hozzátartozhat, hogy valószínű Ion Armindeanu földérmével találta ezt a foszforeszkáló ásványt, amelyet eljuttatott Nagyszebenbe Müller Ferenchez [18]. Az érc összetételét illetően sok vitája adódott. 1782-es elemzése arra utalnak, hogy egy eddig ismeretlen félfémet, "metallum problematicumot" vagy "kérdéses fém" tartalmaz a nagyágit. Klaproth M. H. a neves berlini egyetem analitikai kémia professzora, kért Müllertől az ércből. 1798-ban Klaproth is igazolta az új fém és váratlanul el is keresztelte azt tellúrnak (Te).

Berzelius nevéhez is több elem - legalább négy - felfedezése kapcsolódik. Elektrolízis segítségével is sok új elem - közel nyolc - létezésére derült fény. Még vagy tíz elemet fedeztek fel az eddigi hagyományos vegyi elemzés módszereivel. Ezek között a germánium volt az utolsó 1886-ban. Újabb, érzékenyebb elemzési módszerek kidolgozására volt szükség a sokkal kisebb töménységben előforduló elemek felfedezésére. Megkönnyítette a munkát az 1869-ben megfogalmazott periódusos törvény. A vegyészek valóságos hajsztát indítottak a hiányzó elemek kimutatására, felfedezésére.

## 7. A színeképelemzés

A színeképelemzés a legelső érzékeny módszer volt mellékalkotók kimutatására és meghatározására, amelyet Bunsen R. (1811-1899) és Kirchhoff G. (1824-1887) dolgoztak ki a heidelbergi egyetem vegyészeti és fizika karán 1859-ben (15. és 16. ábra). Még ugyanabban az évben, ásványvizek lepárlási maradékában, két új alkálifémet: a céziumot és a rubidiumot sikerült felfedezniük [19, 20] színeképvonalaik révén (17. ábra).



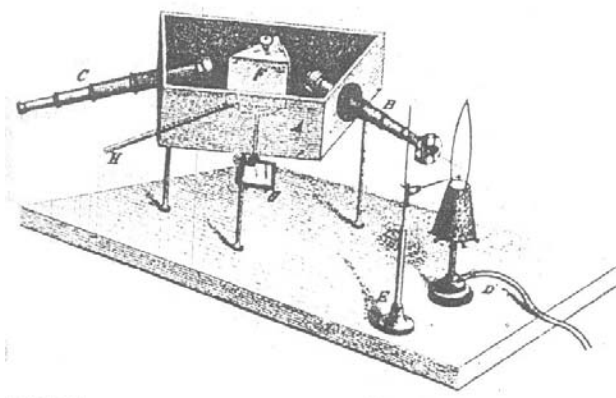
A gyorsan ismertté vált módszerrel, a következő években más kutatók felfedezték a talliumot (1861), az indiumot (1864) a héliumot (1870) - egyelőre csak a Napban -, a galliumot (1875), majd a ritkaföldfémek csoportjában a holmiumot, itterbiumot, lutéciumot, neodimiumot, praeodimiumot, szamáriumot és túliumot. A színeképvonalaik segítségével kimutatott elemeket azután rendre vegyi úton is előállították. Ma már nyilvánvaló, hogy a ritkaföldfémek felfedezését csak a kis anyagmennyiségek vizsgálatára alkalmas színeképelemzés tette lehetővé, amelynek birtokában azonosíthatták és folyamatosan ellenőrizhették ezen rendkívül hasonló vegyi sajátságú elemek szétválasztását.



15. ábra. Bunsen R.W. (1811-1899) arcképe



16. ábra. Kirchhoff G.R. (1824-1887) bélyegképe



17. ábra. Bunsen és Kichhoff első színeképelemz készüléke



18. ábra. Than Károly arcképe - festmény -

## 8. Bunsen és a titrimetria

A színeképelemzés felfedezése előtt Bunsen jelentőset alkotott a jodometriában is. Alkálójodid felesleg alkalmazásával egy sor oxidálószer meghatározását írta le. A felszabaduló jód mennyiségét kénessavdattal mérte. [21].

A hosszú életkort agglegényként megért Bunsen, végtelenül szerény, rendkívül találékony, de legendás híró, szórakozott egyetemi tanár volt. Amit tudós elérhetett, címet, rangot, kitüntetések megkapott. Nagy felfedezései mellett, mai napig is használatos laboratóriumi tárgyak, pl. Bunsen-égő és -állvány, vízszugárvizsgáló, emlékeztetnek a kiváló

kísérletezőre. Bunsennek magyar tanítványai is voltak: Eötvös L., Ilosvay L., Lengyel B., Than K. és Wartha V.

Főleg a kénessav mérőoldat előállítása, hatóerejének megállapítása és állandóan tartása nehéz feladatot jelentett. Bunsen mégis ezt a sok hibát rejtegető mérőoldatot használta. Úgy a kénessav mint később a nátriumtioszulfát hatóértékének beállítása sokáig csak a nagy tisztaságú jódra történt.

A káliumbijodát a jódnál sokkal kényelmesebb hatóérték-beállítást tett lehetővé s ezt nátriumtioszulfát-oldatra Than Károly (1834-1908) ajánlotta 1890-ben [22]. Később ezt az anyagot lúgok beállítására is sikerrel alkalmazták. A sav-lúgmérés terén, ezen felül is maradandót alkotott. Javasolta erős savak hatóértékének beállítására a kálium-hidrogénkarbonátot [23], amely ma is a legkedveltebb elsőrendű titeranyag. Than Károly (vö. 18. ábra) az 1860-ban magyar nyelven induló budapesti egyetem első kémia professzora és szinte egy félévszázadig oktatta és bocsátotta szárnyra a kiváló képzettség vegyész nemzedéket míg tanszékén a kor színvonalát tükröző kutatómunkát szervezett.



19. ábra. Cannizzaro Stanislaw (1826-1910) arcképe



20. ábra. Winkler Lajos (1863-1939); fénykép

Winkler Lajos a legnagyobb magyar elemző vegyészek közé tartozik, Aradon született. Than Károly tanársegéde volt és 1908-tól utóda is (20. ábra). Harminc évig vezette a Szerves és Analitikai Kémiai Tanszéket. 200-nál több dolgozata jelent meg. Egyik legelterjedtebb módszere a vízben oldott oxigén jodometriás meghatározása [24], ma is alapvető viszonyítási eljárás. Ismertek ammónia meghatározásai [25] és a zsírok jódbromszámára kidolgozott módszere.

## 9. Szerves reagensek az elemzésben

A XIX. század második felében a növényi kivonatokon kívül tért hódítanak az első szerves kémszerek, melyekkel az ionok kimutatása nemcsak érzékenyebbé de jellemzőbbé is vált. A legelső mesterségesen előállított szerves reagens Griess-től (1820-1888) ered, aki a diazotálási reakciókat tanulmányozta [26] és felfigyelt annak analitikai jelentségére is (1861 és 1878). Ilosvay Lajos (vö. 21. ábrát) vizsgálta meg részletesen az analitikai alkalmazás lehetőségét [27] és ettől kezdve széleskörben használatos a Griess-Ilosvay reagens a nitrit-ion nagyon érzékeny és jellemző kimutatására.



(Kísérlet: ecetsavas közegben az  $\alpha$ -naftilamin és szulfanilsav keveréke a nitrition jelenlétében erős vörös szineződést ad. Ügyelni kell arra, hogy a kimutatásra híg nitritiont tartalmazó oldatot használjunk, mivel töményebb oldatokban a szineződés gyengül, vagy eltűnik, a nitrition a színes termékkel is reagál.)

Ilosvay Lajos (1851-1936) Désen született. Baeyer, Berthelot és Bunsen tanítványa volt. 1882-től hazatér és több mint ötven évig a Budapesti Műszaki Egyetem professzoraként, életének utolsó szakaszában a Magyar Tudományos Akadémia alelnökeként is tevékenykedett (21. ábra). Gáz- és víz-elemzések terén is maradandót alkotott. 1888-ban jelentette meg a “Chemia alapelvei” című könyvét.

Az elemek felfedezésének folyamatát végig kísérik a hibás kimutatások és döntések sorozata, az elsőbbségi viták. Belátható, hogy az elemző vegyészeknek nagy a felelősségük az eredmény megfogalmazását illetően.

A színképelemzés lehetővé tette a nyomelemzés kialakulását, a korábban egységes összetételnek vélt ásványokban újabb és újabb elemeket fedezhettek fel. A kell körültekintés hiánya, a vizsgálati módszerek teljesítőképességeinek korlátozott szintje, valamint a feladat bonyolultsága miatt a kutatók gyakran téves eredményekre jutottak. Az elmondottak igazolására szolgáljon Ilosvay Lajos idézett könyvéből egy részlet [28], melyből látható hogy a 64 akkor ismert elem mellett 17 létezését hibásan állapították meg (vö. 22 ábra), igaz egyes elnevezések más később felfedezettekre átruházódtak.



21. ábra. Ilosvay Lajos arcképe

## E L E M E K.

## I.

1. Aluminium.	23. Hydrargyrum.	44. Rhodium.
2. Argentum. Ezüst.	Kénese. Higan.	45. Rubidium.
3. Arsenicum.	24. Hydrogenium.	46. Ruthenium.
4. Aurum. Arany.	25. Indium.	47. Selen.
5. Barium.	26. Jod.	48. Silicium.
6. Beryllium.	27. Iridium.	49. Stannum. Ón.
7. Bismuth.	28. Kalium.	50. Stibium. Antimon.
8. Borum.	29. Lanthan.	51. Strontium.
9. Brom.	30. Lithium.	52. Sulphur. Kén.
10. Cadmium.	31. Magnesium.	53. Tantal.
11. Cæsium.	32. Mangan.	54. Tellur.
12. Calcium.	33. Molybdæn.	55. Terbiun.
13. Carbonium. Szén.	34. Natrium.	56. Thallium.
14. Cerium.	35. Nikkel.	57. Thorium.
15. Chlor.	36. Niob.	58. Titan.
16. Chrom.	37. Nitrogenium.	59. Uran.
17. Cobalt.	38. Osmium.	60. Vanadin.
18. Cuprum. Réz.	39. Oxygenium.	61. Wolfram.
19. Erbium.	40. Palladium.	62. Zincum.
20. Ferrum. Vas.	41. Phosphor.	63. Zirkonium.
21. Fluor.	42. Platina.	64. Yttrium.
22. Gallium.	43. Plumbum. Ólom.	

## II.

1. Austrium.	7. Germanium.	13. Philippium.
2. Davyum.	8. Hesperisium.	14. Polymnestum.
3. Decipium.	9. Ilmenium.	15. Praseodym.
4. Dianium.	10. Lavoisium.	16. Scandium.
5. Erebodium.	11. Neodym.	17. Vesbium.
6. Gadenium.	12. Neptunium.	

22. ábra. Elemek táblázata 1888-ban

A II. pontban néhány hibásan felfedezett elem szerepel (Ilosvay Lajos: "A chemia alapelvei"-bl)

1872-ben Kopp, Hofmann 1864-es megfigyeléseiből kiindulva javasolta a difenilamint kénsavas közegben a nitrát- és nitrition kimutatására. 1876-ban a szalicilsav használatát javasolják, főleg a Fe(III)ion kimutatására. A csersav (1881) és a pirogallol (1887) felhasználásáról ekkor vehetők az első jelzések.

Az első tömeg szerinti meghatározásra és a Co(II)-ion kimutatására használható, szintetikus előállított, szerves kémszer, az  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftol és erre a célra 1885-ben Ilinski valamint Knorre javasolta [29].

## 10. A fizikai kémia kezdetei

Főleg a mennyiségi meghatározások iránti igény, a műszerek mind szélesebbkörű felhasználását tette szükségessé. Így volt ez a spektrometria és a polarimetria esetén is. Guldberg

és Waage (vö. 23. ábrát) megfogalmazza a tömeghatás törvényét [30], amely a vegyi átalakulásokra vonatkozó legáltalánosabb törvényszerűségek egyikévé válik. Alapvető értelmezését van't Hoff [31] adta meg 1877-ben. Egyensúlyban a két ellentétes irányban lejátszódó reakció sebessége egyenlővé válik. Hittorf szerint a villamos áramban két féle részecske vesz részt. Kohlrausch megállapítja, hogy a különböző ionok mozgékonyasága eltérő.



23. ábra. Guldberg C. M. és arcképe



24. ábra. Gibbs Wilard Waage P. arcképe norvég bélyegen

## 11. A korszerű elméleti analitikai kémia megjelenése. Ostwald Wilhelm kora

Töretlenül folytatódik a fizikai kémia felfelé ívelése.

1882 és 1887 között Hoff van't és Raoult F. M. (1830-1901) megfogalmazzák a híg oldatok törvényeit. Le Chatelier Henri (1850-1936) francia és Gibbs Willard (1839-1903) amerikai tudós különböző módszerekkel vizsgálták a kémiai egyensúly hőmérséklet- és nyomás-függését. Gibbs (L. 24. ábrát) 1876-ban levezette a fázisszabályt. Le Chatelier 1887-ben (L. 25. ábrát), különféle reakciók tanulmányozása alapján, megfogalmazta a legkisebb kényszer elvét, mely jól kiegészíti a tömeghatás törvényét abból a szempontból, hogy miért s főleg miként lehet az egyensúlyi folyamatokat bármelyik irányba befolyásolni.



25. ábra. Le Chatelier Henry arcképe



26. ábra. Arrhenius Svante (1859-1927) a laboratóriumban

1883-ban az uppsalai egyetemen, Arrhenius Svante (1859-1927) doktori disszertációjában kifejtette az elektrolitos disszociáció elméletét, majd erről első kis dolgozatban vezetőképességi adatai felhasználásával számolt be [32]. Elképzeléseit részletesen, a híg oldatok törvényével összhangban, 1887 és 1889-ben közölte [33]. Felfogása szerint az elektrolitok molekulái oldódáskor, az oldószer hatására, minden külső villamos feszültség alkalmazása nélkül ionokra esnek szét. Az új elképzelésekben rejlő lehetőségeket az ugyancsak fiatal rigai, de már nagyra értékelt professzor, Ostwald Wilhelm (1853-1932) ismerte fel. Később Arrhenius (26. ábra) és Ostwald együttműködtek tudományos téren.



27. ábra. van't Hoff (baloldalon) és Ostwald Wilhelm



28. ábra. Pregl Fritz fényképe

Ostwald széleslátókörű tudós volt, 1887-ben már könyvben foglalta össze a fizikai kémia alapjait és fizikai kémiai folyóiratot indított „Zeitschrift für physikalische Chemie” címmel. A tömeghatás törvényét alkalmazta a gyenge elektrolitokra. Arrhenius elméletét sokoldalúan értelmezte. Arrhenius, van't Hoff, Ostwald (27. ábra) és Nernst úttörő munkássága nagyban elősegítette a fizikai kémia kialakulását, melynek eredményei lehetővé teszik (és tették) az analitikai kémiában vizsgált jelenségek és vegyfolyamatok tudományos értelmezését is. Ostwald a tömeghatás törvényének és az elektrolitos disszociáció elméletének felhasználásával egy sor

elemzéstani folyamatot és sajátsgot magyarázott meg, így az oldatok savas illetve lúgos jellegét, az indikátorok működését, a sók hidrolízisét és a csapadékok oldódását. Ezen vizsgálódásait 1894, majd 1895-ben “Die wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie” (magyarul “Az analitikai kémia tudományos alapjai”) című könyvében [34] írta le, amely lényegében ma is az elemzés elméletének alapjait képezi. Ostwald W. 1909-ben vegyészeti Nobel díjat kapott a katalízis, vegyi egyensúlyok és a reakciósebesség terén elért eredményeiért.

Az analitikai kémiának a vegyészetből való kiválása Boyle R.-el veszi kezdetét folytatódik Bergman, Lavoisier, Richter, Proust, Dalton, Berzelius, Gay-Lussac, Faraday, Liebig, Wöhler, Kjeldahl, Fresenius, Avogadro, Mohr, Bunsen munkásságával és teljessé vált Ostwald Wilhelmnek fizikai kémiai alapokon nyugvó tanításával. Az eleinte teljesen tapasztalati tudományágként induló vegyi elemzés, akkorra korszerű kísérleti tudománnyá alakult, melyet keresztül-kasul átszönek a fizikai kémia és fizika matematizált törvényei.



29. ábra. Hevesy György arcképe

## 12. A kromatográfia is versenyre kel

Az adszorpciós kromatográfiát Cvet M. fedezte fel 1901-ben. A módszer csak 30 év múlva kezdett elterjedni az ioncsere, gáz és megoszlásos kromatográfiával együtt. Ezen elválasztási technika nagy sikerét képezte a karotinoidok (1931-ben: Kuhn R., Lederer E., és Winterstein A.), valamint az aminosavak elválasztása. Ez utóbbi megvalósításért Martin A. J. és Synge R. L. 1952-ben Nobel díjat kap [11]. A karotinoidok és vitaminok kutatásáért 1938-ban Kuhn R. vegyészeti Nobel-díjban részesült. A kromatográfia lehetőségei óriásiak és nagy befolyást gyakorolnak az analitikai kémia egészének a fejlődésére.

## 13. A szerves mikroelemzés és a szerves kémszerek további diadalútja

A szerves elemanalízis problémája már Berzelius idejében felvetődött és Dumas J. B. (1800-1834) valamint Carius G. L. (1825-1875) munkássága nyomán jelentős sikereket ért el. A múlt század elején a szerves elemanalízisnek kialakult a mikroválfa. A makroelemzések elsősorban a szerves kémia fejlődését segítették elő, a mikroelemanalízis értékes és döntő támogatást adott az élettani és életes kémiai kutatásoknak.

A mennyiségi mikroelemzés megalapítói Emich F. (1860-1940) és Pregl Fritz (1869-1930). Pregl F. (28. ábra) 1923-ban Nobel díjban részesült [11].

A XIX. század végén tovább folytatódik az újabb szerves kémszerek vizsgálata és sikeres alkalmazása. Így pl. bevezetik a már említett pirogallolt (1887), majd a fluoresceint (1897), a 2,2'-dipiridilt (1898) és a formaldioximot (1899). 1905-ben Csugaev L. A. (1873-1922) a dimetilglioximot ajánlja nikkel kimutatására és tömeg szerinti meghatározására. A legelterjedtebb szerves kémszerek közül feltétlenül említést érdemel a ditizon (1925) és az oxin vagy 8-hidroxikinolin (1927). Az analitikai felhasználásnak örvendő szerves reagensek előállítására

1930-tól kialakult az ezzel kapcsolatos finomvegyyszer-gyártás, amely azóta is állandó növekedést és bővülést mutat.

A nyomelemzés iránt is nő az érdeklődés. 1977-ben 140, legszigorúbb szempontok alapján kiválogatott, szerves kémszert javasoltak erre a célra, olyanokat amelyek leggyakrabban fotometriás meghatározásra alkalmaznak [35].

(Kísérlet: a komplex vegyületek között nagyon sok a színes. Így pl. a hexajódoplatinát(II)-ion barna színű. Képződése jól megfigyelhető a hexa-klóroplatinát oldatból KI oldat hatására. Az hihetnénk, hogy jód képzdik, de a keményítő nem kékül meg.)

A komplexképződésen alapuló térfogatós meghatározások a XX. század első évtizedeiben nem játszottak még jelentős szerepet. A komplexonoknak mint kelátképzőszereknek a század derekán történt alkalmazása a helyzetet gyökeresen megváltoztatta. Alkalmazása és elterjedése főleg Schwarzenbach Gerold (1904-1978) ilyen irányú vizsgálatainak köszönhető, aki a fémindikátorok használatát is bevezette.

#### **14. A huszadik század korszerű analitikai kémiájának történetéről**

A XX. századba lépve bizton elmondható, hogy az analitikai kémia nagykorúvá lett, fejlődése még magával ragadóbbá, rendkívülivé vált. A század második felére a műszerezettség tökéletesedését és meghatározóvá válását az automatizálás, számítógépesítés és robotizálás visszafordíthatatlanná tette.

A kémia felnőtté válásával a történeti tárgyalás befejeződik egyrészt mivel napjaink modern analitikai kémiája a tananyag részét képezi a leendő szakember az elméleti analitikai kémia különböző fejezeteivel ismerkedik, másrészt korunk elemző vegytana még nem történelem s hiányzik az idő az új eredmények értékének tárgyilagos megítélésére. Az a hatalmas fejlődés amely a múlt században az analitikai kémia terén bekövetkezett, tükröződik a rendelkezésre álló monográfiák és tankönyvek óriási és növekvő számában. Az elemzések új irányzatainak csupán a felsorolása is nagyon hosszadalmas lenne. A teljességre törekvésnek még a látszatát is kerülve a továbbiakban egyéni döntés alapján kiragadunk 2-3 ágazatot (pl. nemvizes közegek analitikája, tömegspektrometria radiokémiai elemzés), amelynek jelentősége esetleg átlagon felülinek tekinthető majd ezt követően az analitikai kémiai műszerezettség sokrétűségének felvillantásával jelezzük a fejlődési szintet és annak várható irányait.

#### **15. Más ágazatok**

A nemvizes közegek analitikája egy rendkívül fontos és szerteágazó terület. Az elemzések más, nemvizes közegekben való kivitelezése megsokszorozza az analitikai kémia teljesítőképességét. A nemvizes közegben való mennyiségi meghatározások elindítója Vorländer D. (1867-1941) volt, de rohamos fejlődése ezen vizsgálatoknak csak a hatvanas évekre tehető.

A titrálásoknál alapvető változást a műszeres végpontjelzés [36-41] és a coulombmetriás titrálások bevezetése hozott [6].

Szebellédy és Somogyi nemcsak felismerte a Faraday II. törvényében rejlő nagy analitikai lehetőségeket, de kezdettől megszabta a kutatás irányát és a célhoz jutás módját is. Szebellédy

László korai halála miatt a budapesti egyetemen, ahol Winkler Lajos helyét vette át, csak beindultak a coulombmetriás titrálásokkal kapcsolatos kutatások, amelyek a második világháború után már máshol folytatódtak nagy lendülettel.

A tömegspektrometria (angolul: mass spectrometry, MS) a legáltalánosabb elemzési módszer. Az elnevezés a szinképelemzéshez való hasonlósága alapján történt, de nevezhetnénk tömegképelemzésnek is, mely az egyes ionok, molekulaionok, molekulatöredékionok tömegének, esetleg töltésének pontos mérését jelenti elektromos és mágneses térben való eltérítés segítségével. Nagyon kis minta felhasználásával a legtöbb információt szolgáltatja. Más berendezésekkel kapcsolva a hatások sokszorozódik [42]. A fejlődés távlatait nehezen lehet pontosan felmérni, de belátható, hogy azok óriásiak.

A radioaktivitás jelenségének felhasználására az elemzések terén már a század elején sor került. Legelső alkalmazása a radioaktív-indikálás, az ún. izotóp-nyomjelzési technika, illetve az izotóphígításos módszer, mely Hevesy és Paneth 1913-ban megjelent egyik közleményéhez kapcsolódik [1, 11]. A radioaktivitáson alapuló másik módszer az ún. aktivációs elemzés, melynek kidolgozása ugyancsak Hevesy, továbbá Levy nevéhez fűződik [4]. Ily módon lehetővé vált, az akkorra már, az érdeklődés középpontjába került biokémiai folyamatok rendkívül eredményes vizsgálata. Hevesyt (29. ábra) ezért 1943-ban kémiai Nobel-díjban részesítették.

Hevesy Gy.(1885-1966) Budapesten végezte tanulmányait, megemlítenéd még, az előzőekben elmondottakhoz kiegészítésként, hogy 24 évesen Freiburgban doktorált. 26 évesen Rutherford mellé került. Dániában Costerrel felfedezi a hafniumot (1922).

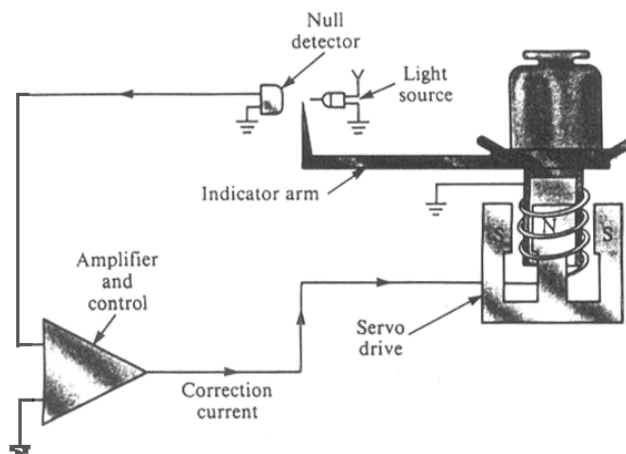
#### **16. A mai korszerű analitikai kémia még nem történelem! Elvek, műveletek, különleges vegyszerek, elemző berendezések a XX.század végén**

A továbbiakban néhány ábra (30-40. ábra), táblázat (1. táblázat), modul-vázlat segítségével felvillantjuk a teljességre törekvő monográfiák alapján [43-45] a kilencvenes évek elemzési elveit és berendezéseit a tömegmérés gyorsasága, pontossága és megbízhatósága és kivitelezésének kényelmessége tekintetében szinte felmérhetetlen változásokon ment át (30-32. ábra).

