

Műszaki analitikai kémia

Egyensúlyok az analitikai kémiában

Dr. Galbács Gábor

Sav-bázis egyensúlyok

Redoxi egyensúlyok

Csapadék-képződési egyensúlyok

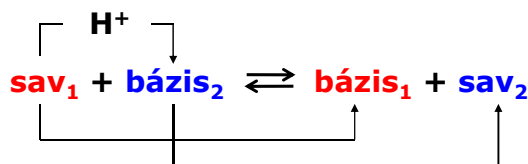
Komplex-képződési egyensúlyok

Sav-bázis egyensúlyok

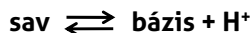
SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

A Brønsted-Lowry elmélet

Az elmélet alapgondolata az, hogy a vegyületek sav-bázis karaktere mindig kölcsönhatásban mutatkozik meg és annak lényege a protoncsere. Egy protondonor reagál egy protonakceptorral egyensúlyi folyamatban. A folyamat eredményeképpen keletkezik egy másik protonakceptor és –donor, vagyis:



másképpen:



A fenti példában egymásból képződő sav-bázis párokat ***konjugált sav-bázis pároknak*** hívjuk.

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

A Brønsted-Lowry elmélet

Mivel a proton oldatban tartósan nem létezhet, ezért csak olyankor képződhet egy savmolekulából való disszociálással, ha jelen van egy bázis is, ami azt azonnal megköti.

Következmény 1:

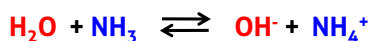
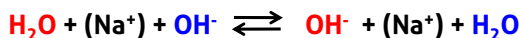
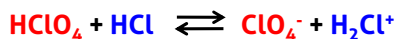
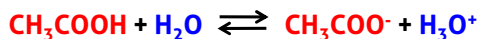
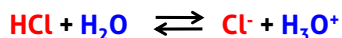
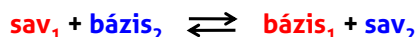
A valóságban **mindig** kettős sav-bázis rendszerekről van szó, amelyekben sok esetben a partner az oldószer.

Következmény 2:

Egy vegyületnek sincs abszolút értelemben vett savas vagy bázisos karaktere, hanem mindig figyelembe kell vennünk a jelenlévő másik sav-bázis partner (pl. oldószer) természetét is.

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

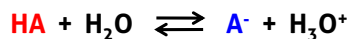
Példa reakciók



SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Savak és bázisok erőssége vízben

Vizes oldatban egy **HA sav** erőssége a sav és a vízmolekulák protonaffinitásától, vagyis a lejátszódó folyamat egyensúlyi állandójától függ:

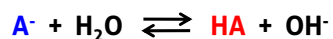


$$K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{p}K_s = -\lg(K_s)$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Savak és bázisok erőssége vízben

Egy **A⁻ bázis** protonfelvételi folyamatára a fentiekkel analóg módon:



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{p}K_b = -\lg(K_b)$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

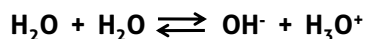
Disszociáció exponensek (pK értékek)

pK _s	Sav	$\rightleftharpoons \text{H}^+ +$	Bázis	pK _b
≈ -10	HClO ₄	$\rightleftharpoons \text{H}^+ +$	ClO ₄ ⁻	≈ 24
≈ -10	HI		I ⁻	≈ 24
≈ -9	HBr		Br ⁻	≈ 23
≈ -7	HCl		Cl ⁻	≈ 21
≈ -3	H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	≈ 17
-1,74	H ₃ O ⁺		H ₂ O	15,74
-1,32	HNO ₃		NO ₃ ⁻	15,32
1,92	H ₂ SO ₃		HSO ₃ ⁻	12,08
1,96	H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	12,04
3,14	HF		F ⁻	10,86
6,52	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	7,48
6,92	H ₂ S		HS ⁻	7,08
7,25	HClO		ClO ⁻	6,75
9,24	H ₃ BO ₃		H ₂ BO ₃ ⁻	4,76
9,25	NH ₄ ⁺		NH ₃	4,75
9,40	HCN		CN ⁻	4,60
10,62	H ₂ O ₂		HO ₂ ⁻	3,38
15,74	H ₂ O		OH ⁻	-1,74

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

A víz autoprotolízise

A vízmolekulák autoprotolízisének reakciója:



$$K_v = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \approx [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

25 °C-on $K_v = 10^{-14} \text{ M}^2$, vagyis $\text{p}K_v = 14$.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Vizes oldatban tehát mindig fenáll: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Savas oldatokban:

$$\text{pH} < 7 ; \text{pOH} > 7$$

Semleges oldatokban:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Bázikus oldatokban:

$$\text{pH} > 7 ; \text{pOH} < 7$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Konjugált sav/bázis párok vízben

Egy HA sav (K_s) vízben való oldásakor az A^- konjugált bázis (K_b) képződik. Az egyensúlyi állandók szorzata ekkor:

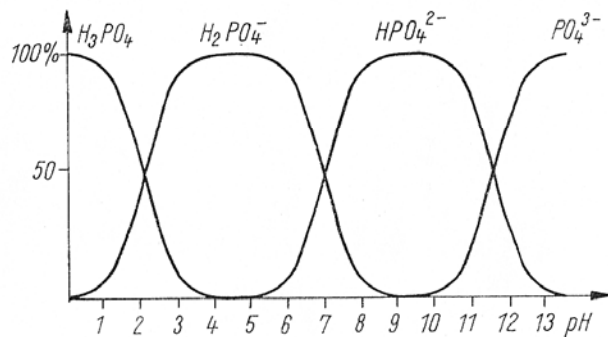
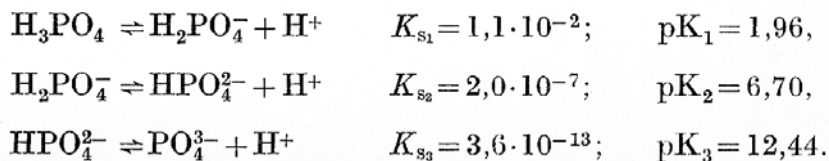
$$K_s \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_v$$

Másképpen:

$$pK_s + pK_b = pK_v = 14$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

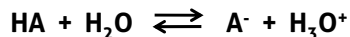
Többértékű savak disszociációja



SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

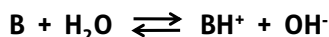
Savak és bázisok pH-számítása

Általánosságban egy HA sav disszociációja vízben:



$$K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Egy B bázis vízzel való reakciója:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Erős savak és bázisok pH-számítása

Ha egy savra $K_s > 10^{-4}$ illetve egy bázisra $K_b > 10^{-4}$, akkor erős savról, illetve bázisról beszélünk. Ezeknek a vegyületeknek a vízben való disszociációja teljesnek tekinthető (az egyensúly jobboldalra eltolódik), ezért az oldat készítésekor vízben feloldott c_{sav} illetve $c_{\text{bázis}}$ koncentrációk gyakorlatilag azonosak az egyensúlyi $[\text{H}_3\text{O}^+]$ illetve $[\text{OH}^-]$ koncentrációkkal. Így a pH és pOH számítása egyszerű:

Erős savakra:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \approx -\lg(c_{\text{sav}})$$

Erős bázisokra:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \approx -\lg(c_{\text{bázis}}) \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Gyenge savak és bázisok pH-számítása

Gyenge savak és bázisok esetében ($K < 10^{-4}$) a disszociációs egyensúlyt figyelembe kell venni. Ez általában összetett pH-számításhoz vezet.

Itt csak azt a gyakorlatban fontos egyszerű esetet vizsgáljuk, amikor a kérdéses vegyület sav-bázis karaktere nem nagyon gyenge, vagyis még mindig sokkal erősebb sav vagy bázis mint a víz (pl. $10^{-4} < K_s < 10^{-7}$), és az oldat koncentrációja is jelentős (pl. 0,01 M vagy több). Ilyenkor a sav illetve bázis disszociációjából származó $[H_3O^+]$ illetve $[OH^-]$ koncentráció jóval nagyobb, mint 10^{-7} M, a víz autoprotolíziséből származó érték.

Savak esetében ekkor a következő közelítést tehetjük:

$$K_s = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_{sav}}$$

$$pH = -\lg[H_3O] = -\lg(\sqrt{K_s \cdot c_{sav}}) = \frac{1}{2} \cdot pK_s - \frac{1}{2} \cdot \lg(c_{sav})$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Gyenge savak és bázisok pH-számítása

Gyenge bázisok esetében is analóg módon számolhatunk:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \approx \frac{[OH^-]^2}{c_{bázis}}$$

$$pOH = -\lg(\sqrt{K_b \cdot c_{bázis}}) \rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK_b + \frac{1}{2} \cdot \lg(c_{bázis})$$

Példa 1.: Mennyi egy 0,2 M-os ecetsav oldat pH-ja? $K_s = 1.86 \cdot 10^{-5}$

$$pH = -\lg(\sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \times 0.2}) = 2.71$$

Példa 2.: Mennyi egy 0,01 M-os ammónia oldat pH-ja? $K_b = 1.75 \cdot 10^{-5}$

$$pOH = -\lg(\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \times 0,01}) = 3.37 \rightarrow pH = 10.63$$

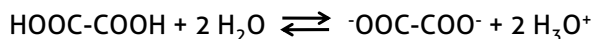
SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Többértékű savak és bázisok pH-számítása

Ha többértékű savakról/bázisokról van szó, a számítás természetesen még tovább bonyolódik, hiszen általában minden disszociációs lépés kihat az $[H_3O^+]$ illetve $[OH^-]$ koncentrációra.

Az egyik egyszerű eset az, amikor a lépcsőzetes disszociációs állandók (pl. K_1 , K_2 , K_3 , stb.) mindegyike nagyobb 10^{-4} -nél, vagyis minden részlépésben erős savnak/bázisnak tekinthető a vegyület. Ilyenkor közelítőleg erős savként/bázisként számítjuk a pH-t a c_{sav} illetve $c_{bázis}$ koncentrációk megfelelő többszöröseivel.

Például a kétértékű oxálsav esetében $K_{s1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{s2} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ ezért az oxálsav egy lépcsőben közelítőleg teljesen disszociál:



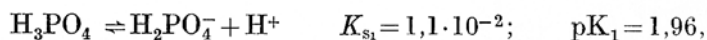
$$pH = -\lg[H_3O^+] \approx -\lg(2 \cdot c_{sav})$$

Pl. kénsavra szintén a fenti eset vonatkozik ($K_{s1} = 10^3$; $K_{s2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$)...

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Többértékű savak és bázisok pH-számítása

Egy másik egyszerűen kezelhető eset, amikor disszociációs állandók között több nagyságrend (legalább 3) különbség van, olymódon, hogy az első szerint erős savról/bázisról van szó (pl. $K_1 > 10^{-4}$), a továbbiak szerint viszont gyengéről (pl. $K_2 < 10^{-4}$). Példa erre a foszforsav esete:



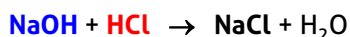
Ilyen esetekben azt a közelítést tehetjük, hogy csak az első disszociációs lépcsőt vesszük figyelembe, mondván a többi nem befolyásolja érdemben a pH-t. A foszforsav esetében tehát egyértékű erős savként számolhatunk közelítőleg:

$$pH \approx -\lg(c_{foszforsav})$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Sóoldatok pH-számítása (hidrolízis)

A sók erős elektrolitok, vagyis vizes oldatban mindig teljesen disszociálnak. A sókat másrésztől sav-bázis reakció eredményének is szokás tekinteni. Például:



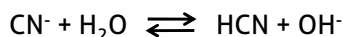
Sók vizes oldatának pH-jának kialakításában szerepet játszik az, hogy „a kérdéses só milyen erősségű sav/lúg hozta létre, ugyanis a sóoldat pH-ját az erősebb komponens szabja meg”. Ezek alapján megjósolható, hogy a NaCl oldata közel semleges, mivel a NaOH erős bázis, és a HCl is erős sav.

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Sóoldatok pH-számítása (hidrolízis)

Vegyük azonban a NaCN példáját: a NaOH erős lúg, a HCN pedig gyenge sav ($K_s = 4 \cdot 10^{-10}$), vagyis a só kémhatása kvalitatíve erősen lúgos lesz.