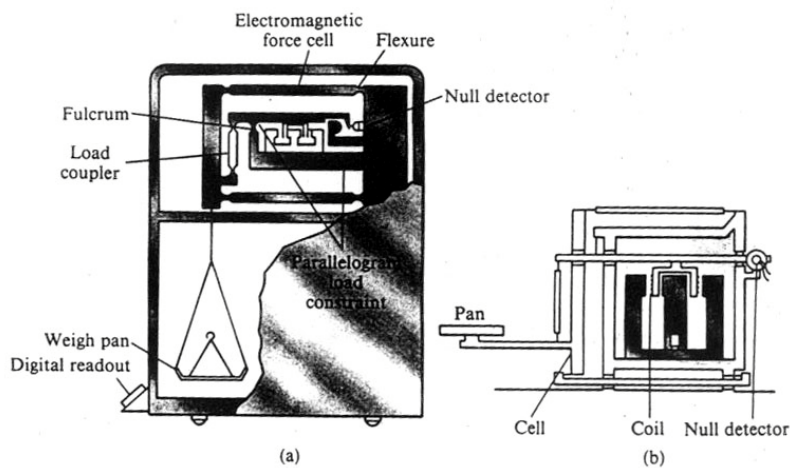
Az utóbbi félévszázadban a tömegmérés gyorsasága, pontossága és megbízhatósága és kivitelezésének kényelmessége tekintetében szinte felmérhetetlen változásokon ment át (30-32. ábra). A derivatográfok olyan tökéletesített termomérlegek amelyek egyidejűleg többféle műveletet/mérést és feldolgozást valósítanak meg. Ezen berendezések kialakításához Erdey, L., Paulik F. és Paulik J. hozzájárulása elvülhetetlen (33. ábra).

A kis mértékben szennyezett, könnyen szűrhető csapadékok leválasztása a tömeg szerinti meghatározások helyes kivitelezésének fontos feltétele. A homogén lecsapás bevezetése (a lecsapószer csökkentett sebességgel való előállítás) nagy mértékben teljesítette ezen elvárásokat (34-35. ábra). A lecsapószer ellenőrzött sebességgel való előállítására számos módszert dolgoztak ki (vö. 2. számú táblázatot)

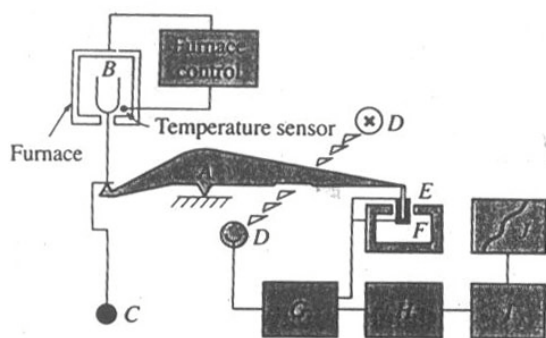




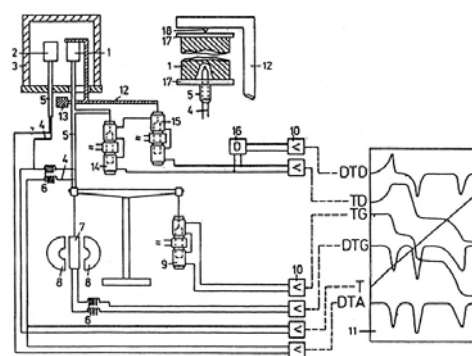
30. ábra. Elektronikus analitikai mérleg



31. ábra. Szám kijelzésű analitikai mérleg

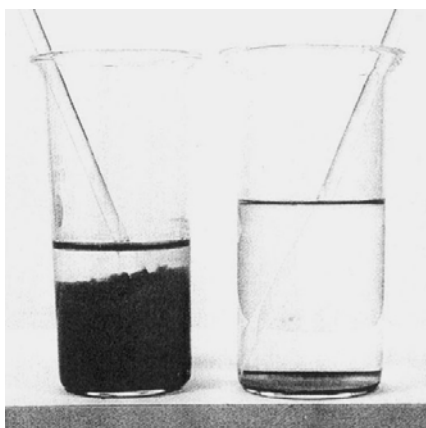


32. ábra. A termomérleg vázlat

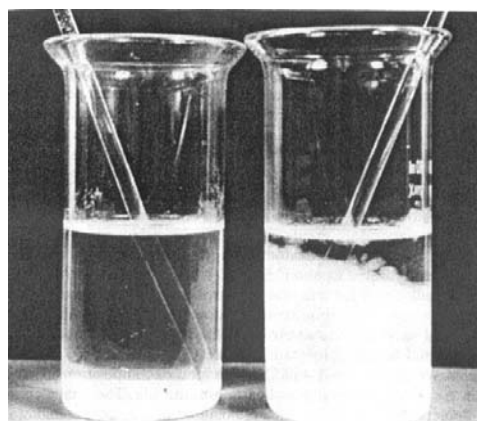


33. ábra. Derivatográf az egyidejű TG (Termogravimetria) és TD (Termodilatometria), ezek deriváltjainak (DTG és DTD), valamint DTA (Differenciál Termikus Analízis) vizsgálatok elvégzésére





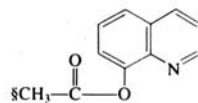
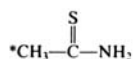
**34. ábra.** *Fe(III) lecsapása (~0,1 g)  $\text{NH}_3$ -al (bal pohár) és homogénlecsapás körülményei között karbamiddal (jobb pohár)*



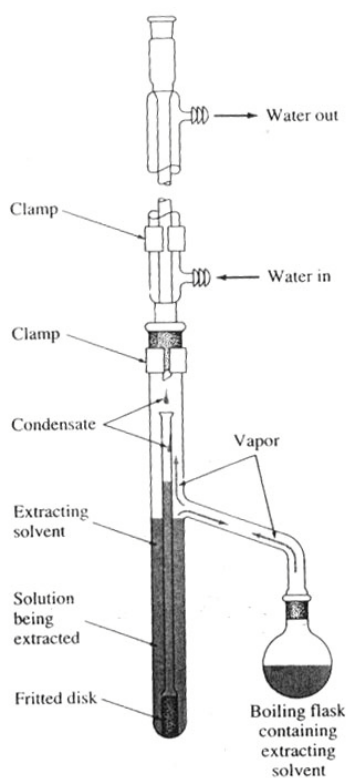
**35. ábra.** *Hidratált alumíniumoxid képződése a) a homogénlecsapás körülményei között; b) a lúg közvetlen adagolásakor.*

**1. táblázat.** *Lecsapószerek előállítási módjai a homogén leválasztás körülményei között*

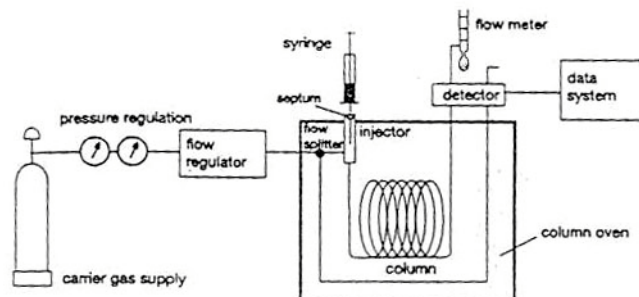
METHODS FOR THE HOMOGENEOUS GENERATION OF PRECIPITATING AGENTS			
Precipitating Agent	Reagent	Generation Reaction	Elements Precipitated
$\text{OH}^-$	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_4^+ + 2 \text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
$\text{PO}_4^{3-}$	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ethyl oxalate	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
$\text{SO}_4^{2-}$	Dimethyl sulfate	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$\text{CO}_3^{2-}$	Trichloroacetic acid	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
$\text{H}_2\text{S}$	Thioacetamide*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetyl + hydroxylamine	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2 \text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxyquinoline§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



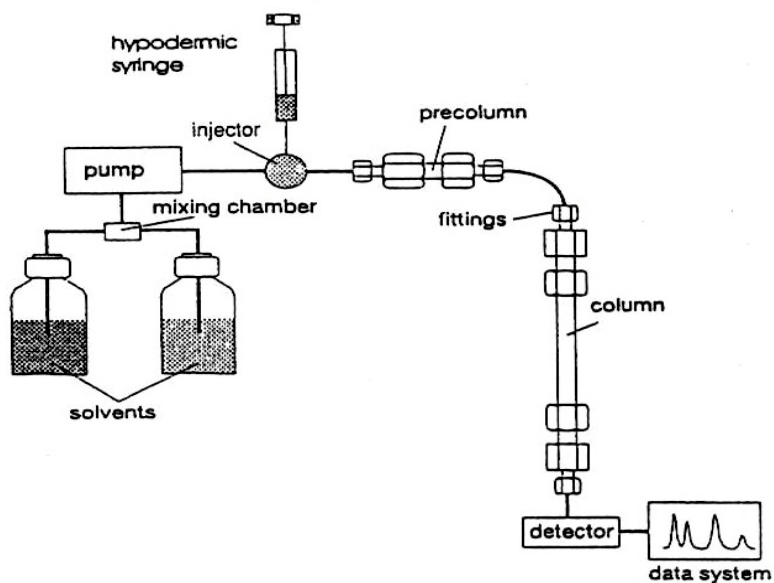
Az elválasztások klasszikus módszerei közé sorolható a csapadékképzés mellett a kirázás is. A 36. ábra egy nagy hatásfokkal működő kirázó (extrakciós) berendezést mutat be. A korszerű kromatográfiás elválasztások két alapvető berendezése a 37. és 38. ábrán látható.



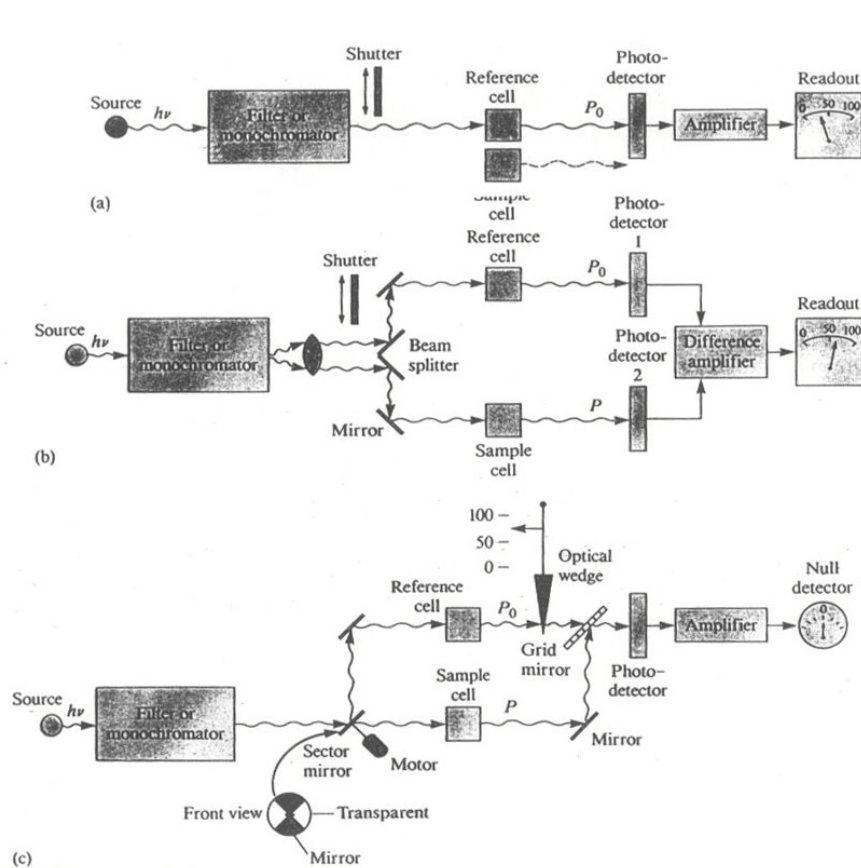
36. ábra. Soxhlet típusú extraktor



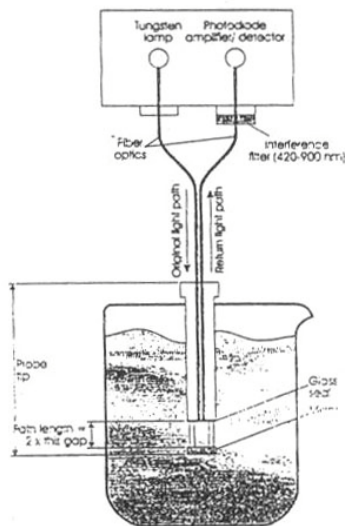
37. ábra. Gázkromatográf vázlatos készülékábrája



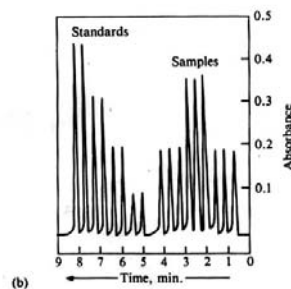
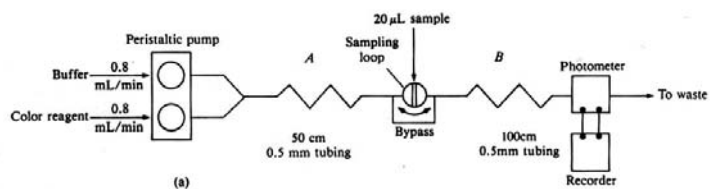
38. ábra. Nagy hatásfokú folyadékkromatográf, ún. HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) berendezés vázlatos szerkezete



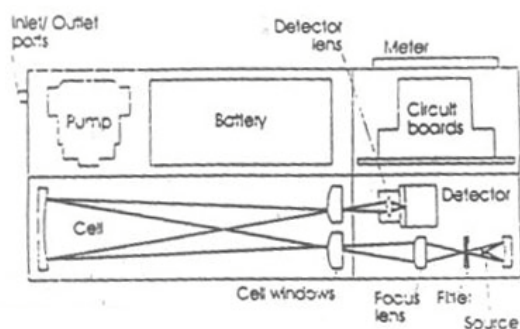
39. ábra. Fotométerek és spektrofotométerek elvi bemutatása a) egysugaras berendezés; b) kétsugaras berendezés térben elkülönülő nyálabbal; c) kétsugaras berendezés időben elkülönülő csatornákkal



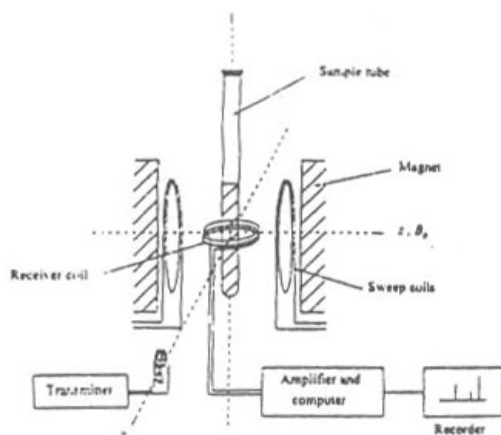
40. ábra. A látható hullámhossztartományban működő fényszál (kvarcüvegcsál) fotométer elvi vázlata



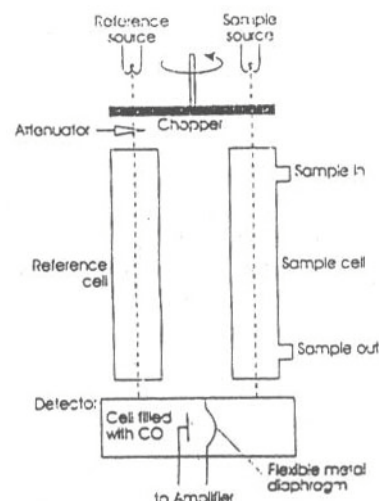
41. ábra. Víz Ca-tartalmának meghatározása FIA-berendezés segítségével



42. ábra. Hordozható IR-szűrős fotométer gázelemzés céljára

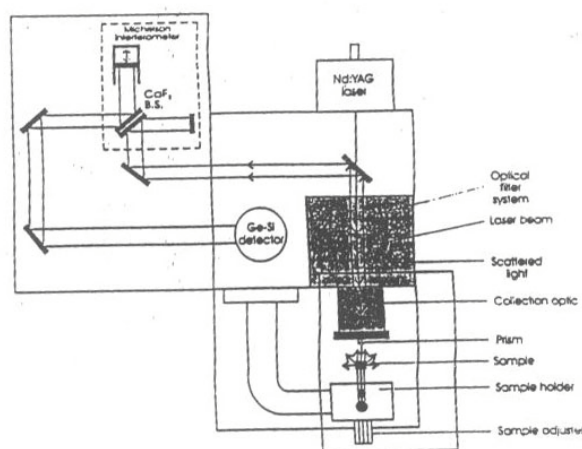


44. ábra. Mágneses magrezonancia (MMR) berendezés - angolul NMR: Nuclear Magnetic Resonance vázlatos felépítése

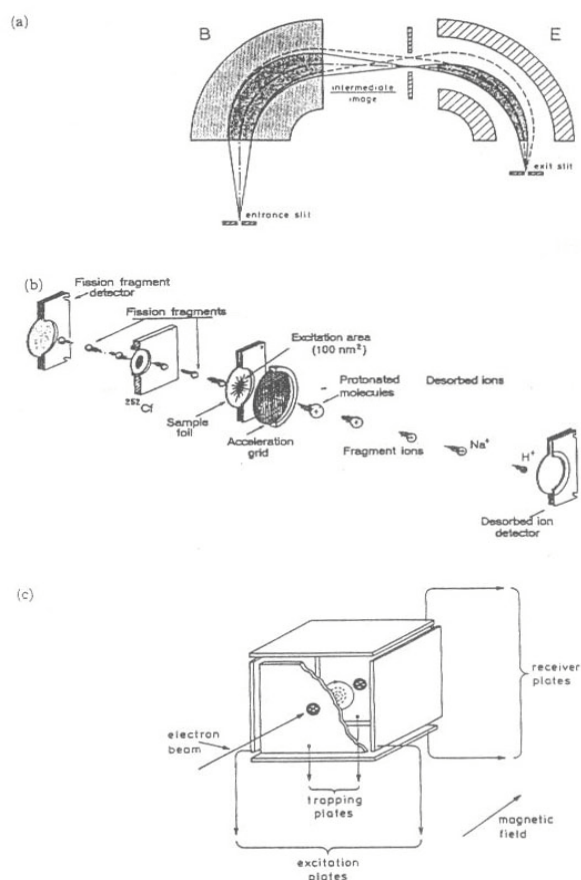


43. ábra. IR fotométer CO elemzésre gázmintákból

A fényelnyelésen alapuló optikai mérőberendezések rendkívül változatosak és széleskörű felhasználásnak örvendenek úgy a látható (VIS) és ibolyántúli (UV) mint a vörösön-inneni (IR) színeképtartományban. A Raman spektroszkópia főleg a szerkezetvizsgálatokat segíti. (V.Ö 39.-44. ábrát). A 41. ábra az áramló oldatba fecskendezéssel végzett elemzést (FIA – Flow Injection Analysis) mutatja be fotometriás érzékeléssel.

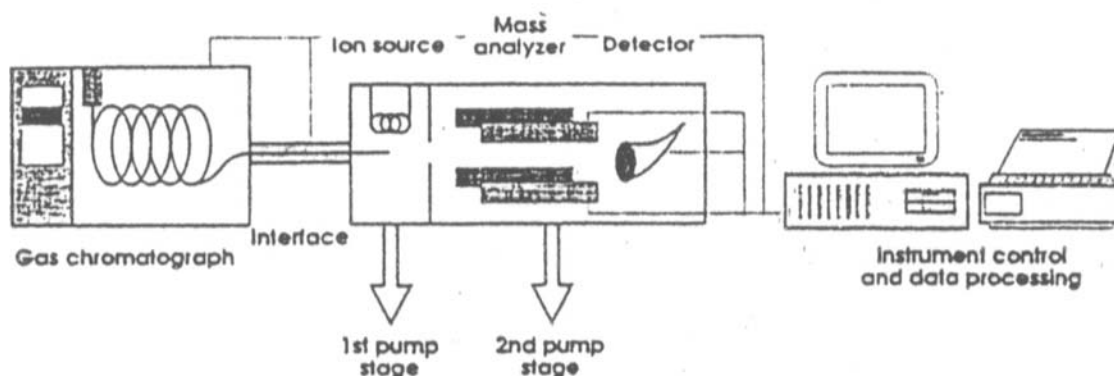


45. ábra. Fourier transzformált (FT) Raman spektrométer optikai diagramja

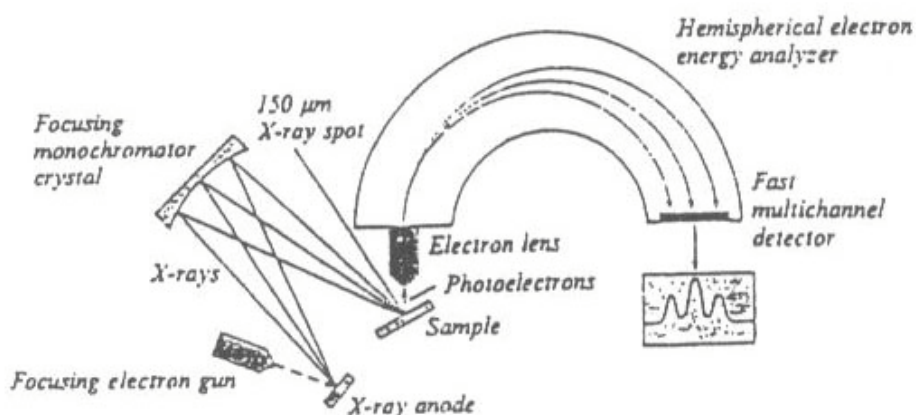


46. ábra. Tömegelőzők: a) Kettős fókuszálós elemzők; b) Plazma deszorpciós tömegspektrométer (PDMS); c) Ion-ciklotronrezonancia elemzők (ICR), esetleg Fourier transzformált megoldással (FT-ICR)

Az MMR-spektroszkópia elsősorban szerkezetvizsgálatokra, de minőségi és mennyiségi meghatározásokra is alkalmas (45. ábra). A tömegspektrometria (MS) rendkívüli teljesítőképességéről már volt szó. A 46. ábra ezen berendezéseknek három legfontosabb típusát mutatja be. Fokozott elemzési teljesítmény érdekében ún. kapcsolt berendezéseket (hyphenated instruments) használnak, pl. gázkromatográf-tömegspektrométer együtt (47. ábra).

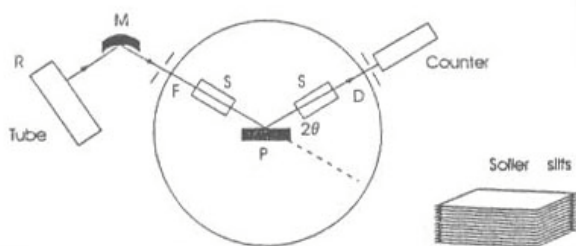


47. ábra. A GC-MS kapcsolt rendszer alapvető összetevői

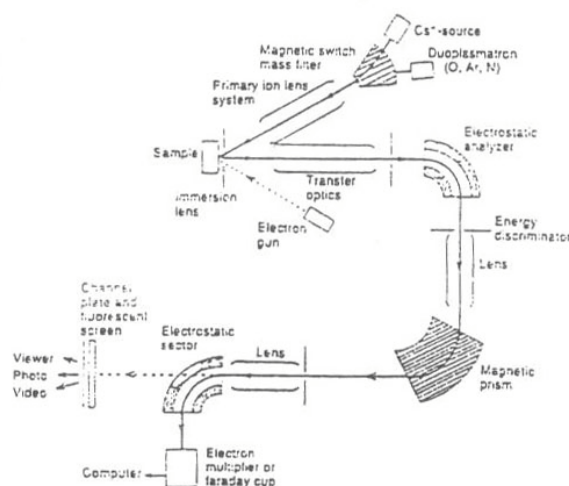


48. ábra. XPS elemző berendezés vázlata

A szilárd anyagok felületének vizsgálata fontos elemzési feladattá lépett elő. A felületről távozó fotonok (Röntgen-fotonok) energiáinak mérésére szolgál a Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (X-Ray photoelectron spectroscopy - XPS). Az XPS berendezést a 48. ábra mutatja be. A szilárd anyagok szerkezetvizsgálatát szolgálja a Röntgensugár diffraktométer (49. ábra). A felületvizsgálat ionbombázással is eredményre vezet. A másodlagos ionspektrometria tömegszinképelemzés segítségével (Secondary ion mass spectrometry SIMS) elemzi a felületből távozó (kilökött) ionokat (50. ábra).



49. ábra. A Bragg-Brentano elv alapján működő por-diffraktométer

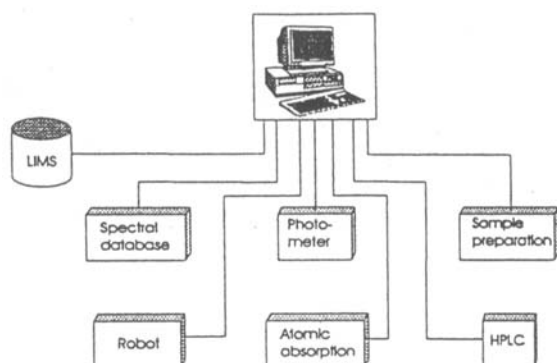


50. ábra. Dinamikus SIMS készülék elvi vázlata

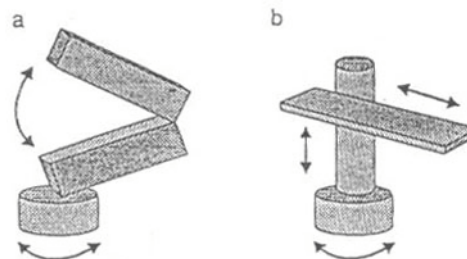
A számítógépesítés nagy lehetőségeket teremtett a különböző elemzőműszerek összekapcsolására, robotizált működtetésére, helyi hálózati tömb kialakításával (LAN). Egy ilyen hálózat tartalmaz egy laboratóriumi és információs irányító rendszert (Laboratory-and-Information-Management-System (LIMS)), melyben a mintákra vonatkozó minden adat, valamint a kutatási terv előrehaladása tárolható és később feldolgozható (51. ábra). A robotizálás az



automatizálás további kiterjesztéséhez járul hozzá. Az 52. ábra a két legelterjedtebb robotkart mutatja be.