A szabatosabb tárgyalásmód szerint azt mondjuk, hogy a NaCN „hidrolizáló só”. A teljes disszociáció után a HCN konjugált bázisa képződik, ami erős bázis, ez pedig a vízzel reagál (hidrolizál):



$$K_v = K_{s,\text{HCN}} \times K_{b,\text{CN}^-}$$

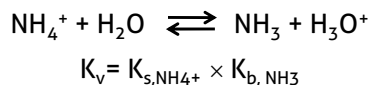
az eredmény: lúgos kémhatás; a NaCN úgy viselkedik, mint a HCN konjugált bázisa, ami erős bázis. A kvantitatív pH-számítást tehát erős bázisokra érvényes szabály szerint tehetjük:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \approx -\lg(c_{\text{NaCN}})$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Sóoldatok pH-számítása (hidrolízis)

Egy másik, ellenkező jellemű sót is vegyünk példaként. Az NH_4Cl esetében az NH_4OH gyenge lúg, a HCl erős sav. A teljes disszociáció után az NH_4^+ ion vízzel reagál:



az eredmény tehát: savas kémhatás.

A pH-számításnál figyelembe veendő, hogy az ammónium ion gyenge sav, ezért a gyenge savakra érvényes formulát kell használni:

$$\text{pH} = -\lg(\sqrt{K_{s,\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{NH}_4\text{Cl}}})$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Pufferoldatok pH-számítása

A pufferek a kémiában olyan oldatok, amelyek

- a) egy gyenge savnak egy erős bázissal képzett sóját, vagy
- b) egy gyenge bázist és annak egy erős savval képezett sóját

tartalmazzák összemérhető koncentrációban. Példák:

- a) CH_3COOH és CH_3COONa
- b) NH_3 és NH_4Cl

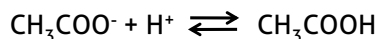
Vegyük észre, hogy a fenti oldatok valójában egy sav (bázis) és az ő konjugált bázis (sav) párját tartalmazzák összemérhető koncentrációban.

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

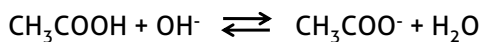
Pufferoldatok pH-számítása

A pufferoldatok jellemzője, hogy tompítják az oldatba kerülő sav-bázis karakterű anyagok pH változtató hatását.

Acetát puffer esetében például, ha egy hozzáadott sav protonokat juttatna az oldatba, azt az acetát ion felveszi:



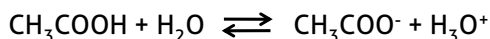
Ha lúgot adunk az oldathoz, akkor az az ecetsavval reagál el:



SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Pufferoldatok pH-számítása (a Henderson–Hasselbalch képlet)

A pH számítása a gyenge savak/bázisok és a hidrolizáló sókról elmondottak szerint történhet. Az acetát puffer esetében csak a gyenge sav vízzel való reakcióját kell tekinteni:



$$K_{s,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{c_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{K_{s,\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}\right) = \text{p}K_{s,\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

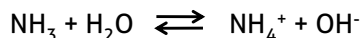
vagyis általánosságban:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{sav}} + \lg \frac{c_{\text{só}}}{c_{\text{sav}}}$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Pufferoldatok pH-számítása (a Henderson–Hasselbalch képlet)

A gyenge bázist tartalmazó pufferekre (pl. NH_3 és NH_4Cl esete) is hasonlóan felírható a pOH összefüggés:



$$K_{b,\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot [\text{OH}^-]}{c_{\text{NH}_3}}$$

$$\text{pOH} = -\lg\left(\frac{K_{b,\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}\right) = \text{p}K_{b,\text{NH}_3} + \lg \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{c_{\text{NH}_3}}$$

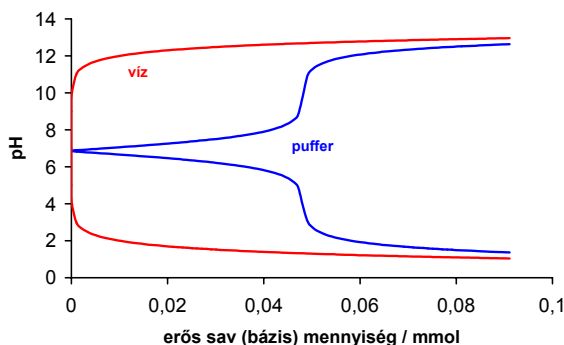
vagyis általánosságban:

$$\text{pOH} \approx \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{só}}}{c_{\text{bázis}}}$$

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

A pufferek kapacitása

A puffer kapacitása definíció szerint egy erős sav vagy bázis azon móljainak száma, amelyet egy adott pufferoldat 1 literjéhez adva a puffer pH-ja egy egységnyi változik meg.



A képletek alapján a pufferkapacitás akkor a legnagyobb, ha az alkotók koncentrációit az oldhatóság által megszabott lehető legnagyobb érték közelében tartjuk, arányuk pedig közel egy. Ekkor $\text{pH} \approx \text{p}K$.

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Sav-bázis reakciók nemvizes közegekben

A Brönsted elmélet szerint a savak és bázisok erősségét a partnerrel, vagyis az oldószerrel való protoncsere-reakció egyensúlyi állandója szabja meg. A sav-bázis karakterre, reakciókra az oldószer tehát *de facto* nagy hatással van. Protoncserére való hajlamuk alapján az oldószereknek a következő csoportjait szokás megkülönböztetni:

indifferens oldószerek protoncserére nem képesek (pl. benzol, CCl_4 , stb.)

amfoter oldószerek protonleadásra és protonfelvételre egyaránt képesek, öndisszociálnak (pl. CH_3COOH , piridin, NH_3 , H_2O , stb.)

protogén (protonleadó) oldószerek (pl. HF , H_2SO_4)

protofil (protonfelvevő) oldószerek (pl. NH_3 , aminok, stb.)

SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Hogyan lesz ebből analitikai kémia?

A savak és lúgok a gyakorlatban/iparban nagyon gyakran előforduló anyagok/reagensek, ezért a savak és lúgok analízise illetve koncentrációival kapcsolatos számítások igen fontos feladatok.