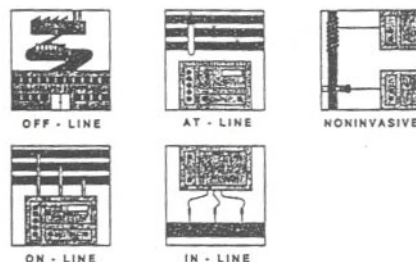


**51. ábra.** Helyi tömbhálózat (Local Area Network - LAN) kialakítása az elemző műszerek, robot és LIMS összekapcsolására



**52. ábra.** A robotkarnak emberszerű (a) és hengeres (b) kivitelezése.

Az termelési folyamat minden szakaszának állandó és mind szigorúbb ellenőrzése az ún. folyamat-analitika kialakulását tette szükségessé (process analytical chemistry). Jelenleg a folyamat-elemzés öt lépése különíthető el (53. ábra): 1) központosított, távoli elemzési technika (off-line); 2) közelebbi, kisebb központosítású - at-line - technika; 3) külön vonalas leágazó technika (on-line); 4) egyetlen vonal technika (in-line); roncsolásmentes beavatkozást megvalósító technika (noninvasive).



**53. ábra.** A folyamat-elemzési technika fajtái

## Könyvészet

- 1] BALÁZS Lóránt: *A kémia története I*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1996.
- 2] SIMONYI Károly: *A fizika kultúrtörténete*, Gondolat Kiadó, Budapest, 1978.
- 3] SZABADVÁRY Ferenc: *Geschichte der analytische Chemie*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
- 4] SZABADVÁRY Ferenc: *Az analitikai kémia módszereinek kialakulása*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
- 5] FARADAY, M.: *Az elektrolízis törvényeinek a megfogalmazása*, 1833  
In: Szabadváry F.: *Geschichte der analytischen Chemie*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966, 347, 369.
- 6] SZEBELLÉDY L.-SOMOGYI L.: *Z. anal. Chem.* 1938, 112. 313, 322, 323, 385, 391, 395, 400.

- 7] BERZELIUS, J.J.: *Jahresber. Fortsch.*, 1832, 11, 44-48.
- 8] RANCKE-MADSEN, E.: *The Development of Titrimetric Analysis till 1806*, Copenhagen, 1958.
- 9] ERDEY László: *Bevezetés a kémiai analízisbe*, Második rész, Tértfogatos analízis, Nyolcadik kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1965.
- 10] SKOOG, D. A.–WEST, D. M.–HOLLER F.J.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*” Saunders College Publ., Fort Worth, 1992.
- 11] VÉSZITS Ferencné (szerkeszt): *A Nobel díjasok kislexikona*, 2. javított és bővített kiadás, Gondolat, Budapest, 1985.
- 12] FRESENIUS, C.R.: *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, 7. Auflage Braunschweig, 1852.
- 13] MOHR, Fridrich: *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*, Braunschweig, 1855.
- 14] MUZSNAY Csaba: *A titrálások és a titrálási görbék elmélete*, Magyar nyelvű szakeladások a 2001-2002-es tanévben, Vegyészmérnöki Kar, Kolozsvár, 2002 - megjelenés alatt.
- 15] Metrohm Ion Analysis Karl Fischer Titrators 737 KF Coulometer, Herisau (Svájc), Metrohm Ltd., 1995, 12 old.
- 16] Metrohm Ion Analysis Potentiometric Titrators, 736 GP Titrimetric, Herisau (Svájc), Metrohm Ltd., 1997, 8 old.
- 17] FARADAY, M.: *Phil. Trans.*, 1833, V. 23-52; *Phil. Trans.*, 1834, V. 77-122; *Phil. Trans.*, 1834, V. 124, 77 és 111 old.
- 18] CRIAN, I. A.: *Chimie analitic*, V.I. Univ. Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, 1978.
- 19] BUNSEN, R.W.–KIRCHHOFF, G.R., (Poggendorf): *Ann.*, 1860, 110, 161-189.
- 20] BUNSEN, R.W.: *Annalen*, 1861, 119, 107.
- 21] BUNSEN, R.W.: *Lieb. Ann.*, 1853, 86, 265.
- 22] THAN K.: *Math. und Naturwiss. Berichte aus Ungarn*, 1890, 7, 298 23.
- 22] \*\*\*: *Math. und Naturwiss. Berichte aus Ungarn*, 1889, 6, 128.
- 24] WINKLER, L.W.: *Ber.*, 1888, 21, 2843.
- 25] WINKLER L.W.: *Z. Angew. Chem.*, 26, 231, 1913.
- 26] GRIESS, P.: *Ber.*, 1879, 12, 426; *Lieb. Ann.*, 1861, 120, 333; *Ber.*, 1878, 11, 624.
- 27] ILOSVAY Lajos.: *Bull. Soc. Chim.*, 1889, 2, 347.
- 28] ILOSVAY Lajos: *A chemia alapelvei*, Természettudományi Társulat, Budapest, 1888.
- 29] ILINSKI, M.–KNORRE G.: *Ber.*, 1885, 18, 699.
- 30] GULDBERG, C.M.–WAAGE, P.: *Études sur les affinités chimiques*, imp. de Brogger u. Christie, Christiana, 1867.



- 31] van't HOFF, J. H.: *Ber.*, 1877, 10, 669-678.
- 32] ARRHENIUS, S.: *Suppl. Royal Acad. Sci.*, 1884, 8, 13-14.
- 33] ARRHENIUS, S.: *Z. phys. Chem.*, 1887, 1, 631-648; *Z. phys. Chem.*, 1889, 4, 226-248.
- 34] OSTWALD, W.: *Die wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*, Verl. von W. Engelmann, Leipzig, 1894.
- 35] FRIES, J.–GETROST, H.: *Organic Reagents for Trace Analysis*, Merck, Darmstadt, 1977.
- 36] KOLTHOFF, I. M.: *Konduktometrische Titrationsen*, Verl. Th. Steinkopff, Dresden, 1923.
- 37] PUNGOR Ernő: *Oszcillometria és konduktometria*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963.
- 38] KLUG Ottó–LOPATIN, B. A.: *New Developments in Conductometric and Oscillometric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 39] KOLTHOFF, I. M.–FURMAN, N. H.: *Potentiometric Titrations*, J. Wiley & Sons, London, 1931.
- 40] STOCK, J. T.: *Amperometric Titrations*, Interscience, New York, 1965.
- 41] KÉKEDY László: *Térfogatos analitikai kémia*, Dacia Könyvkiadó, Kolozsvár-Napoca, 1986.
- 42] KÉKEDY László (1995): *Műszeres analitikai kémia*, Válogatott fejezetek\*, Erdélyi Múzeum Egyesület, Kolozsvár, 1995.
- 43] KOLTHOFF, I.M.–ELVING P.J.–SANDELL E.B.(editors): *Treatise on Analytical Chemistry*, First Edition Interscience, New York, 1959-1963.
- 44] KOLTHOFF, I.M.–ELVING P.J.–SANDELL E.B.(editors): *Treatise on Analytical Chemistry*, Second Edition, Interscience, New York, 1980-84.
- 45] KELLER, R.–MERMET, J.M.–OTTO, M.–WIDMER, H.M.(Szerkesztők), *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

## A titrálások és a titrálási görbék elmélete

Dr. Muzsnay Csaba, egyetemi tanár  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,  
Analitikai Tanszék

### 1. A titrálásokról általában

A térfogatos meghatározások a tömegszerintiekkel együtt a mennyiségi elemzésnek legrégebbi ágát képviselik [1]. Módszerei kutatásának és alkalmazásának hagyománya van úgy Kolozsváron mint Erdélyben, Magyarországon és Romániában. Csak néhány nevet említek: Nyulas Ferenc, Georghe Spacu, Candin Liteanu, a ma is tevékeny Kékedy László, a magyarországiak közül: Than Károly, Ilosvay Lajos, Winkler Lajos, Erdey László, Szabellédy László s napjaink nemzetközileg elismert elemző vegyész: Pungor Ernő.

#### 1.1. A titrimetria rövid története

A titrimetriás módszerek alkalmazásai hosszú múltra tekintenek vissza. Az iparosodás kibontakozásával egyidőben, a XVIII. század elejével kezdődően, szükségessé vált a gyors és megbízható mennyiségi meghatározások kivitelezése.

A múltba tekintve, felsejlik, hogy esetleg Glauber J.R. nevéhez már 1658-ból mennyiségi meghatározások kötődnek. A legvilágosabb térfogatos módszerre vonatkozó leírás Claude Josef Geoffroytól (1683-1752) ered, mely az ecetek savtartalmának meghatározását az elemzendő oldatnak porított és szárított hamúzsírral való reagáltatásával kísérelte megoldani és a pezsgés követésével, illetve annak megszűnésének észlelésével jutott eredményre.

A vizek karbonát-tartalmának meghatározására a savval (kénsav, sósav) való csepegtető kezelést és a pezsgés elmaradását használták fel. A későbbi időkben Nyulas Ferenc is leírja ezt a módszert ásványvizek elemzésére.

A textilipar fejlődésével fontossá vált a klóros víz „erejének” a meghatározása. F. A. H. Descroizilles (1751-1825) indigóoldattal, pipetta és büretta felhasználásával oldotta meg az elemzést. Már az eddigiekből is következtethetünk arra, hogy a térfogatos elemzés bevezetői és kidolgozói főleg az ebben az időben dolgozó francia vegyészek voltak. A titrálás szó is a francia „titre”-ből eredeztethető.

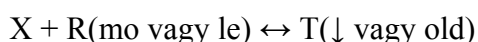
J.L.Gay-Lussac (1778-1850) tökéletesítette a klóros víz meghatározását, végül is az indigó-oldat helyett arzénessavat használt mérőoldatként, s az indigó a színjelző – indikátor – szerepét vette át. Ezzel a redoxi titrálások alapjainak lerakására került sor. Gay-Lussac nevével a fizika és az általános kémia területén is lehet találkozni, de az analitikai kémia és közelebbről a titrimetria berkeiben is további maradandó eredményeket mutatott fel. Különösen jelentős Gay-Lussac csapadékos ezüst meghatározási módszere, mely ma is a legpontosabb titrálás. Az ezüst-oldatoknak konyhasó-oldattal való titrálása csapadék képződéssel járó, argentometriás eljárás, egy indikátor nélküli meghatározás.

Richards T.V. nevét azért illendő itt megemlíteni, mivel az első Nobel-díjas aki elemző vegyészként kapta e kitüntetést, máskülönben 1914-ben első volt az amerikai díjazottak között is ezután következett az amerikai dömping. Jó néhány (25) elem atomsúlyát határozta meg

rendkívül megbízható módon. Nagy mértékben támaszkodott Gay-Lussac eredményeire és saját kifinomított tömeg szerinti ezüst- és klorid- meghatározásaira. Az atomtömegellenőrzésre kiszemelt elemnek a kloridjait állította elő nagyon tiszta állapotban s ezüsttel mérte ennek a vegyületnek a kloridtartalmát. Sok esetben állapított meg kisebb-nagyobb eltérést az addig érvényben lévő atomtömegekhez viszonyítva. Bevezette a nefelometriás módszert és ezt is alkalmazta atomtömegmeghatározásainál. 1908-ban összefoglalta ez irányú eredményeit „Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte” (Atomsúlyok kísérleti vizsgálatai) címmel. Nagyban elősegítette az Atomsúlyok Nemzetközi Bizottságának a megalakulását [2, 3].

#### 1.2. A titrimetria lényege és ágazatai [4]

Mint ismeretes ezen meghatározások vegyi átalakuláson alapulnak, melynek legegyszerűbb felírásmódja a következő:



A meghatározandó (X) alkotót ha a kémszer (R) szinte teljes mértékben termék (T) alakítja, akkor nagy a valószínűsége annak, hogy a vizsgált átalakulás felhasználható meghatározásra (l. később). Ha a termék nehezen oldódó csapadék ( $\downarrow$ ), annak elkülönítése után, tömegének meghatározása révén kiszámítható az oldatban található X mennyisége. Ez esetben tömegszerinti (gravimetriás) meghatározásról van szó és R a lecsapószer (le) szerepét játsza. Viszont akkor amikor R mérőoldatként (mo) szerepel, a termék mennyiségére nem a tömegéből – még akkor sem ha az nehezen oldódó csapadék – hanem a teljes átalakuláshoz szükséges (és felhasznált) R mennyiségéből (v-mL vagy m-gramm) lehet következtetni. Ezek a titrálások (titrări, titrations) aszerint, hogy a felhasznált mérőoldat térfogatát mérjük (v-mL), térfogatos vagy volumetriás módszerek, illetve a tömegét (m-g) határozzuk meg, tömegszerinti (súly-) titrálások (titrare masică, weight titration).

A előbbieken bemutatott közismert titrálásokon kívül a XX. század harmincas éveivel kezdődően rangos helyet foglalnak el a mennyiségi meghatározásokon belül a coulombmetriás titrálások, amelyek során a kémszer előállításához szükséges töltésmennyiség méri az X alkotó mennyiségét. Az alapelvet Faraday fektette le még 1833-ban [5], de csak százöt év múlva alkalmazta Szabellény és Somogyi elemzési célokra [6].

#### 1.3. A titrálási reakciókkal szemben támasztott követelmények

Jóllehet a hallgatóság már többé-kevésbé ismeri ezeket a követelményeket, gondolom nem érdektelen újboli felelevenítésük csupán gyors felsorolás formájában.

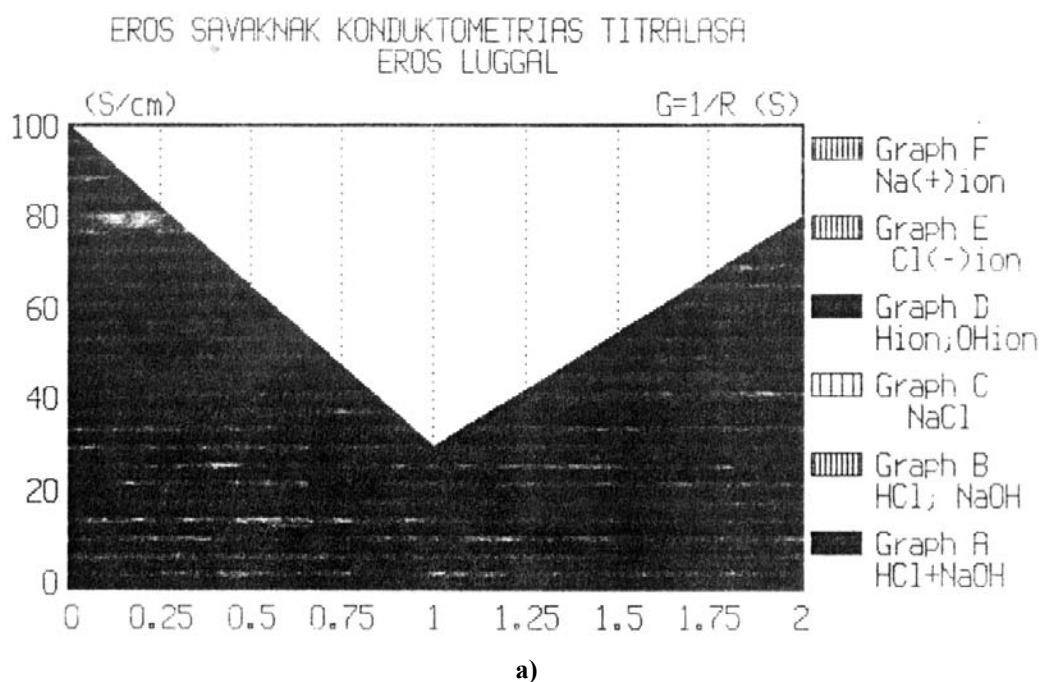
- az átalakulás pontosan ismert arányban, meghatározott sztöchiometria szerint játszódjon le;
- mellékfolyamatok teljes hiánya;
- az egyensúly gyors beállása;
- az átalakulásnak a kívánt irányba való gyakorlatilag teljes (99,9%) végbemenetele, ami azt is jelenti, hogy X-nek legfeljebb 0,1%-a nem alakult át s a meghatározás ebből eredő hibája  $\leq 0,1\%$ . Ez a hiba annál kisebb minél nagyobb az egyensúlyi folyamat képződési állandója (K). Általában, első közelítésként megállapítható, hogy  $K \geq 10^6$ . Az egyensúlyi állandó számszerű értéke végső soron attól függ, hogy reakció szimmetrikus vagy aszimmetrikus, illetve izovalens vagy heterovalens-e. K legnagyobb értékét a szimmetrikusizovalens, míg a legkisebbet az aszimmetrikus-

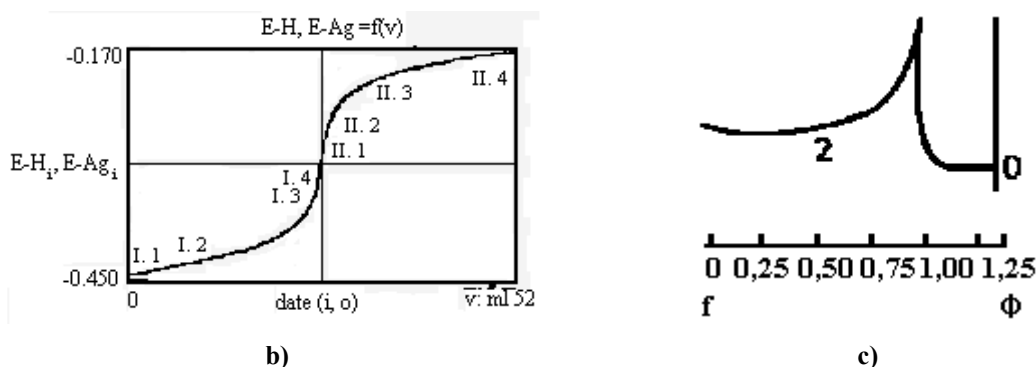
heterovalens átalakulásoknál éri el. Ezek összehasonlíthatósága céljából ugyanolyan kiinduló töménységeket kellett figyelembe venni;

- a vegyefolyamat gyakorlatilag teljes végbemenetele, a titrálás vége, illetve az egyenértékpont könnyen jelezhető legyen. A jelzés, indikálás megfelelő megválasztása nagyban hozzájárul a titrálás sikeres lebonyolításához.

#### 1.4. A titrálási folyamat követése – a titrálás mint művelet

Az X mennyiségi meghatározása a titrálás végének, az X és R egyenértékűségének a megállapításából áll. Ahhoz, hogy a titrálás végpontja megfelelő pontossággal értékelhető legyen követni (és ismerni) kell az oldat sajátságainak a titrálás során bekövetkező változását, helyesebben az átalakulásban résztvevő alkotók tulajdonságainak, végső soron töménységeinek a módosulását. Valójában a titrálandó oldat nagyon sok töménységtől függő sajátsággal bír s ezek közül elvileg bármelyiknek a változása követhető a titrálás során. Így például: szín, fényelnyelés (A), vezetőképesség (G), törésmutató (n), elektródpotenciál (E), redoxi potenciál ( $E_{\text{redox}}$ ), depolarizáló áramerősség ( $i_{\text{dp}}$ ), hőmennyiség (Q) (entalpia, szabadentalpia, fajhő), entrópia ( $\Delta S$ ), sűrűség ( $\rho$ ), dielektromos állandó ( $\epsilon$ ), éít. A kiválasztott paraméternek titrálás előrehaladásával (titráltsági fok –  $\Phi = v/v_e$ ), vagy mérőoldat mennyiségével (v-mL, vagy m-g) bekövetkező változását a titrálási görbék tükrözik. Három alapvető fajtája különböztethető meg ezen görbéknek (la.-1c. ábrák): a) egyenes szakaszú vagy lineáris, b) logaritmusos, illetve c) nemlineáris és nemlogaritmusos titrálási görbék. Mindhárom esetben a titrálás végpontjában a követett sajátság hirtelen, jellemző, jól megkülönböztethető és kiértékelhető változást mutat, mely lehetővé teszi ennek a pontnak megbízható meghatározását.





1. ábra

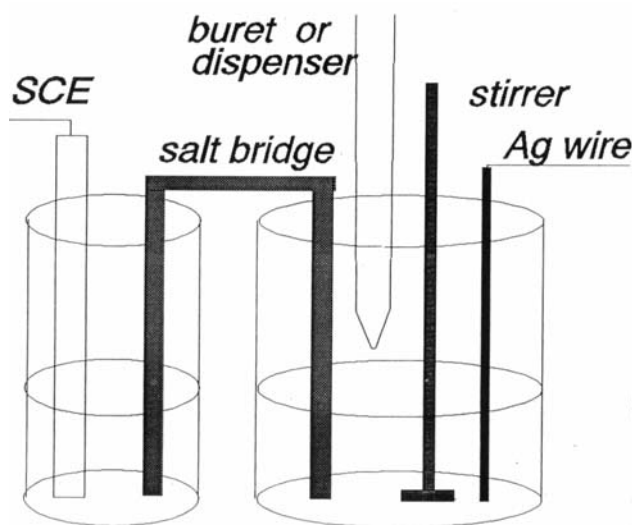
a) HCl konduktometriás titrálása NaOH-val b)  $\text{AgNO}_3$  potenciometriás titrálása KCl-al c)  $V(V)$  bipotenciometriás titrálása  $\text{Fe(II)}$ -vel (minden esetben vizes oldatok titrálásáról van szó)

### Az egyenértékpont, a titrálási görbék nevezetes pontjai és szakaszai

Az egyenértékpont meghatározása a titrálás elsőrendű céljaként fogható fel. A titrálási görbén a hirtelen változás szakasza foglalja magában a titrálás végpontját s ezzel a ponttal egybeesik, vagy hozzá nagyon közel található a titrálás egyenértékpontja. Elmondható, hogy a térfogatos meghatározások során a titrálás végső pontjának megfelelő térfogat ( $v_{vp}$ ) és az egyenérték-térfogat ( $v_e$ ) közötti különbség nagyon kicsiny s a legtöbb esetben elhanyagolható. Tehát:  $v_{vp} - v_{ep} \approx 0$  úgy az egyenes szakaszú (la. ábra) mint az S alakú, vagy logaritmikus titrálási görbe (lb. ábra) esetén megkülönböztethető két könnyen elkülöníthető rész [7]. Az I. az egyenértékpont előtti, míg a II. az egyenértékpont utáni rész. Figyelembevéve a  $\Phi = v/v_{eé}$  titráltsági fokot, ahol  $v$  a titrálás során beadagolt mérőoldattérfogat míg  $v_{eé}$  az egyenértékpontra beadagolt mérőoldat térfogata, az I. részben  $\Phi < 1$ , viszont a II. részben  $\Phi > 1$ .

Az lb. ábrán három nevezetes pont (I.1.; I.4.=II.1.; II.4.) és négy szakasz (I.2.; I.3.; II.2.; II.3.) szerepel. Az egyenes szakaszú titrálási görbén is könnyen elhelyezhetők ezek a pontok és szakaszok. A titrálási görbe kezdő pontja az I.1. pont, ahol  $\Phi = 0$ , míg az utolsó pontja a II. 4. és legkedvezőbb ha  $\Phi = 2$ , de ennél lehet kisebb is, így a  $\Phi \approx 1.5-2$  értékek is elfogadhatóak. A titrálási görbe legjellemzőbb és legértékesebb pontja az I.4.=II.1., vagy az EéP. Az EéP előtti és utáni részben legalább két-két szakasz különböztethető meg aszerint, hogy távolabb vannak az EéPtól (I.2. és II.3. szakaszok) illetve annak közvetlen közelében helyezkednek el. (I.3. és II.2. szakaszok).

Mérestechnikai szempontból viszonylag egyszerű módszerek alkalmazásával felvehetők az egyenes szakaszú, illetve S alakú titrálási görbék. A konduktometriás titrálások az esetek nagy részében egyenes szakaszú, míg a potenciometriásak logaritmikus görbékkel jellemezhetők. A konduktometriás titrálások során az elektromos vezetőképességet egy konduktométerhez kapcsolt és megfelelően kiválasztott vezetőképességi érzékkel lehet követni. A potenciometriás titrálások kivitelezéséhez szükség van egy megfelelően megválasztott érzékelő elektródra – például argentometriás titrálás esetén Ag szál-elektrodra (electrod, fir de Ag), – valamint (vö. 2. ábra) viszonyítási elektródra - például telített kalomel elektródra (electrod saturat de calomel, saturated calomel electrode). Ez esetben  $\text{KNO}_3$ -as sóhíddal (punte de sare, salt bridge) el kell választani a titrálandó oldattól azt az oldatrészt, amelybe a viszonyítási elektród merül. Az adagolóval bevitt mérőoldat gyors elkeveredését a titrálandó oldattal megfelelő keverő (agitator, stirrer) biztosítja. A két elektród közötti potenciálkülönbség egy korszerű millivoltmérővel követhető.

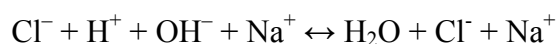


2. ábra. A potenciometriás technika elve argentometriás titrálás esetén

### 1.5. Erős sav titrálása konduktometriásan erős lúggal

Erős savaknak erős lúgokkal való titrálása esetén az egyenes szakaszú titrálási görbe tulajdonképpen azt tükrözi, hogy az erős elektrolitok vezetőképessége lineárisan változik a töménységgel, a titrálás során a jelenlévő és beadagolt ionok egy része reagál egymással, a másik része első közelítésben változatlanul marad az oldatban. A következő átalakulás írható fel:

sósav+nátriumhidroxid = víz+nátriumklorid



Részletezve a pontokat és szakaszokat:

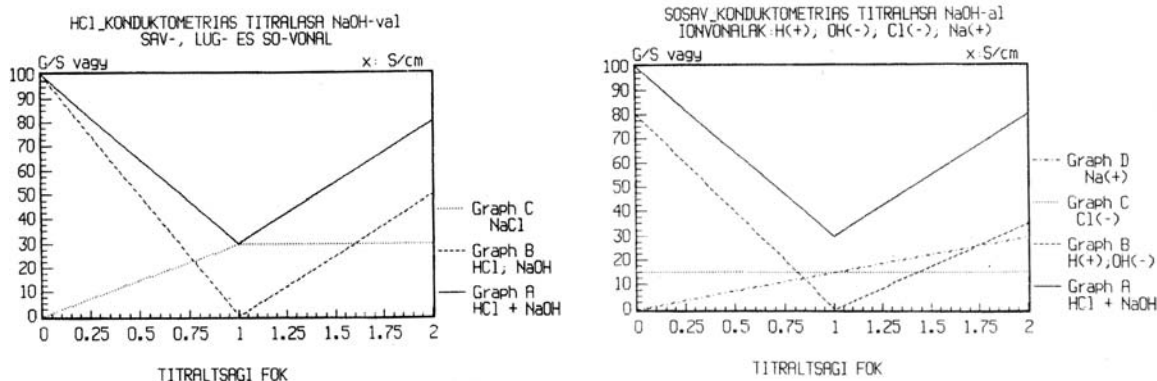
I.1: Csak a kezdeti, teljesen disszociált sósav ionjai vesznek részt a vezetésben.

I.2 és I.3: Az egyenértékpont előtt csökken a meg nem titrált sósav (a  $\text{H}^+$ -iontöménység) és nő a só mennyisége (valójában a  $\text{Na}^+$ -ion töménység). A folyamat lényege: a nagy elektromos mozgékonyaságú hidratált proton (oxóniumion) fokozatosan kicserélődik a kevésbé mozgékony nátrium-ionra. A vezetőképesség csökken. Három ion vezet:  $\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{Na}^+$

I.4=II.1: Az egyenértékpontban első közelítésben csak a só –  $\text{Cl}^-$  és  $\text{Na}^+$  ionok - vezetnek. Már nincs jelen titrálatlan sósav. A vezetőképesség minimumot ér el és ennek a rögzítése a fő cél.

II.2 és II.3: Az egyenértékpont után a nátriumhidroxid mind nagyobb mennyiségbe kerül feleslegbe, nő a vezetőképesség (só + lúg). A hidroxid-ionok nagy mozgékonyasága miatt a vezetőképesség nagy mértékben nő. Három ion vezet:  $\text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{Na}^+$

Az egyenértékpont számításának alapjául szolgálhat az egyeneseknek grafikus vagy a matematikai metszetése. Megjegyzendő, hogy az egyenértékpont meghatározásának rendkívül sok módszere ismeretes, ezekről még a továbbiakban lesz szó. Finomabb feldolgozás valósítható meg a mérési adatok alapján kapott titrálási görbének (felső folytonos görbe) ideális görbékre való felbontása révén (3. ábra). Összesítve a 4a. ábra mutatja be a sokféle részvezetőképességet, amelyek a mért vezetőképességi



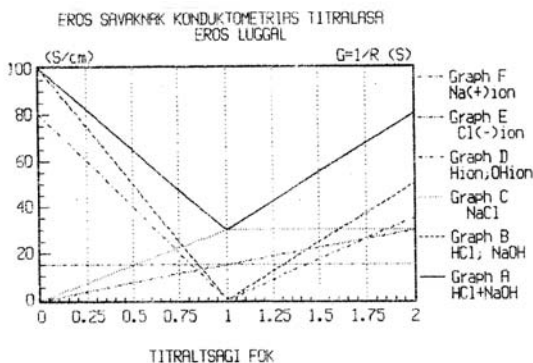
**3. ábra.** A konduktometriás, egyenes szakaszú titrálási görbék két féle felbontása a) a sav, lúg és só egyenesek alapján; b) a ionok -  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  - vezetési egyenesei szerint

görbéből származtathatók. A kísérleti úton nyert titrálási görbe alkalmas az egyenértékpont meghatározására, de fekete dobozként rendkívül sok más vezetőképesség-jellegű adatot tartalmaz. Ha igény mutatkozik felhasználásukra, meg lehet találni azok kiértékelési módját [11].

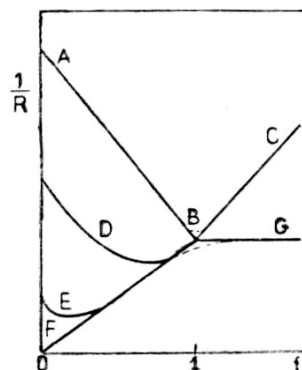
#### 1.6. Gyenge savak és lúgok konduktometriás titrálása

A gyenge savak (vagy lúgok) is titrálhatók konduktometriás végpontjelzés felhasználásával, sőt a hidrolizáló sók is vagy erős savval, vagy erős lúggal titrálhatók. Gyakran a fordított titrálások is kivitelezhetők. A 4b. ábra összesítve mutatja be a konduktometriás végpontjelzéssel felvett sav-lúg titrálási görbéket ( $1/R=F(f)$  – ahol  $f$ : *titráltsági fok*). észrevehető, hogy bizonyos esetekben, az egyenes mellett görbe szakaszok is jelentkeznek.

A 4b. ábra V alakú ABC titrálási görbéje erős savnak erős lúggal való semlegesítését mutatja be. Az ABG tört vonal erős savnak gyenge lúggal (például  $\text{HCl} + \text{NH}_3$ ), vagy erős lúgnak gyenge savval (például  $\text{NaOH} + \text{HAc}$ ) való titrálását tükrözi. Az EBC, vagy DBC görbék gyenge savnak erős lúggal (például hangyasav +  $\text{KOH}$ , vagy  $\text{HAc} + \text{NaOH}$ ), vagy gyenge lúgnak erős savval (például  $\text{HCl} + \text{NH}_3$ ) való titrálását tükrözi. Az FBG tört vonal gyenge savnak titrálása gyenge lúggal (vagy fordítva). A 3b. és 4a. ábrákon jelentkező sóvonal első közelítésben ezen FBG vonallal azonosítható.



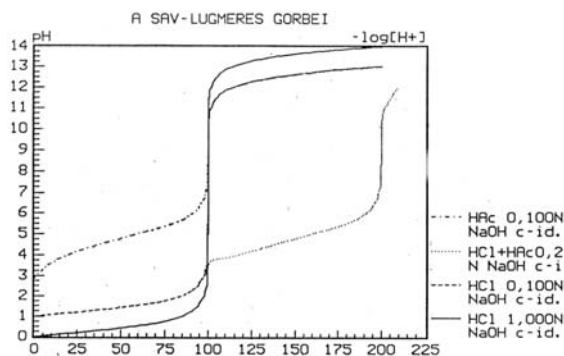
**4a. ábra.** Összesített konduktometriás titrálása erős savnak erős lúggal



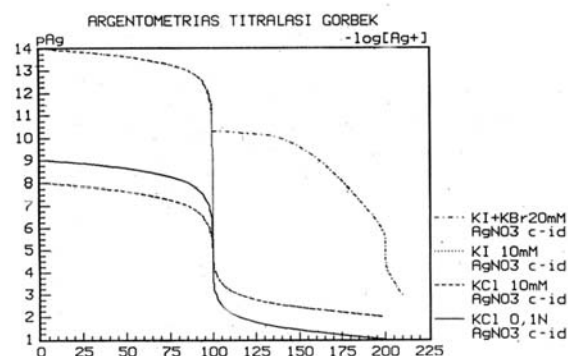
**4b. ábra.** Savak titrálása különböző erősségű lúgokkal, konduktometriás végpontjelzéssel

## 1.7. Savak és lúgok potenciometriás titrálása

A logaritmikus titrálási görbék összehasonlító bemutatására a: 5 ábrán kerül sor [7-9]. Az 5a. ábrán a sav-lúgmérés következő görbéi láthatók: - két különböző töménységű (0,1 N és 1,0 N) erős savnak (HCl) erős lúggal (NaOH) való titrálása, mindig ugyanolyan töménységűvel mint a sav (c-id); - egy adott töménységű (0,1 N) gyenge savnak (HAc) erős lúggal (NaOH) való titrálása, mindig ugyanolyan töménységűvel mint a sav (c-identic); - egy adott, de megegyező töménységű (0,1 N) gyenge és erős sav elegyének (HAc+HCl,  $\Sigma=0,2$  N) erős lúggal (NaOH) való titrálása, mindig ugyanolyan töménységűvel mint a sav (c-id = 0,1 N).



5a. ábra. Különböző erősségű és töménységű savak, valamint keverékeik titrálása potenciometriás végpontjelzéssel



5b. ábra. Különböző minőségű és töménységű halogenid ionok ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) és keverékeik titrálása  $\text{AgNO}_3$ -al potenciometriásan.

## 1.8. Argentometriás titrálások potenciometriás végpontjelzés:

Az 5b. ábra a klorid, bromid és jodid valamint a klorid és bromid elegyének ( $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$ ) argentometriás titrálását ( $\text{pAg} = f(\Phi)$ ) mutatja be, ugyanolyan módon mint az 5a. ábrán jelentkező sav-lúg titrálásoknál [7, 10]. Érdekes, hogy a konduktometriás titrálási görbék is hasonló alakot vesznek fel, ha a fajlagos vezetőképesség helyett az ekvivalens vezetőképességet ábrázoljuk a titráltsági fok függvényében, vagy ha a fajlagos vezetőképességnek  $v$  vagy  $\Phi$  szerinti deriváltját vizsgáljuk a  $\Phi$ , vagy  $v$  függvényében [7, 11].

## 1.9. Osztályozási problémák

A titrálási görbék alakjának, lefutásának ismerete az egyenértékpont helyes meghatározása szempontjából nagyon fontos. Vizsgálatuk, osztályozásuk a bemutatottakon kívül (lineáris logaritmikus, az előző kettőtől eltérő jellegű görbe) más szempontok alapján is történhet. Ki lehetne indulni például az eljárások alapjául szolgáló reakciók szerinti osztályozásból. Külön tárgyalhatók a sav-lúg mérési eljárások, a redoxi eljárások, csapadékos titrálások és a komplexképződésen alapuló módszerek. Mindegyik csoportban az átalakulások lehetnek egyszerűek, bonyolultabbak de szerfölött összetettek is.

A matematikai tárgyalás egységesítése végett célszerű - saját tapasztalatok által is megerősített - egyszerűsítést jelentett, a titrálási görbéket a szerint csoportosítani, hogy leírásukban hány független egyensúlyi állandó szerepel és azok hogyan befolyásolják a titrálási folyamatot potenciometriás végpontjelzés felhasználása esetén. Legalább három csoport különböztethető meg:

- a legegyszerűbb titrálási folyamatban a görbe egyetlen egyensúlyi állandóval jellemezhető.



- a két egyensúlyi folyamat által szabályozott titrálás az előzőnél bonyolultabb görbéket határoz meg.
- három, vagy több egyensúlyi állandóval jellemzett, bonyolult titrálási folyamatokra vonatkozó görbék.

A potenciometriás titrálás során csak egy előre kiválasztott ionféleség töménységének változását követjük, a matematikai tárgyalás is legfőként erre a kiválasztott ion töménységére vonatkozik, például a oxónium-ionéra a sav-lúg mérések esetén, vagy az ezüst-ionéra az argentometria alkalmazásakor, jobban mondva a negatív logaritmusukra, a pH-, vagy a pAg-ra. A titrálási görbéket visszaadó függvénykapcsolatok:  $pH=f(\Phi)$ ,  $pAg=f(\Phi)$ , vagy  $pM=f(v)$ .

A továbbiakban ezen hármas felosztás részletes matematikai hátterének bemutatására kerül sor (II. rész).

## **II. A titrálási görbék elmélete és az egyenértékpont meghatározási módjai**

### **2.1. Egyetlen egyensúlyi állandóval leírható titrálási folyamatok**

Három nagy csoportját (SL, CS és KOM - vö. I. összefoglaló táblázat, 1. lap) lehet megkülönböztetni az egyetlen egyensúlyi állandó által szabályozott meghatározási folyamatoknak:

1) Erős savaknak erős lúgokkal és erős lúgoknak erős savakkal való titrálása - SL.

A vizuális, vagy a potenciometriás követés szempontjából lejátszódó egyetlen átalakulás lényege a semlegesítési folyamat, amely ionreakció formájában a következőképpen írható (vö. I. összefoglaló táblázat, 1. lap) .



Megjegyzendő, hogy az egyetlen egyensúlyi állandóval visszaadható titrálási folyamatokra vonatkozó I. táblázat több lapból áll és nem szokványos módon készült. A három féle titrálás három oszlopa nem mindig különül el teljesen egymástól. A zsúfoltságot elkerülendő nem minden oszlop kitöltése valósul meg egyidejűleg. A tárgyalás elején az olvasó megismeri az alkalmazott eljárást, az információk kiolvasási módját, s a későbbiekben már nem lesz szükség részletes magyarázatra.

I. összefoglaló táblázat 1. lap

Egyetlen egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

SL.	CS.	KOM.
EL+ES és fordítva	1:1(AgX)	1:1(MY)

Képződik: víz, csapadék és komplex

Nem hidralizáló só, nem zavaró termék

Titrlási reakció:  $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$   $M^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrow MY^{2-}$

$Ag^+ + X^- \leftrightarrow AgX$  vagy  $M^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^{2-} + 2H^+$

Ionsorozat:  $K^w = [H^+][OH^-]$ ;  $K_{s, AgX} = [Ag^+][X^-]$

Egyensúlyi állandó:  $\beta_{MY} = [MY^{2-}] / [M^{2+}][Y^{4-}]$   $K_{MY} = 1/\beta_{MY}$

Feltételes egyensúlyi állandó:  $\beta'_{MY} = [MY^{2-}][H^+]^2 / [M^{2+}][Y^{4-}]$

↓!  $\beta'_{MY} \approx \beta_{MY}$

I.1.  $v = \text{kezdeti}$  (például 100 mL),  $\Phi = v/v_e = 0$ ;  $v = 0$ ; 4-5 féle specés két független rendszerben, 2\*2-3 ismeretlenes egyenletrendszer (L. töltésmérleg, a szövegben is)

Mérendő (titrálandó) oldat:  $[Ag^+] = [ClO_4^-] \approx C_{Ag}$

Mérő oldat:  $[Na^+] = [X^-] \approx C_{NaX}$  (Például  $[X^-] = [Cl^-]$ )

Mérendő oldat:  $[H^+] = [Cl^-] \approx C_s$   $[M^{2+}] = [NO_3^-]/2 \approx C_{Me}$

Mérő oldat:  $[OH^-] = [K^+] \approx C_l$   $[Y_4^{4-}] \approx [Na^+]/4 = C_{KOMP}$  vagy  
 $[Y^{4-}] = [Na^+]/2 = [H^+]/2 = C_{KOMP}$

I.2.  $0 < \Phi = v/v_e < 1$ ,  $[H^+] \gg [OH^-]$ ,  $[Ag^+] \gg [Cl^-]$ ,  $[Ca^{2+}] \gg [Y^{4-}]$

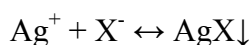
Töltésmérleg:  $[H^+] + [K^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Az ionjaiból való vízképződés gyakorlatilag teljesen végbemegy, valójában a sav-lúgmérések során az egyensúlynak egyik vagy másik irányba való eltolódásával kell számolni. Savas oldatban a titrálás során fokozott a vízképződés, nagyon csekély mértékű a víz ionizációja és szerfölött kicsiny a hidroxid-ion töménység.

Lúgos közegben ugyancsak a vízképződés irányába van eltolódva az egyensúly, az oxónium-ion töménység és a víz disszociációjának a rovására. Amikor sem sav-, sem lúg-felesleg nincs és az oldat semleges, akkor viszonylag a legerőteljesebb a víz ionizációja és legnagyobb, de egymással egyenlő, az  $[\text{OH}^-]$  és  $[\text{H}^+]$ .

A víz ionizációjára vonatkozó egyensúlyi állandó  $K_v$ , mely számszerűen nagyon kicsiny (a fordítottja nagyon nagy) érték, képes arra, hogy nagyon érzékenyen befolyásolja a sav-lúg titrálást. Mivel vizes közegben a mérendő sav (vagy lúg) töménysége a legtöbbször jóval kisebb a víz töménységénél ( $[\text{H}_2\text{O}]$ ), a tört formájában szereplő egyensúlyi állandó ionszorzáttá alakítható, mely a számszerű összefüggéseket egyszerűsíti. Az egyszerűsítés mértékét azon lehet lemérni, hogy milyen különbségek jelentkeznek azon titrálásokra vonatkozó összefüggésekben, amelyeknél ezt az átalakítást (és egyszerűsítést) nem lehetett elvégezni - például a komplexonometriás titrálásoknál. A vízionszorzat:  $K^w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ , a  $K_v$ -hez hasonlóan, ugyancsak rendkívül kis értékkel bír, hőmérsékletfüggő, értéke szobahőmérsékleten  $10^{-14}$ -el egyenlő.

2) 1:1, vagy A:B típusú csapadékok, például  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) képződésével járó argentometriás titrálások. Az ez esetben fellépő egyetlen egyensúlyi folyamat a csapadék keletkezésére és oldódására vonatkozó heterogén egyensúly:



mely a vízionizációhoz hasonlóan nagyon kis értékkel bíró ionszorzáttal, ún oldékonysági szorzattal  $K_{s,\text{AgX}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-]$  jellemezhető (vö. I. összefoglaló táblázat, 1. lap).

3) Az 1:1, vagy M:Y típusú komplexek, például az MY - fémkomplexonátok - képződésével járó komplexonometriás titrálások. Az egyetlen egyensúlyi átalakulás:



(vö. I. összefoglaló táblázat, 1. lap) és az erre vonatkozó egyensúlyi állandó (a fémkomplexonát képződési állandója:  $K_{\text{MY}} = 1/\beta_{\text{MY}}$ )

$$\beta_{\text{MY}} = [\text{MY}^{2-}] / [\text{M}^{2+}][\text{Y}^{4-}], \text{ illetve}$$

az egyik feltételes egyensúlyi állandó ( $\beta_{\text{MY}}$ ):

$$\beta_{\text{MY}} = [\text{MY}^{2-}][\text{H}^+]^2 / [\text{M}^{2+}][\text{Y}^{4-}] \quad \beta'_{\text{MY}} < \beta_{\text{MY}}$$

a komplexon, ligandum protonálódását veszi figyelembe.

E három eset vizsgálatából látható, hogy csak az első kettő tárgyalható ionszorzat alapján, a harmadik már egy tört (ionszorzat és semleges molekula töménységének aránya) segítségével kifejezett egyensúlyi állandóval jellemezhető. Ez a körülmény, mint ahogyan később majd kiderül, eltérő összefüggésekhez és értelmezési különbözőségekhez vezet a két csoport vonatkozásában.

## 2.2. A nevezetes pontokra és szakaszokra vonatkozó összefüggések

### *I.1. kezdeti (kiindulási) pont*

(Az I. táblázatban először a CS oszlop adatai szerepelnek, csak azután kerül sor az ES–EL és KOM oszlopok kitöltésére.)

E tárgyalás kapcsán, először az erős savaknak erős lúggal való titrálását készítve elő, ismerni kell a titrálandó oldat (sósav) és a mérő oldat (kálium-hidroxid) töménységét ( $c_s$  és  $c_l$ ), valamint a sósav-oldat kezdeti  $V$  térfogatát. A töltésmérlegek alapján - elhanyagolva mindenesetben azt az iontöménységet amely csak a víz ionizációjából ered - mindkét oldatra külön-külön érvényes:

$$[H^+] \approx [Cl^-] = c_s \quad \text{és} \quad [OH^-] \approx [K^+] = c_l$$

Nagyon híg savoldatok titrálása esetén ( $c_s$ , illetve  $c_l < 10^{-4}$  mol/L).

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = c_s + [OH^-], \text{ illetve } [OH^-] = [K^+] + [H^+] = c_l + [H^+]$$

A vízionszorzat alapján kiküszöbölhető az összefüggésekből a második ionkoncentráció:

$$[H^+] = c_s + [OH^-]; [H^+] = c_s + K_w / [OH^-], \text{ illetve } [OH^-] = c_l + [H^+] = c_l + K_w / [OH^-]$$

Másodfokú egyenlet megoldása révén számítható úgy a titrálandó híg sav  $[H^+]$ -a és pH-j a, mint a híg lúg-mérőoldat  $[OH^-]$ -a, pOH-ja és pH-ja. Megjegyzendő, hogy ezek a számítások elvégezhetők az I.2. szakasznál, illetve I.3. szakaszra levezetett összefüggések segítségével is aszerint, hogy közelítő, vagy elhanyagolás mentes megoldásra van szükség.

### *I.2. titrálási szakasz:*

A titrálás megkezdésével a vizsgált oldat összetétele állandóan változik a művelet során beadagolt mérőoldat növekvő  $v$  térfogata miatt. Sav titrálása esetén az I.2. szakaszra érvényes (vö. I. összefoglaló táblázat I. lap).

$$0 < \Phi = v/v_e < 1; [H^+] \gg [OH^-]$$

ahol  $v$  a mérőoldat egyenérték-térfogata töltésmérleg: A bonyolultabb töltésmérleg:

$$[H^+] + [K^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

a nagy mennyiségű titrálatlan sósav jelenlétében első közelítésben a következő egyszerűbb alakban írható (vö. I. összefoglaló táblázat 2. lap):

$$[H^+] = [Cl^-] - [K^+]$$

A továbbiakban az a cél, hogy az ismeretlenek kiküszöbölésével a háromismeretlenes egyenlet csak egyetlen ismeretlent tartalmazóvá alakuljon át és bekerüljenek az összefüggésbe a titrálási művelet paraméterei is ( $V$ ,  $v$  és  $v_e$ , vagy  $V$  és  $\Phi$ ). A titrálást követő hígulást is figyelembe véve:

$$[Cl^-] = c_s V / (V + v), \text{ illetve } [K^+] = C_l v / (V + v)$$

Felhasználva a térfogatmérés alap-összefüggését:  $V \cdot C_s = v_e \cdot Cl$ , a  $[H^+]$ -re a következő, lineáris titrálási görbét leíró összefüggés adódik:

$$[H^+] = [Cl^-] - [K^+]; [H^+] = c_l(v_e - v) / (V + v), \text{ vagy } [H^+](V + v) = c_l(v_e - v), \\ \text{ illetve } [H^+] = C_l(1 - \Phi) / (C_l / C_s + \Phi)$$

Ha viszont  $C_l = C_s$ , akkor  $[H^+] = C_l(1-\Phi)/(1+\Phi)$ .

Ez utóbbi összefüggés nagyon elegáns és könnyen megjegyezhető, de csak közelítő érvényű, mivel a levezetése során elhanyagolásokra került sor. Azon is érdemes elgondolkodni, hogy ebben az összefüggésben nem szerepel egyetlen egyensúlyi állandó sem. Ebből arra lehet következtetni, hogy a titrálás e kezdeti szakaszában a semlegesítési reakció (vagy a titrálási átalakulás) teljes mértékben végbemegy, nem kell számolni egyetlen egyensúlyi folyamattal sem. Azokat a titrálásokat amelyeknek egyetlen disszociációs (oldódási) egyensúlyi állandója nagyon kicsiny ( $K_d \ll 10^{-6}$ , helyesebben  $K_d \cdot c_{t-nd} < 10^{-6}$ ) az I.2. szakasz szinte az egyenértékponthoz tart. Tekintve, hogy  $K_w \ll 10^{-6}$  az erős savaknak erős lúgokkal való titrálásánál is ez a helyzet.

I. összefoglaló táblázat. 2. lap

Egyetlen egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

SL.	CS.	KOM.
ES+EL és fordítva	1:1(AgX)	1:1(MY)
Érvényes összefüggés:	$[H^+] = [Cl^-] - [K^+]$ $[Ag^+] = [ClO_4^-] - [Na^+]$	
Általános:	$[Ca^{2+}] = ([NO_3^-] - [Na^+])/2$ $[Cl^-] = C_s V/(V+v); [ClO_4^-] = C_{Ag} V/(V+v);$ $[NO_3^-] = 2C_{Ca} V/(V+v)$ $[K^+] = C_l v/(V+v) [Na^+] = C_X v/(V+v) \text{ (II)}$ $[Na^+] = 2C_{KOMP} v/(V+v) \text{ (III)}$	

A titrálások alapösszefüggései:

$$V \cdot C_s = v_e \cdot Cl, \quad C_{Ca} \cdot V = C_{KOMP} \cdot v_e, \quad C_{Ag} \cdot V = C_X \cdot v_e;$$

Gyakorlati:  $[H^+] = c_l(v_e - v)/(V+v)$ ,  $[Ca^{2+}] = C_{KOMP}(v_e - v)/(V+v)$

(v)  $[Ag^+] = C_X(v_e - v)/(V+v)$

$$[H^+](V+v) = f(v) \text{ ?! Alapvetően lineáris, ha } [H^+] = F(m)$$

$$[H^+] = C_l(1-\Phi)/(C_l/C_s + \Phi)$$

(i) Ha  $C_l = C_s$ ,  $C_{Ag} = C_X$ , é.é. és  $Z = H^+$ , vagy  $Ag^+$ , vagy  $Ca^{2+}$

$$[Z] = C_l(1-\Phi)/(1+\Phi), [Z](1+\Phi) = C_l(1-\Phi)$$

I.3.  $0.5 < \Phi = v/v_e < 1$ ; nincsenek elhanyagolások

Másodfokú egyenlet:  $[H^+] = c_l(v_e - v)/(V+v) + K_w/[H^+]$

$$[Ag^+] = c_X(v_e - v)/(V+v) + K_s/[Ag^+]$$

$$[M^{2+}] = c_{KOMP}(v_e - v)/(V+v) + K_{MY}[MY]/[M^{2+}]$$

$$[MY] = c_{MY} - [M^{2+}]$$

A titrálás során bevitt  $Na_2H_2Y$  töménysége:  $C_{MY}$

Megoldása:  $[H^+] = [c_b(v_e - v)/2(V+v)] + \{[c_b(v_e - v)/2(V+v)]^2 + K_w\}^{1/2}$

*I.3. titrálási szakasz:*

Általában érvényes:  $0.5 < \Phi = v/v_e < 1$ ; A töltésmérleg elhanyagolások nélkül figyelembe veendő. A hidrogénion töménységét nem elsőfokú, hanem másodfokú egyenlet írja le, amelyben szerepel a titrálási folyamat egyensúlyi állandója is.

$$[H^+] = c_l(v_e - v)/(V + v) + K_w/[H^+], \text{ illetve ha } C_l = C_s, \text{ akkor } [H^+] = c_l(1 - \Phi)/(1 + \Phi) + K_w/[H^+]$$

A másodfokú egyenlet megoldása, a  $[H^+]$  értéke a titrálás bármely pontjában (a vizsgált  $v$ , vagy  $\Phi$  értéknél), a következő összefüggés alapján számítható (vö. I. összefoglaló táblázat 2. lap):

$$[H^+] = [cl(v_e - v)/2(V + v)] + \{[cl(v_e - v)/2(V + v)]^2 + K_w\}^{1/2}$$

Megjegyzendő, hogy az I.3. szakasz összefüggései nem lineárisak, de egy új változó -  $D_h$  - bevezetésével:

$$D_h = [H^+] - [OH^-] = [H^+] - K_w/[H^+]$$

a  $D_h$ -ra kapott összefüggések formailag teljesen megegyeznek az I.2. szakaszban a  $[H^+]$ -ra megadottakkal, tehát lineárisak (vö. I. összefoglaló táblázat 2. lap).