Az analitikai kémiai reakciók mérési körülményeit pontosan be kell állítani. Ennek egyik fontos eszköze a pH beállítása pufferoldatokkal

A vízben gyenge savak és bázisok erőssége megnövelhető más, ellentétes jellemű (protofil illetve protogén) oldószerrel. Ezzel úgynevezett **differenciáló hatás** illetve **nivelláló hatás** érhető el.

Redoxi egyensúlyok

REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi reakciók, oxidációs szám

A kémiai reakciók egyik fontos csoportját képezik azok a reakciók, amelyek során a partnerek között elektronok átadása történik. Mivel ezen reakciók során redukció illetve oxidáció történik, ezen reakciók neve **redoxi reakciók**. A reakcióban elektronokat leadó vegyület oxidálódik, az elektronokat felvevő pedig redukálódik.

A redoxi reakciókkal kapcsolatos egyik központi fogalom az oxidációs szám fogalma.

Az oxidációs szám megmutatja, hogy egy vegyületen belül a kémiai kötésben résztvevő elektronok a vegyületet felépítő elemek között hogyan oszlanak meg.

Az oxidációs szám a kötéstípustól függetlenül az elektronokat mindig a nagyobb elektronegativitású elemhez rendeli, ezért lényegében nem más, mint az ilyenkor azon az elemen megjelenő virtuális töltésszám. Így a legnagyobb elektronegativitású elem nyilván negatív, míg a kisebb elektronegativitásúak pozitív virtuális töltéssel bírnak.

Az oxidációs szám kiszámítása

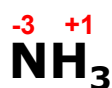
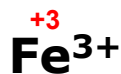
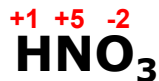
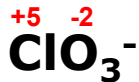
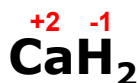
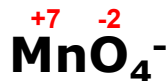
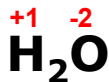
Az oxidációs szám kiszámításának szabályai:

1. Az elemek oxidációs száma mindig nulla.
2. Az alkálifémek oxidációs száma mindig +1, az alkáli földfémeké +2.
3. A hidrogén oxidációs száma +1 (kivéve az alkáli hidridekben, ahol -1).
4. Az oxigén oxidációs száma -2 (kivéve peroxidok, szuperoxidok és fluor-oxidok esetében, ahol -1, +1 vagy -1/2 is lehet)
5. Semleges molekulában az atomok oxidációs számának összege nulla, ionok esetében az összeg az iontöltéssel egyenlő.

Az elemek oxidációs száma vegyületeikben

REDOXI EGYENSÚLYOK

Az oxidációs szám kiszámítása - példák



REDOXI EGYENSÚLYOK

Oxidáció és redukció, félreakciók

Oxidációnak nevezzük a folyamatot, amikor egy elem elektronokat ad le. Ez az előbbiek értelmében oxidációs számának növekedésével jár, pl.:



Redukció során elektron felvétele történik, az oxidációs szám pedig csökken, pl.:

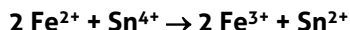
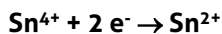


Egy rendszerben az oxidációs és redukciós reakciók nyilván párban történnek (pl. a fenti példában Fe^{2+} reagálna az Sn^{4+} ionokkal), ezért a fenti részreakciókat **félreakciónak** szokás nevezni.

REDOXI EGYENSÚLYOK

Oxidáció és redukció, bruttó reakcióegyenlet

Ha egy kémiai rendszerben a fenti példában említett komponensek egyszerre vannak jelen, akkor a két félreakció összegzésével és sztöchiometriai rendezésével felírhatjuk a **bruttó reakcióegyenletet**, ami kifejezi a két részreakció egymásra utaltságát:

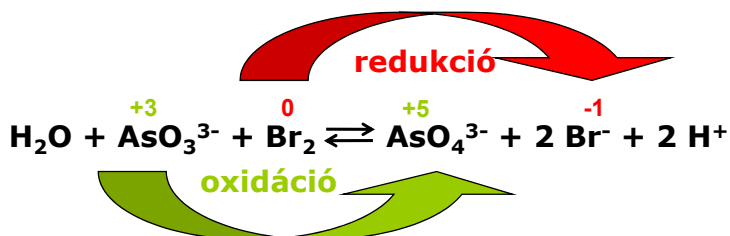
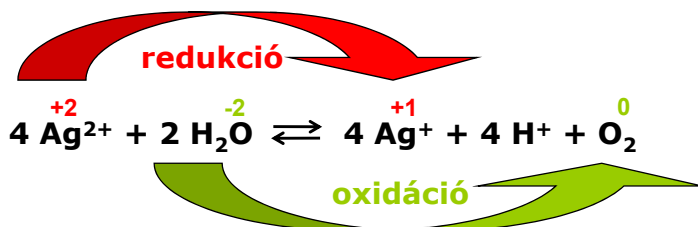


Ebben a példában oxidálószerként az Sn^{4+} ion, redukálószerként pedig a Fe^{2+} ion szerepel.

Ne feledjük, hogy a redoxi reakciók alapvetően egyensúlyi folyamatok!

REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi egyenletek rendezése az oxidációs szám segítségével



REDOXI EGYENSÚLYOK

Az elektród fogalma

A fémek köztudottan jó elektromos vezetők, amelyekben az elektromos vezetés (töltésvándorlás) *elektronok mozgása* révén valósul meg.

Az elektrolitoldatok (sók/savak/bázisok oldatai) szintén jó elektromos vezetők, azonban ezekben *ionok transzportja* történik.

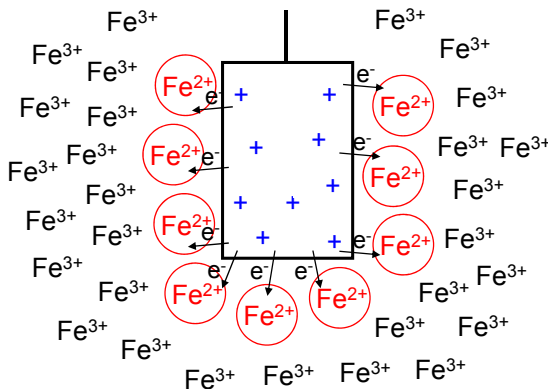
Ebből logikusan következik, hogy ha (áramjárta) fémes vezető(ke)t helyezünk elektrolitoldatba és az oldaton elektromos áramot vezetünk keresztül, akkor a fém felületén redoxi reakciónak kell lejártszódnia.

A fém – elektrolit rendszert (határfelületet) elektrokémiai értelemben **elektródnak** nevezzük.

REDOXI EGYENSÚLYOK

Az elektródpotenciál

Ha egy fémet (pl. nagymértékben inert Pt lemezt) merítünk egy elektrolitoldatba (pl. Fe^{3+} ionok oldatába), akkor az elektród felületén töltés-szeparáció megy végbe, aminek az eredménye potenciál (**elektródpotenciál**) megjelenése.

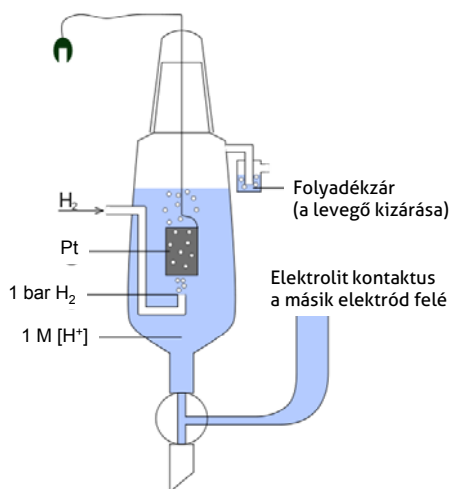


REDOXI EGYENSÚLYOK

Az elektródpotenciál meghatározása

A létrejött, anyagi minőségtől, koncentráció viszonyoktól és egyéb körülményektől függő potenciál értékét (**elektród-potenciál, redoxi potenciál**) azonban fizikai okokból nem tudjuk önmagában, csak más elektród potenciáljához viszonyítva, feszültségként mérni.

Kémiában a **hidrogénelektród** potenciálja standard körülmények között definíció szerint nulla. A redoxi reakciók „hajtóereje” innentől fogva összehasonlítható a redoxi potenciálok meghatározása révén.



REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi normál (standard) potenciál táblázatok

A redoxi normál (standard) potenciálok (E_0) táblázatosan kézikönyvekben megtalálható. Itt a *reakciókat mindig ugyanabba az irányba (általában a redukció irányába) írják fel*, így a az E_0 összehasonlításával könnyen megállapítható, hogy a szokásos körülmények között melyik partner erősebb oxidálószer.

Ha két redoxi (fél)rendszert összeöntünk, akkor **a nagyobb potenciálú rendszer a másik rendszert az oxidációs irányba fogja hajtani (oxidálja)**, egészen addig, amíg a két rendszer redoxi potenciálja egyenlő nem lesz ($E_{0,1} = E_{0,2}$).

Elektródreakció	E_0 Volt
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0,90
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2$	-0,00
$\text{Sn}^{\text{IV}} + 2 \text{e} = \text{Sn}^{\text{II}}$	0,15
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e} = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,20
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} = \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0,89
$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,08
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e} = \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	1,82

REDOXI EGYENSÚLYOK

A Nernst és a Nernst-Peters egyenletek

A redoxi potenciált a Nernst-Peters egyenlet írja le:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

Standard körülmények között szokásos formája:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

ahol E_0 a **normál redoxi potenciál** (koncentrációk: 1 M), illetve **standard redoxi potenciál**, ha standard körülmények között dolgozunk.

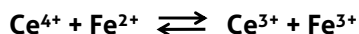
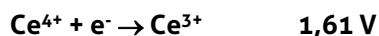
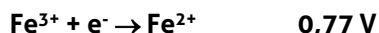
Az egyenlet speciális formája az eredeti Nernst egyenlet:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg [Me^{n+}]$$

REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi reakciók egyensúlya

Vegyük az alábbi két félreakciót (redoxi rendszert):



vagyis a redoxi reakció olyan irányban fog zajlani, hogy $[Ce^{4+}]$ és a $[Fe^{2+}]$ csökken, mialatt a $[Ce^{3+}]$ és a $[Fe^{3+}]$ növekszik. Ez egészen addig zajlik, amíg el nem érjük az egyensúlyt:

$$0,77 \text{ V} + 0,0591 \cdot \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,61 \text{ V} + 0,0591 \cdot \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

általánosan:

$$E_1 = E_2 = \frac{n_1 \cdot E_{0,1} + n_2 \cdot E_{0,2}}{n_1 + n_2}$$

REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi reakciók egyensúlyát, potenciált befolyásoló körülmények

A redoxi potenciál nem csak az E_0 értékétől, hanem pl. a **hőmérséklettől** és a **koncentrációviszonyoktól** is függ. Extrém körülmények között ezek is eldönthetik a reakció irányát.

A koncentráció viszonyok hatására vonatkozó példa:



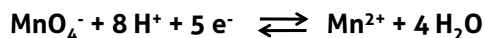
Ha a koncentrációk közel egységnyiek, a Co^{3+} oxidál, ha azonban a $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ meghaladja a kb. 3600-at, a helyzet megfordul, mivel:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ V} + \frac{0,0591}{1} \cdot \lg(3600) > 1,82 \text{ V}$$

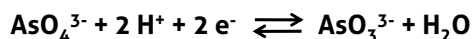
REDOXI EGYENSÚLYOK

Redoxi reakciók egyensúlyát, potenciált befolyásoló körülmények

Sokszor a **pH** is befolyásolja a redoxi reakciót – mivel ne feledjük a fizikai kémiában tanultakat, vagyis hogy Nernst-Peters egyenletben szereplő $[\text{ox}]/[\text{red}]$ koncentrációarány valójában az adott redoxi rendszer (félreakció) egyensúlyi állandójának reciproka. Példák:



$$E = E_0 + \frac{0,0591}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



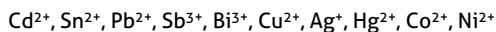
$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

REDOXI EGYENSÚLYOK

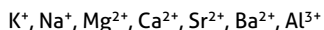
Hogyan lesz ebből analitikai kémia?