*I.4. vagy II.1. pont:*

Az EGYENÉRTÉKPONT, ahol sem titrálatlan sav sem feleslegbe adagolt lúg nincsen, tehát érvényes a semlegesség feltétele:

$$[H^+] = [OH^-] \text{ és ebből következően } [H^+] = \{K_w\}^{1/2}; \text{ illetve } pH = pK_w/2.$$

Addig amíg a hidrogénion-töménység az egyenértékpont előtti szakasz (főleg az I.3. szakaszra kell gondolni) minden pontjában függ a titrálási körülményektől, a titrálendő sav és a mérőoldat töménységétől, az egyenértékpontban kialakuló pH ( $[H^+]$ ) nem függ egyetlen eddig szerepeltetett kísérleti körülménytől sem, tehát a töménységtől sem, csak a folyamat egyensúlyi állandójának számértéke befolyásolja (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap).

*II.2. titrálási szakasz:*

Általában érvényes:  $1.5 > \Phi = v/v_e > 1$  Nincsen lehetőség elhanyagolások alkalmazására. Az I.3.-ra levezetett összefüggések itt is érvényesek, csak előjel-váltás történik, mivel  $v$  nagyobbá válik mind  $v_e$ , illetve  $\Phi > 1$  (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap). az elmondottak alapján a  $[H^+] = c_l(v_e - v)/(V + v) + K_w/[H^+]$  kifejezés helyett a  $[H^+] = -cl(v - v_e)/(V + v) + K_w/[H^+]$  is használható.

A tört alakban szereplő második tag nagyobb mint az első, ezért a hidrogén-ion-töménység továbbra is pozitív, de  $v$ , illetve  $\Phi$  növekedésével csökkenő értéket képvisel.

Tekintve, hogy az egyenértékpont után megjelenik a lúgfelesleg és a közeg lúgossá válik, előnyös lehet a változócsere és a  $[OH^-]$  számítása. A II.3. szakaszban már példa bemutatására is sor kerül (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap).

*A II.3. titrálási szakasz:*

Általában érvényes:  $\Phi = v/v_e > 1$  és  $[H^+] \ll [OH^-]$ . Az egyszerűsített tömegmérleg alapján felírható (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap):

$$[OH^-] = [K^+] - [Cl^-], \text{ illetve } [OH^-] = c_l(v - v_e)/(V + v), \text{ vagy } [OH^-] = c_l(\Phi - 1)/(1 + \Phi).$$

Ezen két utóbbi összefüggés alapján a hidroxid-ion-töménység bizonyos mértékben korrigált értéke ( $[\text{OH}^-](V+v)$ ) lineárisan nő  $v$ -vel, illetve  $\Phi$ -vel:  $[\text{OH}^-](V+v) = c_l(v-v_e)$ , vagy  $[\text{OH}^-](1+\Phi) = c_l(\Phi-1)$  - vö. hasonló tárgyalásként az I.2. szakasznál a  $[\text{H}^+]$ -ra megadott összefüggéseket.

A  $\text{pH}=f(v)$ , illetve  $\text{pH}=F(\Phi)$  titrálási görbe ábrázolásakor egyetlen változó - a  $[\text{H}^+]$  és az ebből származtatott  $\text{pH}$ , esetleg az  $[\text{OH}^-]$  és a hozzárendelt  $\text{pOH}$  - értékeinek számítása és ismerete szükséges. Éppen ezért az utolsó összefüggésnél is előnyös visszatérni az eredeti változóhoz, a hidrogén-ion-töménységhez (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap). Ez esetben, tehát érvényes:

$$[\text{H}^+] = K_w / [c_l(v-v_e)/(V+v)]$$

I. összefoglaló táblázat 3. lap

Egyetlen egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

SL.

CS.

KOM.

ES+EL és fordítva

1:1(AgX)

1:1(MY)

I.4. és II.1. Egyenértékpont:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-]$ ,  $[\text{M}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$

$$[\text{H}^+] = \{K_w\}^{1/2}, [\text{Ag}^+] = \{K_s\}^{1/2}, [\text{M}^{2+}] = \{K_{MY}[\text{MY}]\}^{1/2}$$

↑Töménységtől függetlenek↑  $\rightarrow \ddagger! \approx \{K_{MY} \cdot C^*_{MY}\}^{1/2} \approx \{C^*_{MY}/\beta_{MY}\}^{1/2}$ ,  $C^*_{MY} = C_{MY}$  az E.é.p.-ban

Megjegyzés:  $[\text{M}^{2+}]$  számítása teljes másodfokú egyenlettel pontosabb.

II.2.  $1.5 > \Phi = v/v_e > 1$ , nincsenek elhanyagolások

Az I.3.-ra levezetett összefüggések érvényesek, csak előjelváltás történik, például:

$$[\text{H}^+] = c_l(v-v_e)/(V+v) + K_w/[\text{H}^+]$$

Változócsere II.3.-ban könnyíti a számításokat

$$\text{II.3. } \Phi = v/v_e > 1, [\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-] \quad [\text{Ag}^+] \ll [\text{Cl}^-] \quad [\text{Ca}^{2+}] \ll [\text{Y}^{4-}]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{K}^+] - [\text{Cl}^-] \quad [\text{Y}^{4-}] = ([\text{Na}^+] - [\text{NO}_3^-])/4$$

$$(v) \quad [\text{OH}^-] = c_l(v-v_e)/(V+v) \quad [\text{Y}^{4-}] = C_{\text{KOMP}}(v-v_e)/(V+v)$$

$$K_{MY}[\text{CaY}]/[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{KOMP}}(v-v_e)/(V+v)$$

csak II.3.-ra érvényes  $[\text{CaY}] \approx C_{\text{KOMP}}V/(V+v)$  érvényes:

$$[\text{Cl}^-] = [c_X(v-v_e)/(V+v)]$$

lineáris összefüggés  $[\text{Cl}^-](V+v) = f(v)$

$$(i) \quad [\text{OH}^-] = c_l(\Phi-1)/(1+\Phi), \quad [\text{Y}^{4-}] = C_{\text{KOMP}}(\Phi-1)/(\Phi+1)$$

$$[\text{Cl}^-] = ?$$

Visszatérés az eredeti változókhoz:

A görbe alakja  $[\text{H}^+] = K_w/[c_l(v-v_e)/(V+v)]$  minden szakaszban függ a  $C_l$ , illetve  $C_X$ -től,  $[\text{Ag}^+] = K_s/[c_X(v-v_e)/(V+v)]$  de ebben az összefüggésben *nem függ a COMP-től*  $[\text{Ca}^{2+}] = K_{MY}V/(v_e-v)$

## 2.3. Erős lúgok titrálása erős savval

A fordított titrálások (erős lúgot erős savval semlegesítve) hasonló módszerrel tárgyalhatók, az analógia teljes, sőt az egyes titrálási pontokra és szakaszokra vonatkozó összefüggések megadása formálisan úgy történhet, hogy az adott szakaszra vonatkozó összefüggésben a változókat felcseréljük a következőképpen:  $[H^+] \rightarrow [OH^-]$ ,  $c_1 \rightarrow c_s$

## 2.4. Az egyenértékpont körüli pH-ugrás

Megvizsgálva a logaritmikus titrálási görbére, annak összes figyelembe vett szakaszaira (I.2., I.3., II.2. és II.3.) és az egyenértékpontra levezetett összefüggéseket, kiderül, hogy az EéP kivételével a  $[H^+]$  függ a  $c_1$  töménységtől és a  $v$ -től, illetve  $\Phi$ -től. Erős savaknak erős lúgokkal való titrálásakor, valamint a fordított titrálás (sav-mérés) esetén az EéP rendkívüli sajátossággal bír, értéke állandó mivel független a vizsgált és használt sav- illetve, lúg-töménységektől. Az 1. táblázatban a titrálás során bekövetkező pH-változás követhető a titráltsági fok előrehaladásával. A 2. táblázat az EéP körüli pH-ugrás változást mutatja a titrálásban résztvevő oldatok töménységeinek és az EéP körül kiválasztott  $\pm \Delta \Phi$ % értékének a függvényében.

**1. táblázat.** A különböző töménységű erős savaknak ( $c_s$ ) ugyanolyan töménységű erős lúgokkal való titrálásakor számított pH értékek - különböző titráltsági fokoknál ( $\Phi$ )

$C_s$ N	PH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1	0,00	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	7,00	10,70	11,70	12,68	13,30
$10^{-1}$	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,30	7,00	9,70	10,70	11,68	12,30
$10^{-2}$	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,30	7,00	8,70	9,70	10,68	11,30
$10^{-3}$	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	6,30	7,00	7,70	8,70	9,68	10,30
$10^{-4}$	4,00	4,09	4,48	5,28	6,30	6,89	7,00	7,11	7,70	8,68	9,30

**2. táblázat.** Az EéP körül észlelt pH-változás ( $\Delta pH$ ) nagysága különböző töménységű ( $c_s$ ) erős savaknak ugyanolyan töménységű erős lúgokkal való titrálásánál

$C_s/N$	$\Phi$ : 99% pH	$\Delta \Phi$ : $\pm 1\%$ $\Delta pH$	$\Phi$ : 101% pH	$\Phi$ : 99,9% pH	$\Delta \Phi$ : $\pm 0,1\%$ $\Delta pH$	$\Phi$ : 100,1% pH
1	2,30	9,40	11,70	3,30	7,40	10,70
$10^{-1}$	3,30	7,40	10,70	4,30	5,40	9,70
$10^{-2}$	4,30	5,40	9,70	5,30	3,40	8,70
$10^{-3}$	5,30	3,40	8,70	6,30	1,40	7,70
$10^{-4}$	6,30	1,40	7,70	6,89	0,22	7,11

Az 1. és 2. táblázatokból levonható következtetések: Az EéP körüli pH-ugrás annál nagyobb minél nagyobb a töménység és az EéP-hoz való viszonylagos közelség. Egy adott töménységnél az EéP-től való távolság növekedése az össz-pH változás nagyságához közelít. Távolság az EéP-től a viszonylagos pH-változás kisebb mint ahhoz közel.

A 6. ábra az erős savaknak azonos töménységű erős lúgokkal felvett titrálási görbéit és azok fordítottjait mutatja be különböző töménységeknél. Az össz-, valamint az EéP körüli pH-ugrás növekszik a töménységgel.

Megjegyzendő, hogy a pH-ugrás nagyságát más tényezők is befolyásolják. Egyet közülük feltétlenül meg kell említeni anélkül, hogy részletezésre kerülne sor s ez a hőmérséklet.

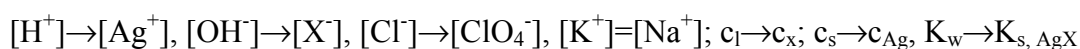


## 2.5. A csapadékos titrálásokra vonatkozó összefüggésekről

A legegyszerűbb, például  $\text{AgX}$  képződéssel járó csapadékos titrálásokra ( $\text{AgClO}_4 + \text{NaX} = \text{AgX} + \text{NaClO}_4$ ) vonatkozó összefüggések levezetése az erős savaknak erős lúgokkal való titrálásánál bemutatott módszer szerint történik (vö. I. összefoglaló táblázat is). Az analógia teljes. Néhány csapadékos titrálás bemutatására az 5b. ábrán került sor. A potenciometriás végpontjelzés alkalmazásakor az



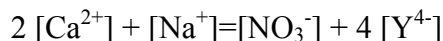
egyensúlyi folyamat és a rá jellemző oldékonysági szorzat –  $K_{s, \text{AgX}}$  figyelembe vétele szükséges (vö. I. összefoglaló táblázat CS oszlopát, 1-3 lap). Az egyes titrálási pontokra és szakaszokra vonatkozó összefüggések megadása formálisan úgy történhet, hogy az adott szakaszra vonatkozó „ES+EL” összefüggésben a változókat felcseréljük a következőképpen:



## 2.6. A komplexonometriás titrálásokra vonatkozó összefüggésekről

A tárgyalás menete elvileg hasonló az előzőekhez. Tekintettel azonban arra a körülményre, hogy a komplexonometriás titrálási folyamat törttel kifejezett egyensúlyi állandója nem alakítható állandó értékű ion-szorzáttá, a levezetett összefüggések néhány esetben alakjukban és néhány értelmezésben is különböznek az „ES–EL” esetében levezetett összefüggésektől. Az I. összefoglaló táblázat alapján a következő eltérésekre érdemes kitérni:

1. Tekintve, hogy a komplexonometriás titrálások elvégzésekor az oldatba sokféle adalékanyag bevitelére van szükség, például kiegyenlítő, vagy állandó ionerősségű oldat kialakítása céljából, amely a titrálás során nem megy át jelentős átalakulásokon, a töltésmérleg felírásánál egyszerűbb és ezért célszerűbb csak részleges töltésmérleggel számolni. Így kalcium-nitrátot Komplexon III. oldattal titrálva elegendő az alábbi összefüggést figyelembe venni:



eltekintve az ammóniás kiegyenlítő oldat, vagy egy viszonylag tömény lúg-oldat jelenlététől. Megjegyzendő, hogy a kísérleti körülményektől függően, az előzőekben bemutatott másik két titrálás esetén is előfordulhat, hogy a felírt töltésmérlegek csak részlegesnek tekinthetők.

2. Az I.3. szakaszban a  $[\text{Ca}^{2+}]$ -re vonatkozó elhanyagolásmentes összefüggés különbözik a  $[\text{H}^+]$ -ra, vagy  $[\text{Ag}^+]$ -ra érvényes hasonló összefüggéstől abban, hogy a kifejezés második tagja bonyolultabb – a  $[\text{Ca}^+]$  előfordul nem csak a nevezőben, de a számlálóban is:

$$[\text{Ca}^{+2}] = c_{\text{KOMP}} (v_e - v) / (V + v) + K_{\text{CaY}} [\text{CaY}] / [\text{Ca}^{+2}],$$

mivel  $[\text{CaY}] = c_{\text{CaY}} - [\text{Ca}^{+2}]$ , következik, hogy

$$[\text{Ca}^{+2}] = c_{\text{KOMP}} (v_e - v) / (V + v) + K_{\text{CaY}} (c_{\text{CaY}} - [\text{Ca}^{+2}]) / [\text{Ca}^{+2}]$$

Ha a fém-komplexonát rendkívül állandó (ionjaira való szétesése nagyon kis mértékű,  $K_{\text{MY}}$  számértéke nagyon nagy), tehát  $[\text{M}^{+2}] \ll c_{\text{MY}}$ , akkor elvileg  $[\text{MY}] \approx c_{\text{MY}}$  és  $K_{\text{MY}} \cdot c_{\text{MY}}$  ionszorzat-jellegűnek tekinthető ( $c_{\text{MY}}$ -al egyszerűsíteni lehet) akkor a hasonlóság továbbra is teljes, és az egyszerűbb, már az ES–EL titrálásoknál alkalmazott, képlettípus használható, de ehhez ismeretes kéne legyen az ionszorzat-jellegű  $K_{i^*, \text{MY}}$  állandó, melyet ezideig még nem határoztak meg:

$$[\text{Ca}^{+2}] = c_{\text{KOMP}} (v_e - v) / (V + v) + K_{i^*, \text{MY}} / [\text{M}^{+2}]$$

3. Az egyenértékpontban (I.4=II.1 pont), ha  $[M^{2+}] \ll c_{MY}$ , akkor  $[MY] \approx c_{MY}$  és  $[M^{2+}]_{\text{éép}} = \{K_{MY}[MY]_{\text{éép}}\}^{1/2} = \{K_{MY} C^*_{MY}\}^{1/2} = \{C^*_{MY} / \beta_{MY}\}^{1/2}$ , ahol  $C^*_{MY} = C_{MY}$  az éépben,  $C^*_{MY} = C_{MY}V/(V+v) = c_{MY}v_{\text{éép}}/2$ . Tehát a legegyszerűbb esetben  $[M^{2+}]_{\text{éép}} = \{C_{MY}v_{\text{éép}}/2\beta_{MY}\}^{1/2}$ . Ha az előző feltétel nem teljesül, akkor  $[M^{2+}]_{\text{éép}}$  kiszámítása  $K_{MY}(c_{MY, \text{éép}} - [M^{2+}]_{\text{éép}}) = \{[M^{2+}]_{\text{éép}}\}^2$  összefüggés alapján másodfokú egyenlettel eszközölhető. Bármelyik képlettel is történik a szabad fémion töménységének a számítása, látható, hogy az eredmény töménység-függő lesz, eltérően az „ES–EL” vagy „CS” titrálásoknál elfogadott helyzettől.

4. A II.3. szakaszban, a komplexonát nagy feleslege mellett előnyös a komplexonát-anion töménységének a számítása:

$$[Y^4] = ([Na^+] - [NO_3^-]) / 4 \text{ ahonnan } [Y_4^-] = C_{\text{KOMP}}(v - v_e) / 4(V + v), \text{ illetve: } [Y_4^-] = C_{\text{KOMP}}(\Phi - 1) / (\Phi + 1).$$

Ezek a képletek hasonlóak az I. összefoglaló táblázat 1. és 2. oszlopában megadott összefüggésekhez. Érdekes, egyedi eredmény adódik változócsere esetén. Lépésről lépésre felírva az összefüggéseket:

$$[Y_4^-] = C_{\text{KOMP}}(\Phi - 1) / (\Phi + 1).$$

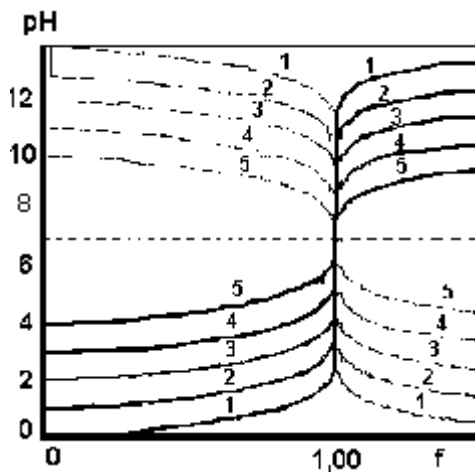
A képződési állandóba helyettesítve:

$$K_{MY} [CaY] / [Ca^{2+}] = C_{\text{KOMP}} (v - v_e) / (v + V)$$

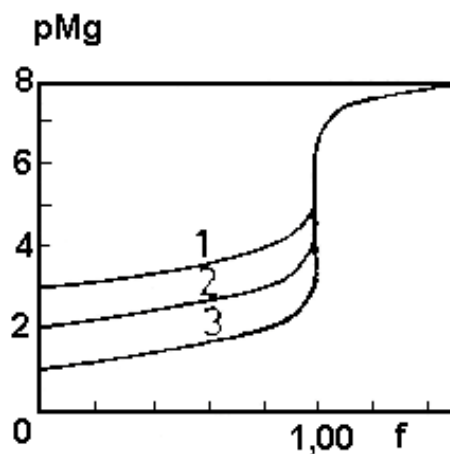
A komplexonát töménység a Eép után, hígulás miatt, csökken:  $[CaY] \approx C_{\text{KOMP}} V / (V + v)$

s ezt is figyelembe véve:

$$[Ca^{2+}] = K_{MY} v_e / (v - v_e) = K_{MY} / (\Phi - 1)$$



6. ábra. Különböző töménységű erős lúgok titrálási görbéi erős savval (szaggatott vonalak) és ezek fordított görbéi (folytonos vonalak). A mérőoldat illetve titráló oldat koncentrációi: 1: 1N, 2: 0,1N, 3: 10 mN, 4: 1 mN, 5: 0,1 mN



7. ábra.  $Mg^{2+}$ -ion titrálási görbéi EDTE-vel, 10-es pH-nál, különböző  $Mg^{2+}$  töménységekkel: 1:  $10^{-3}$  M, 2:  $10^{-3}$  M, 3:  $10^{-1}$  M,

Észrevehető, hogy a fém-iontöménység változása ebben a szakaszban már nem függ a titrálendő vagy a mérőoldat töménységétől. Ezt a komplexonometriás titrálási görbékre vonatkozó bemutatás is igazolja. A 7. ábra a  $Mg^{2+}$ -ionok komplexonometriás titrálási görbéinek lefutását mutatja be a  $Mg^{2+}$ -ion különböző töménységeinél.

A 3. táblázatban a titrálás során bekövetkező pMg-változás követhető a titráltsági fok előrehaladásával. A 4. táblázat a komplexonometriás titrálás során az Eép körül bekövetkező pMg-ugrás nagyságát mutatja be.

**3. táblázat.** 0,1 M  $MgSO_4$ -nak titrálása EDTÉ-vel három pH-értéken és a különböző titráltsági fokokra számított pMg értékek

$\Phi$	PMg											pH
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	101,1%	101%	110%	150%	
	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,26	4,77	5,28	6,24	7,24	7,94	10
	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,12	4,35	4,58	5,40	6,40	7,40	9
	1,00	1,09	1,48	2,28	3,27	3,79	3,87	3,95	4,47	5,47	6,47	8

**4. táblázat** 0,1 M  $Mg^{+2}$ -oldatnak titrálása EDTÉ-vel, három pH-értékkal és a pMg-ugrás értékei az Eép körül választott 1% és 0,1% értéktartományban

pH	$\Phi$ : 99% pMg	$\Delta\Phi$ : $\pm 1\%$ $\Delta pMg$	$\Phi$ : 101% pMg	$\Phi$ : 99,9% pMg	$\Delta\Phi$ : $\pm 0,1\%$ $\Delta pMg$	$\Phi$ : 100,1% pMg
10	3,30	2,94	6,24	4,26	1,02	5,28
9	3,30	2,10	5,40	4,12	0,46	4,58
8	3,27	1,20	4,47	3,79	0,16	3,95

Következtetések: az Eép körüli pM-ugrás annál nagyobb minél nagyobb a töménység és az Eép-hoz való viszonylagos közelség. Egy adott töménységnél az Eép-től való távolság növekedése az össz-pH változás nagyságához közelít. Távol az Eép-től a viszonylagos pH változás kisebb mint ahhoz közel. A 7. ábra alapján az össz-, valamint az Eép körüli pM-ugrás növekszik a töménységgel.

## 2.7. Két egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

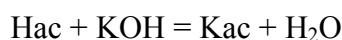
Ebbe a csoportba is nagyszámú meghatározás tartozik. Ide sorolhatók a sav-lúg titrálások közül az egyértékű gyenge savaknak erős lúgokkal (például ecetsavnak nátrium-hidroxiddal), az egyértékű gyenge lúgoknak erős savakkal (például ammóniának hidrogén-kloriddal) való meghatározása (vö. II. összefoglaló táblázat. 1. lap), valamint ezek fordított titrálásai. A csapadékos titrálások közül az  $A_2B$  és  $B_2A$  típusú csapadékok képződésével járó meghatározások kerülnek ebbe a csoportba, például az  $Ag_2S$ , illetve az  $PbI_2$  leválásával kapcsolatos titrálások. A kettes koordinációs számú ligandumok által titrálás során kialakított  $ML_2$  komplexek (például  $[Ag(NH_3)_2]^+$ -ionok képződése) ugyancsak két egyensúlyi állandóval jellemzett, legfeljebb harmadfokú egyenlettel leírt nemlogaritmikus görbéket eredményeznek. Az előzőekben felsorolt háromféle titrálás közül, matematikai szempontból ezen utóbbi - a komplexképződéssel járó - a legbonyolultabb. Az említetteken kívül, a legegyszerűbb - egyetlen elektroncserés, szimmetrikus reakciójú - redoxi titrálások is ebbe a csoportba sorolhatók (vö. II. összefoglaló táblázat. 3. lap).