Reagens választásakor fontos tudni a redoxi rendszerek oxidálóerejét és a kialakuló koncentráció viszonyokat mennyiségi analízis során.

Minőségi elemzésnél is jól kihasználhatók ezek az ismeretek. Pl. ha egy ismeretlen oldatmintát sósavval és sok cinkporral főzzük, egy idő után egyes fémionok részben vagy teljesen ki fognak válni (fémmé redukálódnak, mivel $E_0 > E_{0, Zn}$), például:



ugyanakkor más ionok oldatban maradnak szűrés után ($E_0 < E_{0, Zn}$), pl.:



így az ionok elkülönítve vizsgálható minőségi analízis során.

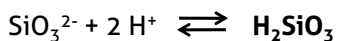
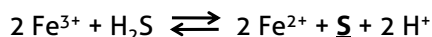
Számos elektroanalitikai módszert használunk a műszeres analízisben, illetve redoxi reakciót a titrimetriában.

Csapadék-képződési egyensúlyok

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok képződése

A csapadékképződési reakciókat csak gyakorlati okokból, az analitikai kémiában betöltött fontos szerepük miatt szokás külön reakciótípusként tárgyalni, elméleti szempontból ugyanis általában a (vízben) oldhatatlan vegyületek főként redoxi vagy sav-bázis reakcióban képződnek, pl.:



CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok képződése

A csapadékok képződésének folyamata:

az oldat túltelítetté válik



kristálygócok képződnek



kristályok növekedése

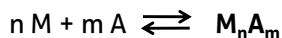
Az oldhatóságot (S) a telített oldat mol/dm^3 koncentrációjaként szokás kifejezni (esetenként előfordulnak más, nem szabványos egységek is).

A gócképződés sebessége a túltelítettség mértékével arányos, tehát ha ez hirtelen változik, általában finom eloszlású csapadék képződik.

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Oldhatósági szorzat

A csapadékok képződése is egyensúlyi folyamat, amelyre vonatkozóan felírható egy egyensúlyi állandó (ezt itt gyakran L jelöli). egy általános, M_nA_m összetételű csapadék esetében:



$$L = [M]^n \times [A]^m$$

mivel ismét csak az azonos fázisban lévő komponenseket szerepeltetjük. Ha idegen ionok nincsenek jelen az oldatban, akkor az oldhatóság:

$$S = [M_nA_m] = 1/n \cdot [M] = 1/m \cdot [A]$$

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Oldhatósági szorzat és oldhatóság - számpéldák

Példa 1.: Az $PbSO_4$ csapadék oldhatósági szorzata 10^{-8} . Mekkora a telített oldat koncentrációja $PbSO_4$ -ra nézve (oldhatóság) ?

$$L = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$$

$$[PbSO_4] = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$L = [PbSO_4]^2$$

$$S = [PbSO_4] = \sqrt{L} = 10^{-4} \text{ M}$$

Példa 2.: Az PbI_2 csapadék oldhatósági szorzata $9 \cdot 10^{-9}$. Mekkora a csapadék oldhatósága?

$$L = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2$$

$$[PbI_2] = [Pb^{2+}] = 1/2 \cdot [I^-]$$

$$L = [Pb^{2+}] \times (2 \times [Pb^{2+}])^2 = 4 \times [Pb^{2+}]^3$$

$$S = [PbI_2] = \sqrt[3]{L/4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Sajátion hozzáadásának hatása az oldhatóságra

Nézzük mi történik, ha az PbSO_4 telített oldatához szulfátionokat (pl. kénsavat) adunk! Legyen a beállított $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$.

Az oldhatósági szorzatnak ilyenkor is teljesünie kell, tehát:

$$L = [\text{Pb}^{2+}] \times 0,01 \text{ M}$$

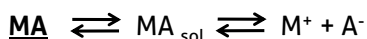
$$[\text{Pb}^{2+}] = L / 0,01 \text{ M} = 10^{-6} \text{ M}$$

Mivel korábban ez az érték 10^{-4} M volt, az egyensúly úgy állhat be, ha PbSO_4 válik le. **Az oldhatóság sajátion hatására csökken.**

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok oldása

A csapadékok oldását általánosságban az alábbi egyenlettel írhatjuk le:



Nyilvánvalóan minden olyan reakció, amely csökkenti akár $[\text{M}^+]$ vagy $[\text{A}^-]$ értékét, az egyensúlyt a felső nyíl irányába (oldódás) fogja eltolni, hiszen az oldhatósági szorzat értékének, vagyis a példában az

$$L = [\text{M}^+] \times [\text{A}^-]$$

szorzatnak állandónak kell lennie. Ez csak úgy teljesülhet, ha a csapadék egy része oldatba megy.

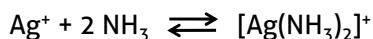
Elegendő reagens hozzáadásával a teljes szilárd fázisú csapadék mennyiséget oldatba tudjuk vinni.

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok oldása komplexképződési reakcióban

Ha a fémiont stabilis komplexbe visszük komplexképző reagens (alkalmas ligandum) hozzáadásával, a fémion-koncentráció igen hatásosan csökkenthető, vagyis az oldhatóság növelhető.

Tekintsük az AgCl csapadék és az NH₃ reagens esetét:

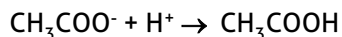


a létrejövő diammin-ezüst komplex igen stabilis ($\beta = 2 \cdot 10^7$), vagyis jó közelítéssel feltételezhetjük, hogy elegendő ammónia hozzáadásával az összes ezüstion komplexálódik, a csapadék feloldódik.

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok oldása sav-bázis reakcióban

Tekintsük ezúttal az ezüst-acetátot példaként. Ezt a csapadékot erős sav hozzáadásával feloldhatjuk, hiszen ilyenkor az acetátionokat az erősebb sav protonálja, vagyis csökkenti szabad koncentrációját:

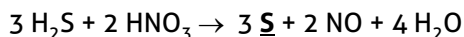
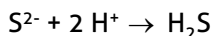


Az oldhatósági szorzat és az ecetsav disszociációs állandója ismeretében még az is kiszámítható, hogy ehhez mekkora koncentrációjú erős savat kell hozzáadnunk (a pH-t legalább mekkora értékre kell csökkentenünk), hogy teljesen feloldódjon a csapadék...

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Csapadékok oldása redoxi reakcióban

Tekintsük ezúttal a szulfid csapadékokat. Ezeket a csapadékokat erős oxidáló sav (pl. HNO_3) hozzáadásával általában feloldhatjuk, hiszen:



Vagyis részben sav-bázis, részben viszont redoxi reakció vonja el a szulfidionokat, ami a csapadék oldásához vezet (*ugyan a jelen példában helyette finom eloszlású kén csapadék keletkezik*).

CSAPADÉK-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Hogyan lesz ebből analitikai kémia?

Csapadékképződési reakciókat minőségi és mennyiségi (klasszikus) analízis során egyaránt alkalmazunk.

Minőségi elemzés során bizonyos komponensek jelenlétét színes csapadékja leválasztásával kimutathatjuk (ilyenkor előnyös a finom eloszlású csapadék, mert kis koncentrációban is jól észlelhető, mint zavarosság)

Mennyiségi elemzés során (gravimetria) sztöchiometrikusan leválasztjuk a vizsgálandó komponens csapadékját, majd azt szűrővel eltávolítjuk és tömegét lemérjük; ebből számítjuk az analit koncentrációját (ilyenkor a durva csapadék előnyösebb, mert az könnyebben szűrhető)

Komplex-képződési egyensúlyok

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Komplex vegyületek képződése

A sóoldatok egymással való elegyítése sok esetben nem okoz semmilyen változást – a komponensek eredeti tulajdonságai megmaradnak, új vegyületek képződése nem mutatható ki (pl. csapadék nem képződik, redox reakció nem játszódik le, stb).

Példák: $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ vagy $\text{ZnSO}_4 + \text{MgCl}_2$

Egyes esetekben azonban nem ez a helyzet, pl.:



sárga



rózsaszín

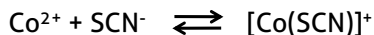
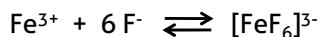
kék

ráadásul ilyenkor a fémionok sem mutatják szokásos reakcióikat.

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Komplex vegyületek képződése

Az előbbi esetekben az ionok összekapcsolódása új, összetett (ún. **komplex**) ionokat hozott létre:



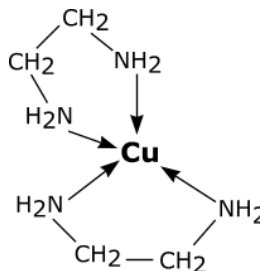
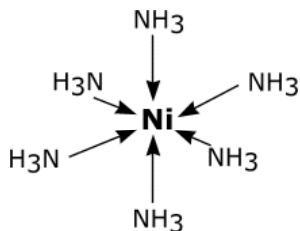
Ezeket a komplex ionokat az jellemzi, hogy bennük egy fémiont más ion(ok) vagy molekulá(k) veszik körül; az előbbi neve **központi fémion** (itt: Fe^{3+} , Co^{2+}), a többi alkotó neve **ligandum** (itt: F^- , SCN^-).

A komplexképződés során a ligandumok donoratomjuk szabad elektronpárjával kapcsolódnak (*koordinálódnak*) a fémionokhoz oly módon, hogy a fémion betöltetlen elektronhéja a donoratom elektronpárját befogadja (**koordinatív kötés**).

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

A komplex vegyületek nevezéktana

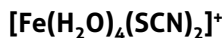
A fémionok elektronszerkezetüktől és ionrádiusuktól függően csak legfeljebb meghatározott számú elektronpár befogadására képesek – ezt nevezzük **koordinációs számnak**. Az egy donoratomot tartalmazó ligandumokat **egyfogú**, a kettőt tartalmazókat **kétfogú**, stb. ligandumoknak nevezzük.



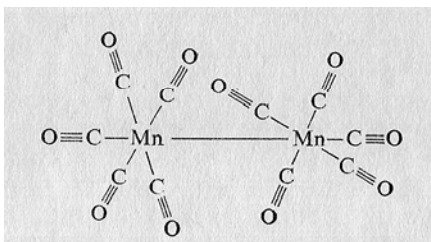
KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

A komplex vegyületek nevezéktana

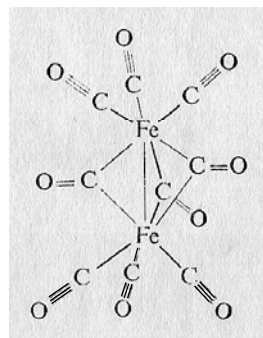
Ha a komplex vegyületben többféle ligandum fordul elő, akkor **vegyeskomplex**ről beszélünk. Például:



Egyes komplex vegyületekben több központi fémion is előfordulhat – ezek a **többmagvú komplexek**.



$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

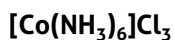


$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

A komplex vegyületek nevezéktana

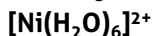
A komplex vegyület képletét szögletes zárójelbe tesszük és ha az ion töltése pozitív, akkor a vegyület képletében elől, ha negatív, hátulra írjuk:



Komplex kationok neve a koordinációs szám görög nevével kezdődik (mono-, di-, tri-, stb.), majd a ligandum neve következik. Ha a ligandumnak saját töltése is van (pl. CN^- , OH^- , stb.), akkor a ligandum nevéhez még egy $-o$ képzőt teszünk. Ezt követi a központi fémion magyar neve, majd annak vegyértéke.



diammin-ezüst(I) ion



hexaakva-nikkel(II) ion

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

A komplex vegyületek nevezéktana

Komplex anionok elnevezése hasonló, csak a fémion neve latin formájában, -át képzővel szerepel. Például:

$[\text{BiI}_4]^-$	tetrajodo-bizmutát(III) ion
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	tetrahidroxó-aluminát(III) ion
$[\text{FeF}_6]^-$	hexafluoro-ferrát(III) ion

Léteznek *semleges komplex vegyületek* is, pl.:

$[\text{HgCl}_2]$	dikloro-higany(II)
$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	trirodanátó-vas(III)