## II. összefoglaló táblázat

1. Lap

Két egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

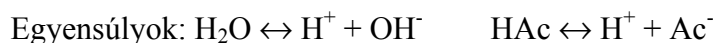
Egyetlen sav titrálása erős lúggal:



A hidrolízis fordítottja

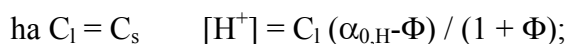
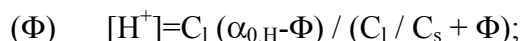
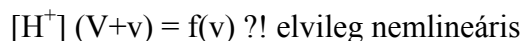
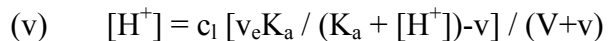
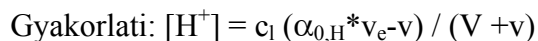
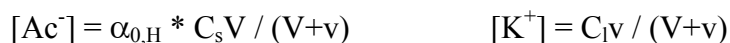
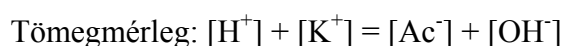
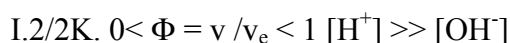
Nem valódi semlegesítés

Az Eép pH-ját a lúgos hidrolízis határozza meg



I.2/2K  $v$ =kezdeti (pl. 100 mL),  $\Phi = v / v_e=0$ ;  $v = 0$ ; 4-5 féle spécies ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{HAc}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ); két különböző rendszerben  $2 \times 2$ -4 ismeretlenes egyenletrendszer (Lásd Töltésmérleg és Tömegmérlegek)

Mérendő (titrálandó) oldat:



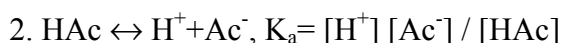
## 2.8. Gyenge savaknak titrálása erős lúggal

A vegyi érzékelő (színjelző, indikátor) felhasználásával, vagy a potenciometriás követés szempontjából a lejátszódó globális átalakulás lényege egy olyan semlegesítési folyamat, mely a hidrolízis fordítottja és szemléletesen a következőképpen írható fel (vö. II. összefoglaló táblázat, 1-2. lap):



Az egyensúlyi folyamat állandója:  $K_e = 1/K_h = K_a/K_w$

A két elemi egyensúlyi állandótól való függés nyilvánvaló. A víz és az ecetsav ionizációja képezi a két elemi egyensúlyi folyamatot:



Az egyensúlyi töménységek számításához ezen két elemi egyensúlyi állandó felhasználásán kívül még két lehetőség adódik, éspedig:

- a hidrolízis-állandó ( $K_h$ ) és a vízionszorzat ( $K_w$ ), vagy
- a hidrolízis-állandó ( $K_h$ ) és a gyenge sav disszociációs állandójának ( $K_a$ ) igénybevétele.

Megjegyzendő, hogy a két egyensúlyi állandóval visszaadható titrálási folyamatokra vonatkozó II. összefoglaló táblázat több (3) lapból áll, de csak a gyenge savra és egy egyszerű redoxi titrálásra vonatkozó adatokat tartalmaz egymástkövetően, jól elkülönülten. Az I. összefoglaló táblázat lapjainak ismeretében, az információk kiolvasási módja, nem igényel részletes magyarázatot.

A titrálás során bekövetkező vízképződés gyakorlatilag teljesen végbemegy, valójában a sav-lúgmérések során az egyensúlynak egyik vagy másik irányba való eltolódásával kell számolni. Savas oldatokban a titrálás során fokozott a vízképződés, nagyon csekély mértékű úgy a víz mint a gyenge sav ionizációja és szerfölött kicsiny a hidroxid-ion töménység, annyi amennyi a víz ionizációja és a hidrolízis révén megengedett. Amikor a gyenge savval egyenértékű lúg beadagolására kerül sor, éppen az EÉP-ban, viszonylag legerőteljesebb a hidrolízis. Lúgos közegben, az EÉP után, a hidrolízis visszaszorulása révén, ugyancsak a vízképződés irányába tolódik el az egyensúly.

### *1.1./2K kezdeti (kiindulási) pont*

E tárgyalás kapcsán, ismerni kell a titrálandó oldat (ecetsav) és a mérő oldat (kálium-hidroxid) töménységét ( $c_s$  és  $c_l$ ), valamint a titrálandó ecetsav-oldat kezdeti  $V$  térfogatát. A mérőoldatra vonatkozó számítások megegyeznek az 1.2. során levezetettekkel. A töltés- és tömeg-mérlegek alapján - esetleg elhanyagolva azt az iontöménységet amely csak a víz ionizációjából ered - az ecetsavoldatra érvényes:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} + C_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \text{ és } [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{Ac}^-]/C_s + [\text{HAc}]/C_s = 1, \text{ illetve } \alpha_{0, \text{H}^+} + \alpha_{1, \text{H}} = 1; [\text{H}^+] \approx \text{ és } [\text{Ac}^-][\text{HAc}] \approx c_s$$

Az előző összefüggésekkel összetéve:  $[\text{H}^+] \approx c_s \alpha_{0, \text{H}} \approx c_s K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$  és  $[\text{HAc}] = c_s \alpha_{1, \text{H}} \approx c_s [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a) \approx c_s$

A  $[H^+]$ -ra itt megadott összefüggésből, vagy az ecetsav ionizációs állandójából:  $[H^+] \approx \sqrt{c_s \cdot K_a}$ . A nemdisszociált gyenge savra vonatkozóan jobb közelítés is felhasználható:  $[HAc] \approx c_s - [Ac^-] \approx c_s - [H^+]$

A nemdisszociált ecetsav töménységét ionizációs állandó kifejezésébe behelyettesítve egy teljes - nem hiányos - másodfokú egyenlet megoldására adódik lehetőség (vö. még az I.2./2K szakasz tárgyalását is). Közelítő összefüggések felhasználása nélkül, vagy nagyon híg gyenge sav-oldatok esetén harmadfokú egyenlet megoldása válik szükségessé (vö. még az I.3./2K szakasz tárgyalását is).

#### *I.2./2K titrálási szakasz:*

Ez a szakasz elvileg magába foglalja az I.1./2K pontot is. Az egész szakaszra érvényes (vö. II. összefoglaló táblázat I. lap):

$$0 < \Phi = v/v_e < 1 \quad [H^+] \gg [OH^-]$$

Első közelítésben az egyszerűbb alakban felírt töltésmérleg érvényes:  $[H^+] = [Ac^-] - [K^+]$ . A titrálással együtt járó hígulást is figyelembe véve:  $[Ac^-] = \alpha_{0,H} \cdot c_s V / (V+v)$ , illetve  $[K^+] = c_l v / (V+v)$ . felhasználva a térfogatmérés alap-összefüggését:  $V \cdot c_s = v_e \cdot c_l$  a  $[H^+]$ -re a következő, nemlineáris titrálási görbét leíró másodfokú összefüggés adódik:

$[H^+] (V+v) = c_l (\alpha_{0,H} \cdot v_e - v)$ , vagy  $[H^+] (V+v) = c_l [c_e K_a / (K_a + [H^+]) - v]$ , illetve bevezetve a titráltsági fokot:  $[H^+] = C_l (\alpha_{0,H} - \Phi) / (C_l / C_s - \Phi)$ . Ha viszont  $C_l = C_s$ , akkor  $[H^+] = C_l (\alpha_{0,H} - \Phi) / (1 - \Phi)$ .

A két utóbbi összefüggés formailag hasonlatos azokkal, amelyek az erős savaknak erős lúgokkal végzett titrálására érvényesek. Az egyetlen, rendkívül jellemző különbség az, hogy a számlálóban az egyes helyett egy kisebb szám, a gyenge sav disszociációfoka szerepel. Bonyolítja a helyzetet, hogy az  $\alpha_{0,H}$  közvetlenül függ az oldat  $[H^+]$ -től s emiatt ez a két összefüggés a megadott alakban nem használható az oxóniumion-töménység számítására. Az I.2./2R szakaszra vonatkozó egyszerű egyenlet levezetésével más úton is próbálkoztak. Kiindulva a sav disszociációs állandójából:

$[H^+] = K_a \cdot [HAc] / [Ac^-]$ , felhasználva a következő töménység-kifejezéseket:

$[HAc] \approx C_s (1 - \Phi)$  és  $[Ac^-] \approx C_s \cdot \Phi$ , az oxónium-ion töménységére egy nagyon egyszerű, koncentrációtól független, képlet adódik:

$$[H^+] = K_a \cdot (1 - \Phi) / \Phi$$

Ha  $\Phi = 0,5$   $[H^+] = K_a$ , illetve  $pH = pK_a$ . Ezen eredmény rendkívül elegáns és fontos. Lehetőséget teremt pH-mérés révén a gyenge sav disszociáció állandójának könnyű meghatározására.

## II. Összefoglaló táblázat 2. Lap

Két egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

Gyenge sav titrálása erős lúggal:  $\text{HAc} + \text{KOH} = \text{KAc} + \text{H}_2\text{O}$

Más megközelítés:  $[\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-]$   $[\text{HAc}] \approx (1-\Phi)v / (V+v)$ ;  $[\text{Ac}^-] \approx C_s \cdot \Phi V / (V+v)$   $[\text{H}^+] = K_a (1-\Phi) / \Phi$  nem függ a „c”-től

Ez az összefüggés is sugallja, hogy a titrálási görbék lefutása az Eép előtti részben nem függ sem a mérő sem a mérendő oldat töménységétől.

Görbe meredekség:  $m = \text{dpH} / \text{d}\Phi$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_s - \log(1-\Phi) / \Phi$

$\text{dpH} / \text{d}\Phi = 0,43 [1/\Phi + 1 / (1-\Phi)] = 0,43 / [\Phi / (1-\Phi)]$

Ha  $\Phi \approx 0$ , illetve  $\Phi \leq 1$  Minimum!  $\Phi = 0,5$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_a$  ? jelentősége

Összehasonlítva az ES-nek EL -al való titrálásával:

$$\text{pH} = \text{p}C_1 - \log(1-\Phi) / (1+\Phi)$$

$m = 2 \cdot 0,43 / (1-\Phi) / (1+\Phi)$ , értéke  $\Phi$ -vel növekszik

I.3./2K  $0,5 < \Phi = v / v_e < 1$ ; nincsenek elhanyagolások

Harmadfokú egyenlet:  $[\text{H}^+] = c_l [v_e K_a / (K_a + [\text{H}^+]) - v] / (V+v) + K_w / [\text{H}^+]$

Van pontos (egzakt) megoldás, de bonyolult képlettel kiszámítani. A közelítő megoldás egyszerűbb egyenlet megoldását igényli, de lehet nem ad elfogadható eredményt. A folytonos közelítés módszere a legajánlottabb eljárás.

I.4./2K. és II.1/2K.: Egyenértékpontra  $\rightarrow [\text{K}^+] = C_s$ ;  $[\text{OH}^-] = \{C_{s0}^* K_h\}^{1/2}$ , ahol  $C_{s0}^* = C_{s0}$  az Eép-ban.

II.2/2K.  $1,5 > \Phi = v / v_e > 1$ ; nincsenek elhanyagolások az I.3/2K-ra levezetett összefüggések érvényesek, csak  $v_e < v$ , illetve  $\Phi > 1$

$$[\text{H}^+] = c_l [v_e K_a / (K_a + [\text{H}^+]) - v] / (V+v) + K_w / [\text{H}^+]$$

Változó csere főleg a II.3.üben könnyíti a számításokat

*I.3./2K titrálási szakasz:*

Általában érvényes:  $0.5 < \Phi = v/v_e < 1$ ; A töltés- és tömeg-mérleg elhanyagolások nélkül veendő figyelembe. A hidrogén-ion töménységét harmadfokú egyenlet írja le, amelyben szerepel a titrálási folyamat mindkét egyensúlyi állandója (vö. II. összefoglaló táblázat 2. lap).

$$[H^+] = c_l [v_e K_a / (K_a + [H^+]) - v] / (V + v) K_w / [H^+]$$

A kezdeti oxóniumion-töménység ugyanezzel a harmadfokú egyenlettel számítható  $v = 0$  értéknél. A kezdeti értékre vonatkozó közelítő számítás, a már említetteken kívül úgy is elvégezhető, hogy ezen teljes összefüggés utolsó tagját elhagyva számítjuk a  $[H^+]$ -t  $v = 0$ -nál.

Könnyen belátható, hogy a gyenge savak titrálásakor nincsen olyan szakasz, amelyben a pH-változás független lenne az egyensúlyi állandóktól s ez is különbséggéként jegyzendő az ES–EL titrálásokhoz képest. Megjegyzendő, hogy az I.3. szakasz harmadfokú összefüggései egy új változó –  $D_h$  – bevezetésével egyszerűsödnek és másodfokúvá válnak:

$$D_h = [H^+] - [OH^-] = [H^+] - K_w / [H^+],$$

a  $D_h$ -ra kapott összefüggések formailag teljesen megegyeznek a I.2./2K szakaszban a  $[H^+]$ -ra megadottakkal, tehát másodfokúak (vö. II. összefoglaló táblázat 2-3 lap)

$$D_h (V + v) = c_l [v_e K_a / (K_a + [H^+]) - v].$$

*I.4./2K vagy II.1./2K pont:*

Az EéP-ban, beadagolt lúg töménysége egyenlővé válik a titrálandó gyenge sav töménységével:

$$C_l v_{eé} / (V + v_{eé}) = c_s V / (V + v_{eé}) \rightarrow C_l v_{eé} = c_s V, \text{ ha } v_{eé} = V \text{ akkor } c_l = c_s, \text{ illetve } [K^+]_{v_{eé}} / (V + v_{eé}) = c_s V / (V + v_{eé}) \rightarrow [K^+]_{v_{eé}} = c_s V, \text{ ha } v_{eé} = V \text{ akkor } [K^+] = c_s.$$

Mivel az EéP-ban az oldat kémhatását csak a keletkezett só – NaAc – lúgos hidrolízise határozza meg, nem túl hig oldatokban érvényes a következő összefüggés:

$$[OH^-] = \{C_{s0}^* K_h\}^{1/2}, \text{ illetve } [H^+] = \sqrt{K_w \cdot K_a \cdot 2/c_{s0}^*}, \text{ ahol } c_{s0}^* = c_{s0} \text{ az EéP-ban. A pH az alábbi képlettel számítható: } pH = 0,5 (pK_w + 0,30 + pK_a - pC_s^*), \text{ 25°C-on: } pH = 7,15 + (pK_a - pC_s^*)^{1/2}$$

Az EéP-ban az ES–EL-al való titrálásához képest következő eltérések állapíthatók meg:

- az EéP számértéke nem csak egyetlen hanem két egyensúlyi állandótól függ és nem független a titrálandó gyenge sav/ lúg töménységétől;
- az EéP-ban a kémhatás nem semleges, hanem gyenge savak tirálásakor gyengén lúgos, míg gyenge lúgok titrálása esetén gyengén savas.

*II.2./2K titrálási szakasz:*

A titrálási fok változásának tartománya:  $1,5 > \Phi = v/v_e > 1$ .

Ez esetben sincs lehetőség elhanyagolások alkalmazására. Az I.3./2K szakaszra levezetett összefüggések itt is érvényesek,  $v$  nagyobbá válik mint  $v_e$ , illetve  $\Phi > 1$  (vö. II. összefoglaló táblázat 2. lap). Az elmondottak alapján a

$$[H^+] - K_w / [H^+] (V + v) = c_l [v_e K_a / (K_a + [H^+]) - v]$$



A baloldal egyenlő  $D_h$ -val és vizsgálata érdekes eredményekre vezethet. Ebben a szakaszban előjelének megváltozására is sor kerül.

Tekintve, hogy az egyenértékpont után megjelenik a lúgfélesleg és a közeg mind lúgosabbá válik, előnyös lehet a változócsere és a  $[\text{OH}^-]$  számítása. A II.3./2K szakaszban kimondottan javasolt a változócsere. A lúgos közegnek nagyon lényeges hatása ezen titrálások során abban mutatkozik, hogy visszaszorítja a keletkezett só, helyesebben az Ac<sup>-</sup>-ion, hidrolízisét és a körülményeket mindinkább közelíti az ES-nak EL-kal való titrálásához. A II.3./2K szakaszban ez a helyzet már kialakultnak tekinthető.

*A II.3./2K titrálási szakasz:*

Általában érvényes:  $\Phi = v/v_e > 1$  és  $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$ . Az egyszerűsített tömegmérleg alapján felírható (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap):  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - [\text{Cl}^-]$ , illetve  $[\text{OH}^-] = c_l (v - v_e) / (V + v)$ , vagy  $[\text{OH}^-] = c_l (\Phi - 1)(\Phi + 1)$ .

Ezen két utóbbi összefüggés alapján a hidroxid-ion-töménység bizonyos mértékben korrigált értéke ( $[\text{OH}^-](V + v)$ ) lineárisan nő  $v$ -vel, illetve  $\Phi$ -vel:

$$[\text{OH}^-]c_l (V + v) / (v - v_e), \text{ vagy } [\text{OH}^-]c_l (\Phi - 1)(\Phi + 1).$$

– vö. hasonló tárgyalásként az I.2./2K szakasznál a  $[\text{H}^+]$ -ra megadott összefüggéseket.

A  $\text{pH}=f(v)$ , illetve  $\text{pH}=F(\Phi)$  titrálási görbe ábrázolásához előnyös visszatérni az eredeti változóhoz, a hidrogén-iontöménységhez (vö. I. összefoglaló táblázat 3. lap). Ez esetben, tehát érvényes:

$$[\text{H}^+] = K_w / [c_l (v - v_e) / (V + v)], \text{ illetve } (V + v) / [\text{H}^+] = c_l (v - v_e) / K_w.$$

## 2.9. Az egyenértékpont körüli pH-ugrás

Miután részleteiben ismeretessé vált a titrálási szakaszok és pontok viselkedése, megvizsgálható a titrálási görbék lefutása a titráltsági fok egész számunkra érdekes tartományában. Kiemelendő mint különleges sajátosság az a körülmény, hogy az egyenértékpont előtt a titrálási görbe alakja gyakorlatilag független a mérő és mérendő oldatok töménységétől, az EéP után viszont ez a görbesereg ugyanolyan töménységfüggést mutat mint az ES-nak EL-al való titrálási görbéi (vö. 8a. ábrát és összehasonlításként a 6. ábrát). Az egyértékű gyenge lúgoknak, például ammóniának, erős savakkal kialakított titrálási görbéi fordított lefutást mutatnak (vö. 8b. ábrát). Az egyenértékpont körüli hirtelen változás, ugrás, nemcsak a titrálandó oldat töménységétől, de a gyenge sav/lúg erősségétől is függ. A nagyon gyenge savak/lúgok titrálásakor kapott EéP körüli ugrás nagyon kicsiny, esetleg nem is észlelhető (vö. 9a. és 9b. ábrát). Ezek a titrálási görbék az EéP-ra vonatkoztatva nem szimmetrikusak.

II. összefoglaló táblázat.

3. Lap

Két egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbék

Gyenge sav titrálása erős lúggal:  $\text{Hac} + \text{KOH} = \text{H}_2\text{O}$  $[\text{OH}^-] = c_1 [\text{K}^+] = [\text{Ac}^-]$  lineáris összefüggés  $[\text{OH}^-] (V+v) = f(v)$  $(\Phi) \quad [\text{OH}^-] = c_1 (\Phi-1) (\Phi+1)$ 

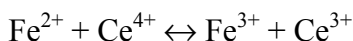
Visszatérés az eredeti változóhoz:

A görbe alakja  $[\text{H}^+] = K_w / [c_1 (v-v_e) / (V+v)]$  ebben a szakaszban függ  $c_1$ -től, illetve  $c_s$ -től.

vö. a görbe seregeket'

A fordított titrálások hasonló módon tárgyalhatók, de könnyen eredményhez juthatunk ha formálisan kicseréljük a változókat, analitikai töménységeket, és egyensúlyi állandókat. vö. egy-két példát.

Redoxi titrálásokról – nagyon röviden



Feo    Céri    Fei    Céro

$$\text{I.3.} \rightarrow \text{I.2.} \quad E = E_{\text{Feo/Fei}}^0 + 0,059 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

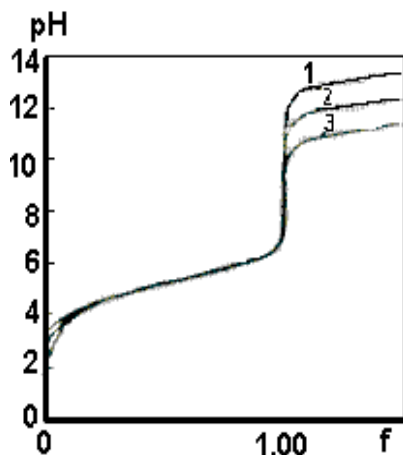
$$[\text{Fe}^{2+}] = c (1-\Phi) V / (V+v) + [\text{Ce}^{4+}]; [\text{Fe}^{2+}] = c\Phi V / (V+v) - [\text{Ce}^{4+}]$$

Az I.2. szakaszban a vas(II)-ion nagy feleslege mellett a cérium(IV)-ion gyakorlatilag teljes mértékben redukálódik és az előbbi két összefüggésben töménysége elhanyagolható. A Nernst-féle összefüggés a következő alakot veszi fel:

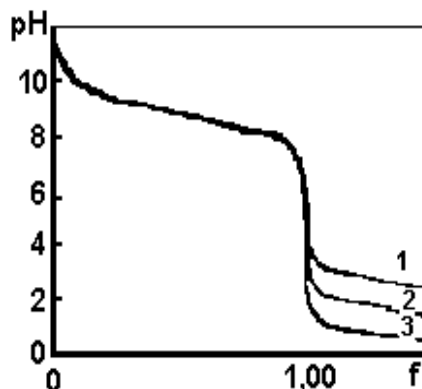
$$E_{\text{I.2.}} = E_{\text{Feo/Fei}}^0 + 0,059 \log \Phi / (1-\Phi)$$

És ez nagy hasonlóságot mutat a gyenge savak titrálására a 2. Lapon megadott összefüggéssel:  $[\text{H}^+] = K_a (1-\Phi) / \Phi$ , illetve a  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \Phi / (1-\Phi)$  kifejezéssel.

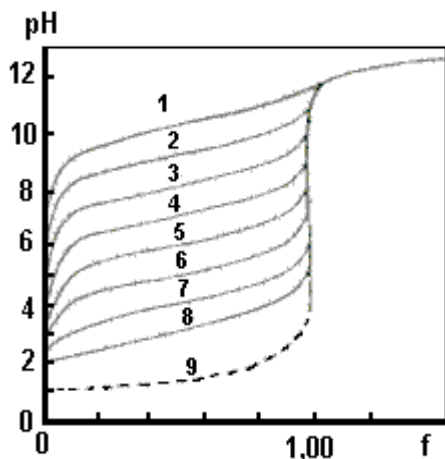
I.4. = II.1. pontban, Eép-ban  $E_{\text{I.4.}} = E_{\text{Eép}} = (E_{\text{Fei/Feo}}^0 + E_{\text{Ceri/Cero}}^0) / 2$ . Az Eép után, főleg attól már tovább – a II.3. szakaszban – a cérium(IV)-ionok feleslege a vas(II)-ionokat gyakorlatilag teljes mértékben oxidálja és a titrálási folyamat, a potenciál-változás, a  $[\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$  arányának a változását tükrözi.



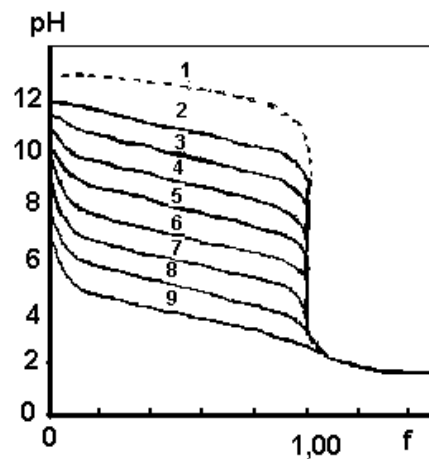
**8a. ábra.**  $K_a = 10^{-5}$ -ös állandójú, de különböző töménységű gyenge savak titrálása ugyanolyan töménységű erős lúggal.  $C_t$ : 1: 1N; 2: 0,1 N; 3: 10 mN



**8a. ábra.**  $K_b = 10^{-5}$ -ös állandójú, de különböző töménységű gyenge lúgok titrálása ugyanolyan töménységű erős savval.  $C_s$ : 1: 1N; 2: 0,1 N; 3: 10 mN



**9a. ábra.** 0,1 N töménységű, egyértékű gyenge savak (vagy savas hidrolízist mutató sónak) titrálása erős lúggal.  $K_a$  ( $K_h$ ) értékek: 1:  $10^{-10}$ ; 2:  $10^{-9}$ ; 3:  $10^{-8}$ ; 4:  $10^{-7}$ ; 5:  $10^{-6}$ ; 6:  $10^{-5}$ ; 7:  $10^{-4}$ ; 8:  $10^{-3}$



**9b. ábra.** 0,1 N töménységű, egyértékű gyenge lúgnak (vagy lúgos hidrolízist mutató sónak) titrálása erős savval.  $K_b$  ( $K_h$ ) értékek: 1:  $10^{-10}$ ; 2:  $10^{-9}$ ; 3:  $10^{-8}$ ; 4:  $10^{-7}$ ; 5:  $10^{-6}$ ; 6:  $10^{-5}$ ; 7:  $10^{-4}$ ; 8:  $10^{-3}$

A hidrolízist szenvedő sók is meghatározhatók sav-lúgmérés révén. Így a savas hidrolízist mutató sók erős lúggal (mint a gyenge savak), míg a lúgos hidrolízis esetén erős savval lehet titrálni. A görbék alakja nagyon hasonló a 8. és 9. ábrákon bemutatottakkal. Az összehasonlítási alap ez esetben a  $K_h$  hidrolízis állandó (vö. 9a. és 9b. ábrát).

**5. táblázat.** Az Eép körül  $\Delta\Phi = \pm 1\%$  illetve  $\pm 0,1\%$  tartományban észlelt pH-változás ( $\Delta\text{pH}$ ) nagysága különböző töménységű ( $c_s$ ) és erősségű ( $K_a$ ) egyértékű gyenge savnak ugyanolyan töménységű erős lúggal való titrálásánál.

$K_a$	pH					
	$\pm 1\%$			$\pm 0,1\%$		
	$C_s=1\text{ N}$	$C_s=10^{-1}\text{ N}$	$C_s=10^{-2}\text{ N}$	$C_s=1\text{ N}$	$C_s=10^{-1}\text{ N}$	$C_s=10^{-2}\text{ N}$
$10^{-3}$	6,70	5,70	4,70	4,70	3,70	2,70
$10^{-4}$	5,70	4,70	3,70	3,70	2,70	1,72
$10^{-5}$	4,70	3,70	2,70	2,70	1,72	0,84
$10^{-6}$	3,70	2,70	1,72	1,72	0,84	0,32
$10^{-7}$	2,70	1,72	0,84	0,84	0,32	0,10
$10^{-8}$	1,72	0,84	0,32	0,32	0,10	0,04
$10^{-9}$	0,84	0,32	0,10	0,10	0,04	0,02
$10^{-10}$	0,32	0,10	0,04	0,04	0,02	0,00

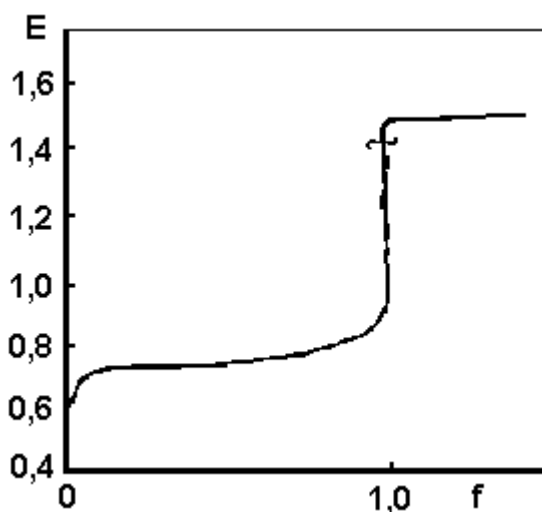
Az össz-, valamint az Eép körüli pH-ugrás növekszik a titrálandó gyenge sav vagy lúg erősségével illetve töménységével (vö. 5. és 6. táblázatot). Ilyenkor a globális semlegesítési reakció mindinkább jobbra tolódik el, a hidrolízis visszaszorul. A hőmérséklet emelésével az átalakulás balra tolódik, a hidrolízis fokozódik és az Eép körüli – adott  $\pm\Delta\Phi\%$ -ra vonatkoztatott – pH változás csökken.

**6. táblázat.** Különböző erősségű, 0,1 N töménységű gyenge lúgoknak ugyanolyan töménységű erős savval való titrálásakor bekövetkező pH-változás.

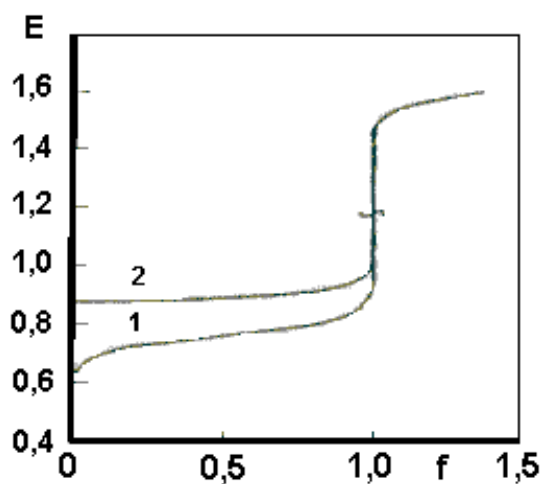
$K_b$	pH											
	0%	10%	20%	50%	90%	99,9 %	100%	100,1 %	100,1 %	101%	110%	
$10^{-3}$	12,00	11,00	11,60	11,00	10,04	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	2,32	1,70
$10^{-4}$	11,50	10,00	10,60	10,00	9,04	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	2,32	1,70
$10^{-5}$	11,00	9,00	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,30	2,32	1,70
$10^{-6}$	10,50	8,00	8,60	8,00	7,04	7,00	5,07	4,65	4,23	3,30	2,32	1,70
$10^{-7}$	10,00	7,00	7,60	7,00	6,04	5,01	4,30	4,15	4,00	3,29	2,32	1,70
$10^{-8}$	9,50	6,00	6,60	6,00	5,04	4,07	3,70	3,65	3,65	3,23	2,32	1,70
$10^{-9}$	9,00	5,00	5,60	5,00	4,04	3,31	3,17	3,15	3,13	2,99	2,32	1,70
$10^{-10}$	8,50	4,00	4,60	4,00	3,04	2,71	2,67	2,65	2,65	2,61	2,32	1,70

#### B.10. A legegyszerűbb redoxi titrálások

A redoxi reakciók mindig felbonthatók legalább két részfolyamatra és pedig az elektronleadással és elektronfelvétellel járó átalakulásokra. A redoxi reakcióra jellemző a globális egyensúlyi állandó. Újabban a részfolyamatokra is sikerült egyensúlyi állandókat megadni. Belátható, hogy a legegyszerűbb, egyetlen elektron cseréjén alapuló, szimmetrikus redoxi átalakulással jellemzett titrálási folyamat két elemi egyensúlyi állandó által meghatározott és a hozzá rendelt görbe tárgyalása ebbe a csoportba sorolható. A továbbiakban a  $\text{Fe}^{+2}$ -ionnak  $\text{Ce}^{+4}$ -ionnal való titrálásának nem túl részletes vizsgálatára kerül sor (vö. II. összefoglaló táblázat 3. lap és 10a. és 10b. ábra). A 10a. ábra egy bonyolultabb redoxi átalakulás asszimmetrikus titrálási görbéjét, a vas(II)-ion permanganometriáját mutatja be.



10a. ábra. A  $\text{Fe(II)}$ -ion permanganometriás titrálása



10b. ábra. A  $\text{Fe(II)}$ -ion cerimetriás titrálása. 1 – a  $\text{Fe(III)}$ -ionok kezdeti hiánya; 2 – a  $\text{Fe(III)}$ -ionok százszoros kezdeti feleslege a  $\text{Fe(II)}$ -ionok képest

A redoxipotenciálnak EéP körüli változása függ a titrálandó oldat töménységétől, anélkül hogy az EéP utáni szakasz koncentráció-függő lenne (hasonlóság a komplexonometriás titrálási görbékhez). Az EéP redoxipotenciálja csak a két rendszer (titrálandó és titráló) normál redoxipotenciáljától és a cserélt elektronok számától függ, tehát töménység-független (hasonlóság az egyetlen, ionszorzat-jellegű egyensúlyi állandóval leírt titrálási görbékhez). A féltitráltság redoxipotenciálja a titrálandó rendszer normál redoxipotenciáljával egyenlő (hasonlóság a gyenge savak erős lúggal való titrlásához). Elmondható, hogy a redoxi-titrálások mindegyik titrlással mutatnak hasonlatosságokat, de különbségeket is. Ha a titrálandó alkotó mellett kezdettől jelen van a titrlás során keletkezett termék, az észlelt potenciálugrás kisebb mint annak hiányában. Ez követhető a  $\text{Fe(II)}$ -nek  $\text{Ce(IV)}$ -el való mérésénél (10b. ábra).

### 3.1. Az egyenértékpontról és jelzéséről

A titrlási görbék legfontosabb része az EéP. A titrlások legfőbb célja ennek a pontnak a meghatározása és pedig minél kisebb hibával. Ehhez arra van szükség, hogy lehetőleg a legnagyobb EéP körüli ugrás alakuljon ki s ezt a hirtelen paraméter-változást a lehető legelőnyösebben lehessen felhasználni a titrlás végpontjának a jelzésére, lokalizálására vagy meghatározására. A jelzés felfogható (vehető) érzékszerveinkkel vagy műszerek segítségével. A műszeres végpontjelzés a XX. század során került alkalmazásra és vált mind elterjedtebbé. A klasszikus térfogatos meghatározások legtöbb esetben az EéP szemmel történő megállapításán, színjelzők, indikátorok felhasználásán alapulnak.

Az EéP meghatározásán ezen pont érzékelése is érthető, amelyekre a legkülönbözőbb érzékelők használhatók. Legelterjedtebbek ezen a téren a vegyi, optikai és elektroanalitikai érzékelők. A vegyi érzékelők az indikátorok, legtöbbször színjelzők. A titrlás során bekövetkező színváltozás, fényelnyelés és más optikai sajátosság optikai érzékelővel követhető.

Nagyon gyakran használatosak az elektroanalitikai érzékelők, amelyek a titrálandó oldatba helyezett érzékelő-elektrod potenciáljának, vagy az indikáló elektrodok között áthaladó áramerősségnek a változását jelzik.

### 3.2. Az egyenértékpont meghatározására szolgáló módszerek.

Az EéP meghatározásának ismeretes néhány alapvető módszere. Az előbbi fejtegetésekből már az alkalmazható módszerekre egyikére és másikára is következtetni lehetett. Vannak olyan módszerek is amelyek az eddigiekből nem következtethetők ki.

Az EéP meghatározható oly módon, hogy érzékelők, vagy indikátorok (amelyek lehetnek vegyi, elektroanalitikai, optikai, éít.) felhasználásával

- a titrálás csak az egyenértékpontig történik –  $1\Phi$ -s titrálás. Az EéP érzékelendő sajátsága már előzetes vizsgálatokból ismeretes és amikor az érzékelő az oldatnak ezt a sajátságát észleli, jelzi, akkor a titrálás befejezettnek tekinthető.
- a titrálás (mérőoldat-adagolás) az egyenértékpont után is folytatódik és
  - a kísérletileg nyert – elsődleges – titrálási görbe képezi a kiértékelés alapját –  $2\Phi$ -s titrálás.
  - az elsődleges titrálási görbén végzett matematikai műveletek és feldolgozások segítenek a cél elérésében –  $\partial P/\partial \Phi^i$ , és  $\int \Phi d\Phi$ -vel kiegészített  $2\Phi$ -s, vagy egyszerűen  $2\Phi'$ -es titrálás.

A továbbiakban a felsorolt három módszer néhány jellemvonásának bemutatására kerül sor. Használatosak e módszerek együttesen is. Ennek alapján negyedik módszerként említhetők a csatolt eljárások, amelyek nemcsak az EéP, hanem más adatok, például egyensúlyi állandók meghatározását is lehetővé teszik –  $1-2\Phi$ -s és  $1-2\Phi'$ -es titrálás, vagy  $(1-2)\Phi, \Phi'$ -es titrálás.

### 3.3. Meghatározások színjelzők - indikátorok jelenlétében $1\Phi$ titrálások során

A titrálások végpontjának s egyben az egyenértékpont jelzésére színjelzőket vagy indikátorokat használnak. Aszerint, hogy milyen jellegű titrálásoknál kerülnek felhasználásra, megkülönböztetnek sav-lúg, csapadékos, komplexonometriás és redoxi indikátorokat. A sokféle színjelző a közös jellemvonásaikon kívül egyedi, megkülönböztető sajátságokkal is bír. Különösen igaz ez néhány csapadékos indikátor esetén.

Részletesebben a sav-lúg indikátorokkal foglalkozunk, amelyeknek savas közegben más a színük mint lúgos közegben ez a szín nagyon erős, ami azt jelenti, hogy moláris extinkciós együtthatójuk nagy értéket képvisel. Az oldat észlelhető színeződése nagyon kevés indikátor hatására megtörténik. Ez egy gyakorlati feltétel, amelynek teljesülése fontos azért, hogy az igénybe vett színjelző ne befolyásolja a titrálási eredményeket. Használatuk történhet egyszerű módon, vagy keverékek formájában s ennek kapcsán beszélhetünk egyszerű és összetett, vagy keverék indikátorokról. Más szempont alapján megkülönböztetünk egyszínű, kétszínű sőt többszínű indikátorokat. Ezen utóbbiakat általános vagy univerzál indikátoroknak is nevezik.

### 3.4. A sav-lúg színjelzők működési módja és átcsapási tartománya

Általában ezen anyagok a titrálandó közegben, legtöbbször vízben, gyenge savként, vagy gyenge lúgként viselkednek. Működésük módja az Ostwald-féle viszonylag egyszerű indikátor-elmélet alapján értelmezhető, jóllehet nagyon sok bonyolult elmélet is próbálja magyarázni az indikátorok különleges viselkedését.

Sav-jellegű, kétszínű, HInd-al jelölt indikátort véve alapul, az indikátor a következőképpen disszociál:  $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ , ahol az Ind-et tartalmazó két alkotó – a savas és a lúgos forma – különböző színű.

A lúgszerkezetű indikátor ionizációja:  $\text{IndOH} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{Ind}^+$ .

Az egyensúlyi állandó kifejezése az első esetben:  $K_{i,H} = [\text{H}^+] [\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ , a második esetben:  $K_{i,OH} = [\text{OH}^-] [\text{Ind}^+] / [\text{IndOH}]$ .

A savszerkezetű indikátorokra vonatkozóan kifejezhető az oxónium (hidrogén)-iontömegegység:  $[\text{H}^+] = K_{i,H} [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] = K_{i,H} \alpha_{1,H} / \alpha_{0,H}$ ;  $\text{pH} = \text{p}K_{i,H} + \log \alpha_{0,H} / \alpha_{1,H}$ , ahol  $\text{p}K_{i,H} = -\log K_{i,H}$  az indikátorkitevő, vagy színjelzőexponens. A színjelzők nagyon fontos megkülönböztető jellemzője az indikátorkitevő.

Savas közegben (például  $\text{pH}=0.0$ ) az egyensúly gyakorlatilag teljesen a HInd-képződés irányába tolódik el ( $\alpha_{1,H} \approx 100\%$ ,  $\alpha_{0,H} \approx 0,0\%$ ). Az oldal csak a savas forma színét mutatja. A pH emelésével (lúgadagolás hidrogénion-töménység csökkentés) az  $[\text{Ind}^-]$  és a disszociációfok növekszik. A szem viszont csak akkor képes érzékelni a lúgos módosulat jelenlétét, ha legalább 10%-ban keletkezik. A hidrogénionra vonatkozó előző képlet alapján:  $[\text{H}^+] = K_{i,H} 90 / 10 \approx 10 K_{i,H}$ ;  $\text{pH} = \text{p} K_{i,H} - 1$ ,  $\rightarrow$  savas közegből haladva lúgosba, a színjelző az indikátorkitevőnél egy pH-egységgel kisebb értéktől kezdi változtatni a színét.

Az oldat további lúgosításával a két Ind-et tartalmazó módosulat aránya csökken és a színeződés is változik. Ha  $[\text{HInd}]=[\text{Ind}^-]$ , a disszociációfok és asszociációfok 50%-ot ér el.

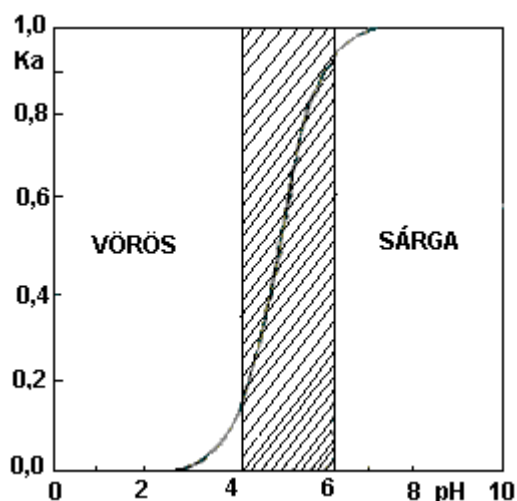
$$[\text{H}^+] = K_{i,H} \text{ és } \text{pH} = \text{p} K_{i,H}$$

Amikor az oldat pH-ja eléri és egyenlővé válik a indikátorkitevővel, akkor alakul ki az átmeneti szín. Tovább lúgosításra az  $[\text{Ind}^-]$  növekszik s ezt a változást az emberi szem csak addig érzékeli, ameddig  $[\text{HInd}]$  nem csökken 10% alá.

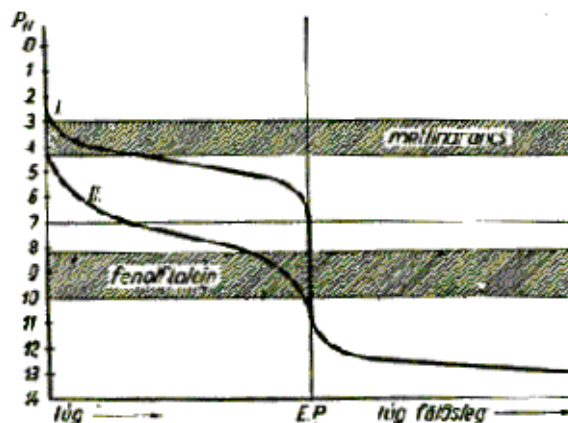
$[\text{H}^+] = K_{i,H} 10 / 90 \approx 10^{-1} K_{i,H}$ ;  $\text{pH} = \text{p} K_{i,H} + 1$ ,  $\rightarrow$  a színjelző az indikátorkitevőnél egy pH-egységgel nagyobb értékig változtatja a színét. Az indikátor átcsapási tartománya elméletileg tehát  $\pm 1$  illetve 2 pH-egység.

$$\text{PH}_{\text{átcs}} = \text{p} K_{i,H} \pm 1$$

A gyakorlatban ettől az értéktől kisebb eltérések észlelhetők. A: átcsapási tartományban az indikátor disszociációfoka, illetve asszociációfoka (az  $\alpha$ -értékek) hirtelen változást mutatnak (vö. 11. ábrát) s ezt nevezik az indikátor jelleggörbéjének.



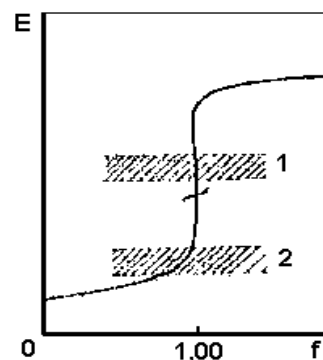
11. ábra. A metilvörös (MV) színjelző jelleg-görbéje (MV disszociációfokának változása a pH-val). Az átsapási tartomány beárnyékolva.



12. ábra. Két különböző gyenge savnak titrálása erős lúggal: I. 0,1N ecetsav ( $K_a \approx 10^{-5}$ ), II. gyengébb sav ( $K_a \approx 10^{-7}$ ). Csak a fenolftalein használható színjelzőként. Ecetsav esetén az eredmény kiváló.

Hogyan kell helyesen megválasztani az indikátort?

Több követelmény egyidejűen kell teljesüljön. Kettő különösen fontos ezek közül. 1) A meghatározandó vagy elérendő egyenértékpont, ha lehet, essen egybe a színjelző átmeneti színéhez rendelhető ponttal, vagy ahhoz minél közelebb legyen. Az EéP benne találtasson az átsapási tartományban, vagy ha a második feltétel még teljesül, nagyon közel legyen ahhoz. 2) Az elvárt (megengedett) hiba által képviselt tartomány nagyobb legyen mint a színjelző átsapási tartománya (vö. 13. ábrát):  $\Delta pK_{\pm\%} > pK_{i,H} \pm 1 \approx 2$ , vagy általában  $\Delta pZ_{\pm\%} > pK_I \pm 1 \approx 2$ .

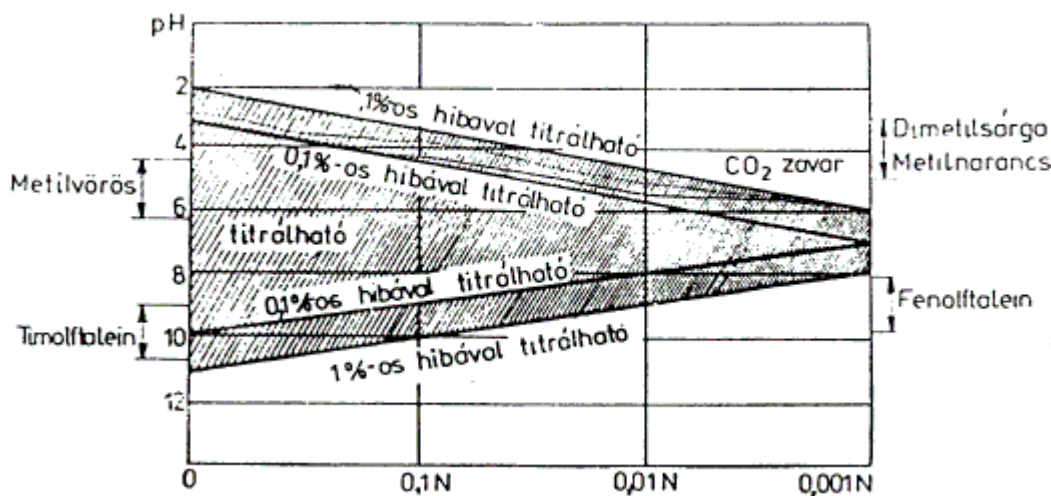


13. ábra. A színjelzők helyes (1), vagy helytelen (2) megválasztása

Nyilván ahhoz, hogy ezek a követelmények teljesüljenek szigorító feltételeket kell megfogalmazni, úgy a mérendő anyaggal (töménység, egyensúlyi állandó, éit.), mint az indikátorral szemben ( $pK_i$ ,  $\epsilon_i$ , átsapási tartomány,  $c_i$ ). A színjelzők működését befolyásoló tényezők ismerete is nagyon fontos (hőmérséklet,  $c_i$ , ionerősség,  $O_2$ ,  $CO_2$ , oldatbani állandóság, éit.).

Tekintve, hogy erős savaknak erős lúgokkal való titrálásakor, 0,1 N töménységeknél, különösen nagy pH-ugrásokkal lehet számolni az EéP körül és rendkívül sok sav-lúg színjelző használható, amelynek átsapási tartománya a gyengén savas tartománytól a gyengén lúgosig változik, például metilnarancs, metilvörös, fenolftalein... Töményebb oldatokban még kedvezőbb a helyzet. Hígabb erős savak, mint például 10 mN töménységűek, 0,1%-os szórással való titrálásakor, csak olyan színjelző használható, amelynek indikátorkitevője pH = 5-9 közé esik. Így már csak a metilvörös-fenolftalein közötti színjelzők jöhetnek számításba (vö. 14. ábra).





14. ábra. A színjelzők megválasztása erős lúgok, illetve erős savak mérésekor

Megjegyzendő, hogy a színjelző jelleg-görbéjén van egy pont amelyre az jellemző, hogy a színváltozás a legélesebben észlelhető s ez a 25%/75%-os átalakulásnak felel meg. A pH számítás eredménye:

$$[H^+] = K_{i,h} \cdot 75/25 \approx 3 K_{i,h}; \text{pH} = \text{p} K_{i,h} \pm 0,5.$$

A különbséget, vagy összeget a színjelző titrálási kitevőjének nevezzük, jelölése  $\text{pT}_1$  és  $\text{pT}_2$ . A  $\text{pT}$  közelíthető savas illetve lúgos tartományból, ezért bír két értékkel.

A gyenge savak titrálásakor abból kell kiindulni, hogy az EéP-ban a hidrolizáló só lúgos kémhatású, tehát csak azon indikátorok jöhetnek számításba amelyeknek az átcapási tartománya gyengén lúgos közegben van. Metilnarancs, metilvörös színjelző nem használható, viszont a fenolftalein sikerrel alkalmazható (vö. 12. ábrát) Gyenge lúgok titrálásakor a keletkezett só savas hidrolízist mutat és a metilvörös használata indokolt, a fenolftalein semmiképp sem megfelelő erre a célra.

A komplexonometriás titrálásoknál az ún. fémindikátorok átcapási tartománya  $2\text{pM}$ -érték:  $\text{pM} = \text{p}K_{\text{MI}} \pm 1$  ahol  $K_{\text{MI}}$  – a komplexképzésre képes komplexonometriás indikátor instabilitási állandója.

A redoxi titrálásoknál az átcapási tartomány potenciál-különbségként definiált:  $\Delta E_{\text{átcs}} = E_{\text{o,ind}} \pm 0,059/n$ , ahol  $n$  – a redoxi indikátor (amelyik ugyancsak egy redoxi rendszert képvisel) által cserélt elektronok száma, illetve  $E_{\text{o,ind}}$  – a színjelző redoxi rendszer normál-redoxipotenciálja. A  $\Delta E_{\text{átcs}} \approx 120 \text{ mV}$ -t ér el  $25^\circ\text{C}$ -on, ha az indikátor-rendszer egy elektront cserél. Két cserélt elektron esetén az átcapási tartomány felére,  $\approx 60 \text{ mV}$ -ra csökken.

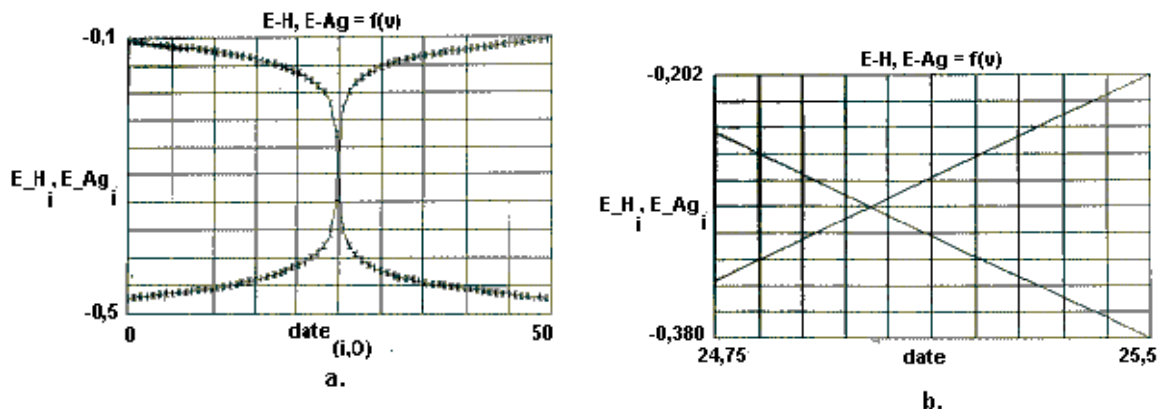
Még sokféle kérdésről lehetne beszélni a titrálások kapcsán. Például a sav keverékek vagy, halogenidek meghatározásáról, fémionok egymás melletti meghatározásáról, éít., de ezek tárgyalásától a továbbiakban eltekintünk.

### 3.6. Egyenértékpont meghatározások $2\Phi$ -s titrálások során

A teljes titrálási görbék ismerete számos, főleg grafikus lehetőséget kínál az EéP kiértékelésére. Ezek ismertetése helyett csak annak az eredeti módszernek a bemutatására kerül sor, amelyet előszeretettel alkalmazunk kutatásaink során [7].