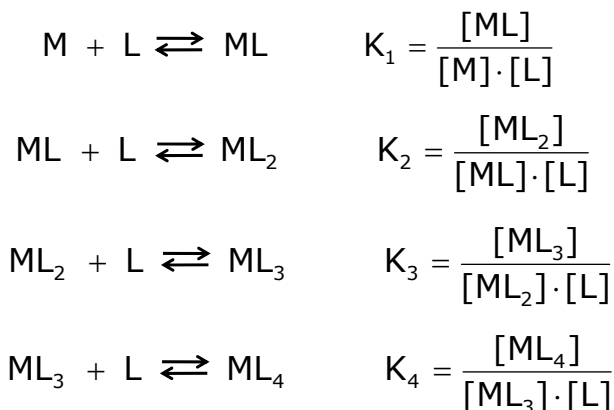
Ionos komplex vegyületeket ellenionjaikkal együtt is felírhatjuk, pl.:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	[tetraammin-réz(II)]-szulfát
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	nátrium-[ditioszulfáto-argentát]

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Lépcsőzetes stabilitási állandó

A komplexek mindig lépcsőzetes egyensúlyi folyamatokban képződnek (*lépcsőzetes stabilitási állandók*):

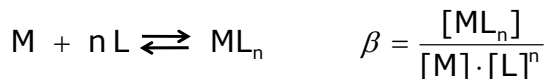


Ahol $K_1 \geq K_2 \geq K_3 \geq K_4$. Konkrét példaként gondolhatunk pl. a $[\text{BiI}_4]^-$ esetére.

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Komplex szorzat

Az összevont képződési folyamat is jellemezhető egyensúlyi állandóval, ez a **komplex szorzat, vagy összevont stabilitási állandó**:



Az egyensúlyok miatt egy komplex vegyületeket tartalmazó oldatban sokféle részecske (speciész) található meg. A fenti példában: M, L, ML, ML_1 , ML_2 , ML_3 , ML_4 . Ezek egyensúlyi koncentrációi – ha bonyolultan is – de a lépcsőzetes stabilitási állandók ismeretében számíthatók.

Az is belátható, hogy egy fémion teljes komplexálása csak a ligandum nagy feleslege jelenlétében valósítható meg.

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Sav-bázis reakciók hatása

A sav-bázis reakcióknál áttekintett okokból a bázisok protonokat képesek felvenni, másképpen elektron(pár)okat képesek donálni; ez megfelel a ligandumok definíciójának is. Ergo, *egy oldatmintában a fémionok és a protonok versengenek a ligandumokért – a sav-bázis és komplexképződési folyamatok mindig párhuzamos, kompetitív reakciók*. Ebből következően az oldat pH-ja jelentős hatással van a komplexképződésre; **a komplexek analitikai kémiai hasznosítása során a pH beállítása nagyon fontos**.

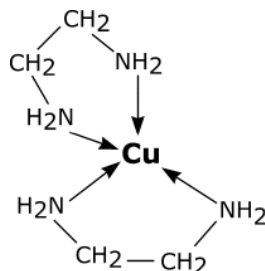
Ezt illusztrálja, hogy pl. egy ezüstionokat tartalmazó, 0,1 mólos ammóniás oldatban:

pH= 11,15	az ezüstionok 0,0005%-a van szabadon
pH= 7,00	az ezüstionok 16,4%-a van szabadon

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

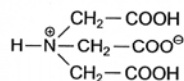
Kelátképződés

Különösen nagy stabilitással rendelkeznek azok a komplexek, amelyekben többfogú ligandumok öt- vagy hattagú, ún. kelátgyűrűket képeznek a központi fémion körül (**fémkelátok**). Ehhez arra van szükség, hogy a ligandumban a donoratomokat egymástól (legalább) két szénatomos láncok (pl. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) válasszák el. Pl.:

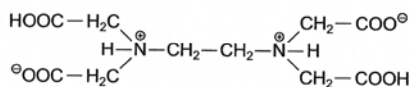


KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

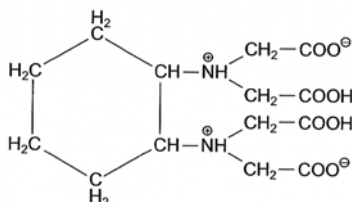
Kelátképző reagensek, komplexonok



nitrilo-triecsav (NTA)



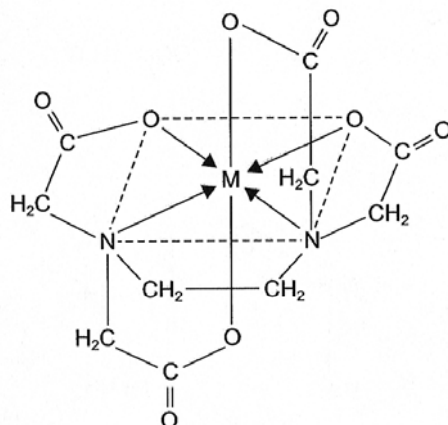
etilén-diammin-tetraecetsav (EDTA)



1,2-diamino-ciklohexán-tetraacetát (DCTA)

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Egy fém-EDTA komplex szerkezete



KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Komplexonátok stabilitása (lgK)

Központi fémion	NTA	EDTA	DCTA
Ag ⁺	5,16	5,16	
Al ³⁺	11,37	16,13	17,60
Ba ²⁺	4,72	7,76	8,00
Bi ³⁺		28,20	31,20
Ca ²⁺	6,33	10,70	12,50
Cd ²⁺	9,80	16,46	19,20
Co ²⁺	10,40	16,31	18,90
Cu ²⁺	13,10	18,80	21,30
Fe ²⁺	8,80	14,33	18,20
Fe ³⁺	15,87	25,10	29,30
Hg ²⁺	12,70	21,80	24,30
Li ⁺		2,80	
Mg ²⁺	5,36	8,60	10,30

KOMPLEX-KÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Hogyan lesz ebből analitikai kémia?

A komplex-képződési reakciókat főként két célra használjuk az analitikai kémiában:

1. Fémionok titrimetriás meghatározására (pl. EDTA-val)
2. Mintaelőkészítéskor, pl. extrakció, maszkírozás, kioldás, stb. végrehajtására komplexképzés révén