*A titrálási görbének inverzével való metszetése:*

Az ún. fordított (inverz) görbe metszetésén, ma már a képernyőn megjelenített két görbének a legnagyobb meredekségű szakaszainál való metszetése értendő (15a. ábra). Kinagyítással a metszetés pontosabbá tehető (15b. ábra).



15. ábra. A titrálási görbe inflexiós pontjának inverz függvény-metszetéssel való meghatározása a) teljes görbék metszetése; b) kinagyított görbeszakaszok metszetése

*A logaritmusos görbék linearizálása:*

A titrálendő alkotó töménysége kapcsolatba hozható, a Nernst képlet alapján, az érzékelőelektrod potenciáljával (redoxipotenciáljával):

$$E = E_{o,x} + \frac{aRT}{nF} \log[X]$$

Ez az összefüggés kétféleképpen linearizálható: 1) Közvetlenül,  $E = F(\log[X])$  ábrázolása révén – Nernst-szerinti linearizálás. 2) A Gran-féle linearizálás. Az  $[X]$  – például  $[H^+]$  – kifejezendő ebből az összefüggésből és összehasonlítható például az I.2. szakaszra megadott összefüggéssel.

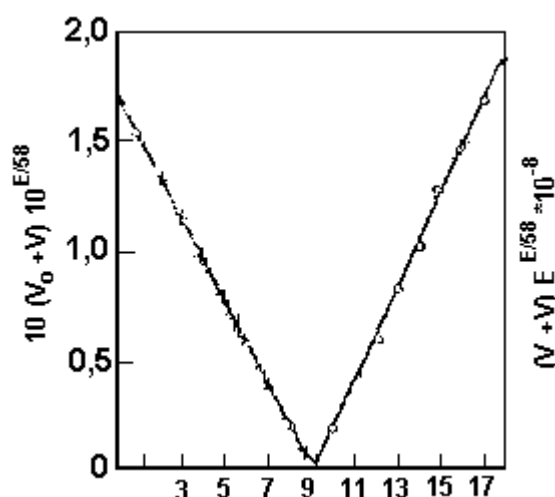
$$\log[X] = (E - E_0) / S,$$

ahol,  $S = RTa / nF$ ,  $n=1$  esetén,  $25^\circ$ -on  $S$  ó 59 mV.

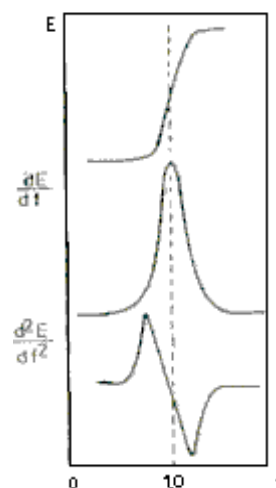
Ha  $S$  ismeretes, akkor  $[X] = K 10^{E/S}$ , ahol  $K = 10 E_0/S$

A  $[H^+]$ -ra vonatkoztatva, a titrálási görbe I. szakaszán,  $v$ -re nézve lineáris összefüggés adódik (vö. 16. ábra):

$$(V+v) 10^{E/S} = K^{-1} c_l (v_e - v)$$



16. ábra. 2 mM-os klorid-ion titrálása 10 mM-os  $\text{AgNO}_3$ -al,  $V=50$  mL; kloridion szelektív elektród



17. ábra. A kísérleti úton nyert potenciometriás titrálási görbe valamint az első és második deriváltja

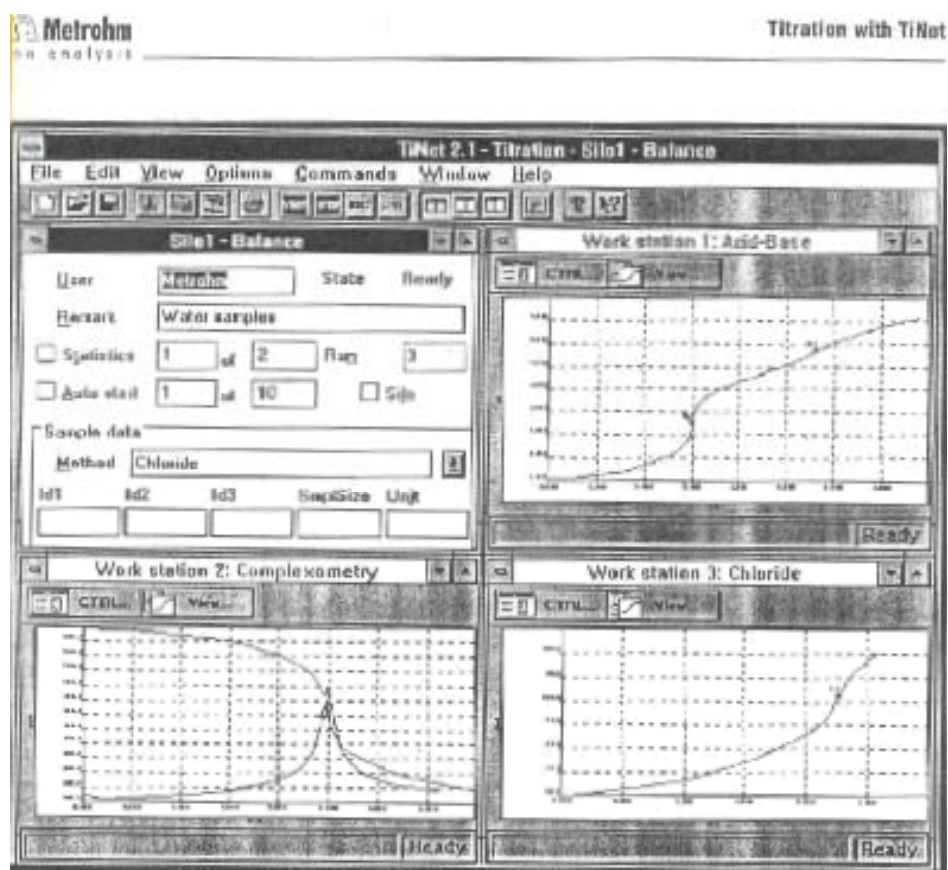
A két szakasz metszése szolgáltatja az EéP-ot. Az egyenes-szakaszú – például konduktometriás – titrálási görbék deriválása útján az EéP körüli ugrás megjelenését lehet észlelni – tehát logaritmus-szerűvé válik.

### 3.7. Egyenértékpont – kiértékelés $2\Phi'$ -es titrálások esetén

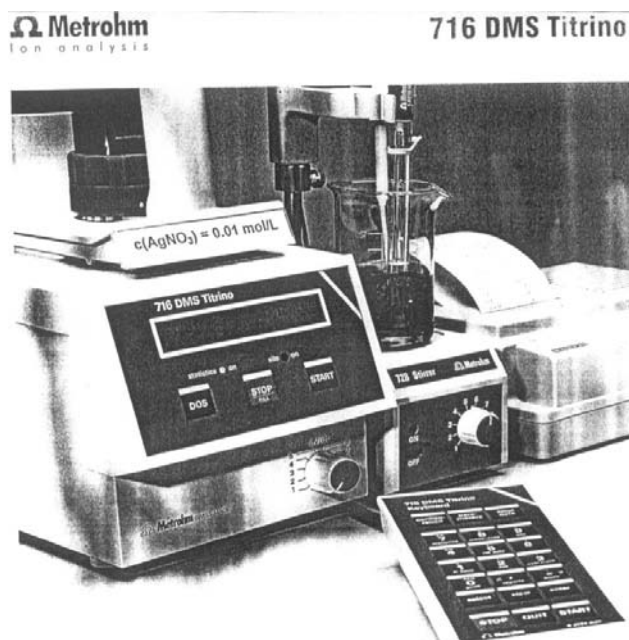
Kényelmes módszer az inflexiós pontot a derivált titrálási görbék segítségével rögzíteni. Az első deriválnak maximuma, vagy minimuma van. Ezen szélső értékeknél a második derivált nullával válik egyenlővé. (vö. 17. ábrát). A titrálás mérési adataiból, beleértve a deriváltak értékeit is, az EéP közelében, nagy pontossággal számítható és rögzíthető az inflexióspont értéke. Többféle ilyenszerű számítást dolgoztak ki, de ismertetésük túllépi ezen előadás kereteit.

### 4.1. Új lehetőségek a titrimetriában

Az analitikai kémiának az utóbbi évtizedekben elért rendkívüli fejlődése következtében a klasszikus, közöttük a titrimetriás meghatározási módszerek háttérbe szorulásának tendenciája figyelhető meg. Ugyanakkor az utóbbi két-három évtizedben a titrálások új dimenzióinak kialakulása is érvényesül. Elsősorban a titrálások automatizálása, számítógépesítése, a titrálási görbéknek nagy számú mérési adat feldolgozásával megvalósított finomabb értékelése jelzi az új irányokat (vö. 18. ábrát). Nem elhanyagolható az a körülmény sem, hogy a mérőberendezések teljesítőképessége növekedett és hibaszintjük csökkent. Példaként említhetők ebben a vonatkozásban a Metrohm adagolók (vö. 19. ábrát).



18. ábra. Három féle titrálási módszer alkalmazása a víz elemzésére titroprocesszor (Metrohm) alkalmazásával



19. ábra. Egy titráló rendszer korszerű összeszerelésben

Tekintettel a titrimetriás módszerek pontosságára, gyors és olcsó kivitelezhetőségére, automatizálhatóságára és számítógépesíthetőségére, ezeket jelenleg is széleskörűen használják szokványos, rutin elemzések elvégzésére. Nagy számú cég forgalmaz és árusít korszerű, nagy teljesítőképességű, számítógéphez is csatlakoztatható titrálókat, adagolókat és titroprocesszorokat (Metrohm Ionanalysis, vö. például: Buyers' Guide 1997; Buyers' Guide 2000; Guide 2001/2002).

Elemzési szempontból a titrálások fő célja az (EéP) minél megbízhatóbb meghatározása. Az EéP műszeres meghatározása sokkal nagyobb lehetőségeket biztosít reprodukálható kiértékelésekre mint a vizuális módszerek. Bonyolultabb vizsgálatok és értelmezések lehetővé teszik azon egyensúlyi állandók számszerű kiértékelését is, amelyek az adott titrálási folyamatban fontos szerepet játszanak. A titrálási görbék az adatok és információk tárházát képezik. Tekintve, hogy a titrálások során nagy számú adat begyűjtése és feldolgozása lehetséges, jelenleg még messze nincsenek kihasználva azok a lehetőségek, amelyek főleg a nagy adatszámmal bíró titrálások magasfokú értékesítését tennék lehetővé.

### Könyvészet

- 1] SZABADVÁRI Ferenc: *Az analitikai kémia módszereinek kialakulása*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
- 2] SKOOG, D. A.– West, D. M.– Holler, F. J.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Sixth Ed. Saunders College Publishing, Fort Worth, Orlando, 1992.
- 3] VÉSZITS Ferencné (szerkesztő): *A Nobel díjasok kislexikona*, javított és bővített kiadás, Gondolat, Budapest, 1985.
- 4] KÉKEDY L.: *Térfogatos analitikai kémia*, Kolozsvár-Napoca, Dacia Könyvkiadó, 1986.
- 5] FARADAY, M.: *Az elektrolízis törvényeinek a megfogalmazása*, 1833; In: Szabadvári F.: *Geschichte der analytischen Chemie*, Budapest, 1966, Akadémiai Kiadó, 347, 369 old.
- 6] SZEBELLÉDY L.-SOMOGYI L. Z.: *Anal. Chem.* 1938, V.112. 313, 322, 323, 385, 391, 300, 400 old.
- 7] CS. MUZSNAY: *New Possibility of Standardization in volumetry I. Generalities about Electrometric End-Point Indications*; Deauville Conference 97; 5th S.A.S. Symposium on Analytical Sciences; 2-4 June 1997 NICE, FRANCE; p. 36/525.
- 8] MUZSNAY CS.–SZATMÁRI I.–FARKAS L.: *New Possibility of Standardization in Volumetry II. Acid-Base Titrations with Potentiometric End-Point Indications*, Deauville Conference 97; 5th S A S Symposium on Analytical Sciences; 2-4 June 1997 NICE, FRANCE; p. 53/P501.
- 9] MUZSNAY CS.: *O nouă posibilitate de standardizare în volumetrie cu indicarea potențiometrică a punctului de echivalență*, Workshop Chemometrie; 25-26 Septembrie 1997, Timișoara.
- 10] MUZSNAY CS.–LEVELES L.–NAGY T.: *New Possibility of Standardization in Volumetry III. Precipitation Titration; with Electrometric End-Point Indications*, Deauville Conference 97; 5th S A S Symposium on Analytical Sciences; 2-4 June 1997 NICE, FRANCE; p.54/P502.

- 11] MUZSNAY CS.: *About the richness of data in conductometric titration I. Generalities*, 2nd Symposium on Analytical Science; Montreux, Elvetia, May 1994, p. 104.

*Köszönetnyilvánítás*

Ezúton fejezzük ki köszönetünket a Metrohm cégnek azért a: ajándékért, amellyel lehetővé tette a korszerű titrimetria megismerését. Elsősorban Dosimát, Titroprocesszor és tartozékaik adományozásáról jelentett nagy segítséget.

## Bevezetés a kémiai topológiába

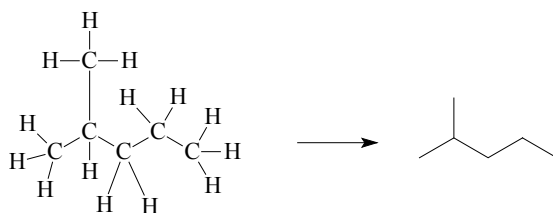
Dr. Katona Gabriel, adjunktus  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,  
Szerves Kémia Tanszék

A QSPR/QSAR (Quantitative Structure-Property Relationship/ Quantitative Structure-Activity Relationship) metódusok célja a kapcsolat keresése a struktúra és különböző fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok között. E kapcsolat megteremtéséhez a gráf elméletet használjuk fel, topológiai indexek formájában.

Bizonyos alapfogalmak bevezetésével, index kiszámításával az anyagok fizikai, kémiai, biológiai tulajdonságaihoz indexeket rendelhetünk hozzá. Tekintettel arra hogy ma már számos ilyen indexel ellátott adatbázis létezik ez a tudományág, a topológia, lehetőséget biztosít arra, hogy a szerves szintetikus vegyész munkája könnyebb legyen.

Hogy megértsük ezt az új tudományágat szükségünk van egy pár fogalom bevezetésére.

Egy kémiai struktúrához hozzárendelhető egy gráf, melyet úgy kapunk, hogy a szerkezetben a H atomokat nem vesszük figyelembe:



### Gráf

Egy gráfot  $G$ -vel jelölünk:

$$G = (V, E)$$

$V(G)$ ,  $E(G)$  – halmaz

A gráf egy halmazból álló pár,  $V$  halmaz és  $E$  halmaz. A  $V$  halmaz egy nem üres halmaz,  $v$  pontokat tartalmazó, vagyis a csúcsok halmaza, illetve az atomok halmaza. Az  $E$  halmaz egy  $Q$  pont párokat tartalmazó halmaz vagyis a kötések halmaza. Ebben az esetben:

$$e \in E(G), (i, j) \in E \\ v \in V(G)$$

### Út (walk)

Egy utat  $w$ -vel jelölünk, ez egy alternatív, pontokból és kötésekből álló sor.

$$w_{i,n} = (v_1, e_1, v_2, e_2 \dots v_{n-1}, e_m, v_n), v_i \in V(G), e_i \in E(G); m \geq n-1,$$

úgy, hogy bármelyik két szomszédos csúcs  $(v_{i-1}, v_i) \in E(G)$ .

$$V(w_{i,n}) = \{v_1, v_2, \dots, v_{n-1}, v_n\} - w_{i,n} \text{ csúcsok halmaza.}$$

$$E(w_{i,n}) = \{e_1, e_2, \dots, e_{m-1}, e_m\} - w_{i,n} \text{ kötések halmaza}$$

Az út hossza

$$l(w_{l,n}) = |E(w_{l,n})| \geq |V(w_{l,n})| - 1$$

és egyenlő a látogatott kötések összegével.

Zárt útról beszélünk akkor ha  $v_l = v_n$ .

Útvonal  $p$  (path)

Az az út amelyben bármelyik csúcs vagy kötés nem lehet azonos:

$$v_i \neq v_j, (v_{i-1}, v_i) \neq (v_{j-1}, v_j) \text{ bármely } 1 \leq i < j \leq n.$$

A  $p$  útvonal halmazát  $P(G)$ -vel jelöljük.

Útvonal hossza:

$$l(p_{1,n}) = |E(p_{1,n})| = |V(p_{1,n})| - 1$$

Topológiai távolság két  $i$  és  $j$  csúcs között,  $d_{ij}$ , kötések számát jelenti a legrövideb úton.

Két szomszédos csúcs távolsága = 1

A következő táblázat bemutatja a különböző topológiai és geometriai távolságokat.

Gráf	Topológiai távolság	Geometriai távolság (Å)
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	1	1.54
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	1.34
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1	1.21

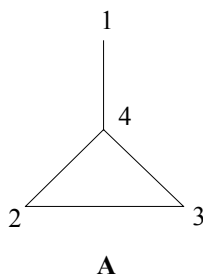
Az invariáns egy gráf-teoretikus tulajdonság, amely nem veszi figyelembe a gráf számozását. Másképpen mondva a helyi vagy globális tulajdonság nem változik a számozás változásával.

## 1. Topológiai mátrixok

Egy kémiai struktúrát több féle képpen lehet kódolni. Az egyik módszer a mátrixok segítségével történik. Az így kapott kémiai struktúrához hozzárendelhető egy gráf melyet úgy kapunk, hogy a hidrogén atomokat nem vesszük figyelembe. Az így kapott gráf információját matematikailag át lehet alakítani egy mátrix formájában illetve egy számmá.

Kötési mátrix (adjacency matrix)

A kötési mátrixot 1874 - Sylvester találta fel. A kötési mátrixot  $A(G)$ -vel jelöljük és egy  $N \times N$  szimmetrikus mátrix, amelynek elemeit,  $[A]_{ij}$ , a következőképpen számítjuk ki:





	1	2	3	4	RS
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	2
3	0	1	0	1	2
4	1	1	1	0	3

Ezen a mátrix alapján többféle indexet lehet kiszámítani. Ezek közül az egyik a kötési index, amelyet a következő képlet szerint számítanak ki:

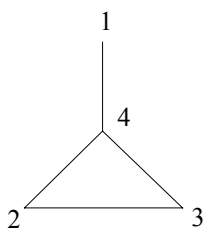
$$A = (1/2) \sum_i \sum_j [A]_{ij}$$

Távolsági mátrix (distance matrix):

Az a mátrix amely számba veszi a távolságot a gráfban, távolsági matrixnak nevezzük. A távolsági mátrixot 1969-ben Harary találta fel. Ezt a mátrixot  $D(G)$ -vel jelöljük és egy  $N \times N$  szimmetrikus mátrix, amelynek elemeit,  $[A]_{ij}$ , a következőképpen számítják ki:

$$[D]_{ij} = \begin{cases} N_{e(i,j)}; p(i,j) \in D(G), & \text{ha } i \neq j \\ 0 & \text{ha } i = j \end{cases}$$

ahol:  $N_{e(i,j)} = d_{ij}$ , két  $i$  és  $j$  csúcs közötti topológiai távolság



	D				
	1	2	3	4	RS
1	0	2	2	1	5
2	2	0	1	1	4
3	2	1	0	1	4
4	1	1	1	0	3

A távolsági mátrix alapján kiszámított indexek közül a Wiener indexet mutatjuk be, amelyet a következőképpen számítanak ki:

$$W = (1/2) \sum_i \sum_j [D_e]_{ij}$$

## 2. Struktúrális szimilaritás molekula modellezésben

A molekuláris struktúrák szimilaritása közös tényezők kifejezője egy molekula szettben. A szimilaritás meghatározói különféle kritériumok és eljárások, és ezek intermolekuláris egyenlőség-rendszereket hoznak létre, a molekula szett keretén belül.

A molekuláris szimilaritás, ugyanúgy mint az elágazás, intuitív fogalom, emiatt nem határozható meg egy egyedi szimilaritási érték. A molekulák nem merev egységek, amelyek identitásukat megőrzik különböző enyhe deformációk hatása alatt is mint a hő által előidézett vibráció vagy rotáció. Tehát, a molekulák elismerhetők mint a topológia tárgyai, matematikailag jól meghatározottak.

A molekuláris szimilaritásban használt molekuláris indexek segítségével történik. Bármilyen molekula leírás követelménye a molekula szett ekivalencia osztályokra való felosztása.

A szimilaritás két molekula közötti hasonlóságot fejezi ki egy nagy szám által, ha a molekulák leírása megközelítőleg egy, a nullához közel álló számmal, ha a leírásokban nincs közös tényező. Például, két molekula átfedésének esetében, az átfedő atomok és kötések számának aránya és ezek összege a molekula egészéből, megszorozva ugyanazon aránnyal, az összehasonlító molekulából két molekula közötti szimilaritás értéket adhat.

A diszimilaritás kifejezi a két molekula közötti hasonlóságot, nullához közel álló számmal, ha a molekulák leírásai hasonlóak, illetve egy nagy számmal, ha a molekulák leírása különbözik. Az előzőleg említett átfedés esetében, azon atomok és kötések száma, melyek nem tevődnek egymásra, a diszimilaritás meghatározója lehet két struktúra között. Ez a sajátos diszimilaritás eset kémiai távolságként ismert az irodalomban.

Adva lévén egy megadott vegyület (leader), mely rendelkezik a kívánt tulajdonságokkal, hasonló struktúrák esetében, ugyanazon tulajdonság értéke is hasonló lesz.

Következtetésképpen, szimilaritás keresésekor topológiai indexeket hasonlítunk össze. TOPOSIM program csomag - Carhart et al. által javasolt szimilaritás indexet használ:

$$SIM(A,B) = \sum_k \min(I_{Ak}, I_{Bk}) / 0.5 [\sum_k I_{Ak} + \sum_k I_{Bk}]$$

- ahol  $I_{Ak}$  az indexek  $k$  száma az A molekulában, és az összesítés az összes  $k$  indexek szerint történik.

$SIM(A,B)$  értéke változik 0.0 (semmi közös) és 1.0 (azonos) között.

Egy más szimilaritás index a Good lineáris index:

$$SIM(A,B)_k = 1 - \left( \frac{|I_{Ak} - I_{Bk}|}{\max(I_{Ak}, I_{Bk})} \right)$$

melyek értékei [0,1] tartományban vannak. Figyelembe véve az összes  $n_k$  indexet, a szimilaritás a következő lesz:

$$SIM(A,B) = \frac{1}{\sum_k w_k n_k} \sum_k w_k SIM(A,B)_k$$

ahol  $w_k$  egy szorzó-tényező.

Szimilaritás a SIMIL\_CLUJ 1.0 program csomaggal.

A szimilaritás meghatározójaként a Good-féle lineáris index változott formáját fejlesztettük ki:

$$S_k(A,B) = 1 - \left( \frac{|I_k^2(A) - I_k^2(B)|}{I_k^2(A) + I_k^2(B)} \right)$$

Egy  $k$  kritériumból származtatott  $S_k$  (i.e., topológiai index) szimilaritás értékei [0,1] intervallumban vannak. Több kritérium figyelembe vétele esetén, az A és B molekula közötti szimilaritás a következő egyenlettel lehet kiszámítani:

$$S(A, B) = \frac{1}{w_k N_I} \sum_{k=1}^{N_I} w_k S_k(A, B)$$

ahol  $w_k$  –tényező. A következőkben  $w_k = 1$ .

A SIMIL\_CLUJ algoritmus QSAR kapcsolatok meghatározására a következő lépéseket követik:

1. A kezdő szett szétválasztása két nagy csoportra (cluster): egy alap szettre és egy predikciós szettre. Kiszámítjuk az indexeket a két szett összes molekuláira. Felosztjuk az alap szettet  $m$  csoportra, kedv szerint kiválasztott kritériumok és leader szerint.
2. Regressziós egyenletek kiszámítása (monó vagy bivariábilis) az alap szett csoportjaiban. Használhatjuk ugyanazokat az indexeket, melyek alapján meghatároztuk a szimilaritást, vagy másokat.
3. A predikciós szett csoportjainak kiszámítása. Megismételjük a 2-es lépést a predikciós szettre, ugyanazzal a leader-rel és szimilaritás kritériummal.
4. Az A tulajdonság predikciója, az alap szettre beálított regressziós egyenletekkel.
5. Az algoritmus ellenőrzése és jóváhagyása (ha ismertek a tulajdonságok értékei a predikciós szettben).

*Simil\_Cluj ver. 1.0* célja nagy molekula szettekben a szimilaritás keresése, alapja a topológiai indexek.

A program csomagnak 3 modulja van, a következőkre:

1. Topológiai indexek számítására
2. Szimilaritás keresése
3. Statisztikai analízisre

A fent említett módszer jónak bizonyul molekuláris tulajdonságok modellezésében és ennek predikciójában abban az esetben amikor ezek nem voltak mérve, a szimilaritás és a kezdő szett alapján.

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a Românei**  
**Terminológia: Magyar nyelvű szakelőadások a 2001-2002-es**  
**tanévben: Vegyészmérnöki kar – Kolozsvár**  
[Cluj-Napoca]:  
Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 2002  
p. ; cm.  
ISBN 973-85809-4-3

54

Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság – EMT  
Kolozsvár, 1989. December 21. Sugárút (Magyar u.) 116. Szám  
Postacím: 3400 Cluj, C.P. 1-140, România  
Tel./fax: 0264-190825; 194042; 0744-783237  
E-mail: [emt@emt.ro](mailto:emt@emt.ro)  
Honlap: <http://www.emt.ro>

ISBN 973-85809-4-3