

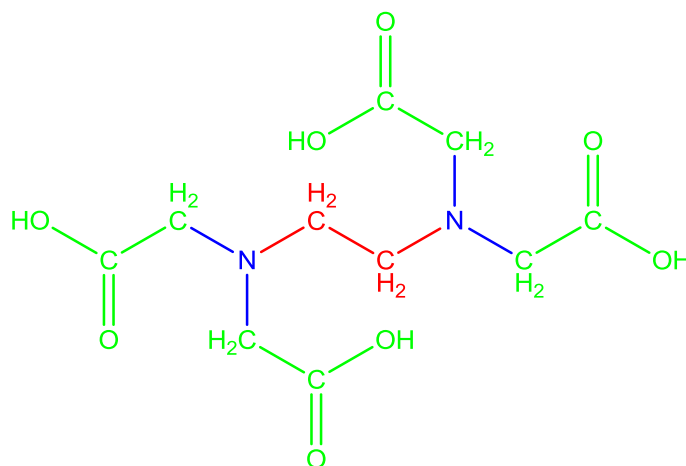
## Wprowadzenie

Związki kompleksowe zbudowane są z atomu (jonu centralnego), którym najczęściej jest kation metalu, oraz z cząsteczek lub anionów ligandów, połączonych wiązaniem koordynacyjnym z atomem (jonem centralnym). **Liczbą koordynacyjną (LK)** nazywamy liczbę atomów bezpośrednio łączących się z atomem (jonem) centralnym.

Specyficznym typem związków kompleksowych są **kompleksy chelatowe**, w których ligandy łączą się z atomem (jonem) centralnym za pomocą więcej niż jednego wiązania (tj. zawierają więcej niż jeden atom ligandowy tworzący połączenie z atomem lub jonem centralnym). Tego typu ligandy nazywamy **chelatowymi** lub **wielokleszczowymi**.

Przykładem liganda chelatowego jest czteroujemny anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego. Zamiast tej długiej nazwy częściej stosuje się skrót **EDTA**, pochodzący od angielskiej nazwy tego związku (*ethylenediaminetetraacetic acid*). Innymi stosowanymi nazwami tego związku są: kwas wersenowy oraz kwas edetynowy.

Wzór EDTA przedstawiono na poniższym rysunku. Kolorami zaznaczono fragmenty strukturalne składające się na systematyczną nazwę tego związku.

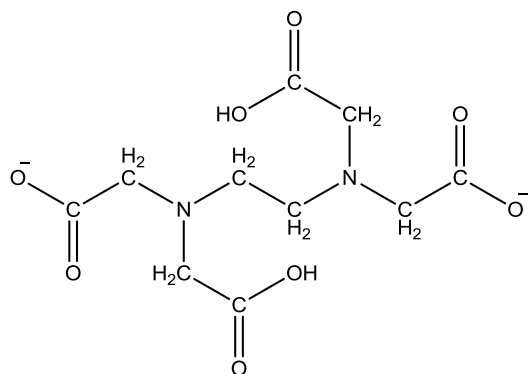


Wzór strukturalny kwasu **etylenodiaminotetraoctowego**.

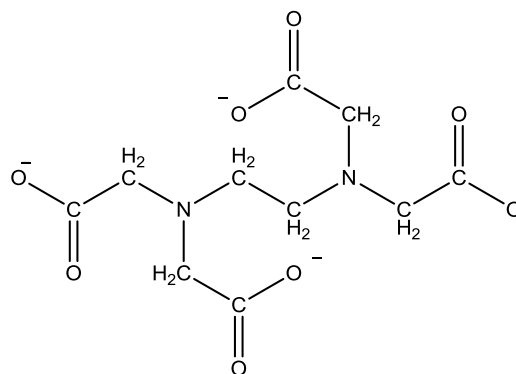
W praktyce laboratoryjnej częściej korzysta się z soli disodowej tego kwasu, co jest uzasadnione jej lepszą rozpuszczalnością w wodzie niż samego kwasu. Anionem tej soli jest jon dwuujemny, który powstaje wskutek dysocjacji EDTA z utworzeniem 2 jonów wodorowych ( $H^+$ ). Sól disodowa EDTA ma zatem charakter **wodorosoli**, ponieważ zawiera nieodszczepione atomy wodoru, wchodzące w skład kwasu.

Z kolei jako ligand, EDTA występuje w postaci anionu czteroujemnego, w którym wszystkie grupy karboksylowe ( $-\text{COOH}$ ) ulegają dysocjacji z utworzeniem anionów ( $-\text{COO}^-$ ). Wzór tego anionu zapisuje się małymi literami: edta.

Poniżej przedstawiono wzory strukturalne: dianionu oraz tetraanionu EDTA.



Wzór dianionu EDTA.



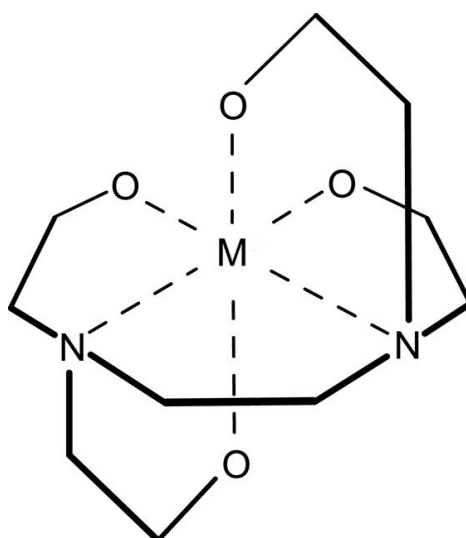
Wzór tetraanionu EDTA (edta).

Ligand edta jest heksadentny (sześciokleszczowy), tzn. łączy się za pomocą aż 6 swoich atomów z atomem (jonem) centralnym. Atomami tymi są: dwa atomy azotu (N) oraz cztery atomy tlenu (O) obdarzone ładunkiem ujemnym.

Fakt, że edta jest ligandem heksadentnym pociąga za sobą dwie konsekwencje. Po pierwsze powoduje to, że kompleksy metali z edta są bardzo trwałe (trwalsze od większości innych połączeń kompleksowych). Trwałość tę zawdzięczają tworzeniu się pięciu pierścieni 5-członowych.

Po drugie zaś, ze względu na to, że większość metali tworzy związki kompleksowe o LK = 6, a ligand edta zajmuje całą sferę koordynacyjną jonu metalu, kompleksy metali z edta zawierają dokładnie jeden ligand edta. Innymi słowy, reakcja kationów metali z solą disodową EDTA przebiega **zawsze w stosunku stechiometrycznym 1:1**, niezależnie od ładunku metalu. Produktem jest sześciokleszczowy kompleks chelatowy oraz 2 jony  $\text{H}^+$ , które odszczepiają się z dianionu EDTA w trakcie powstawania kompleksu.

Poniżej zaprezentowano uproszczony wzór strukturalny kompleksu metalu M z ligandem edta. Należy zwrócić uwagę na obecność pierścieni 5-członowych oraz na fakt, iż atomy ligandowe tworzą otoczenie oktaedryczne (tj. wywodzące się z ośmiościanu foremego) jonu centralnego. Na wzorze tym zaznaczono jedynie atomy ligandowe, tj. 2 atomy azotu (N) i 4 atomy tlenu (O) bezpośrednio łączące się z jonem centralnym (M). We wzorze pominięto także ładunek całego związku kompleksowego.



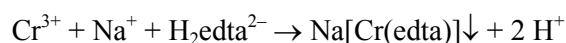
Uproszczony wzór ogólny kompleksu  
metal z ligandem edta.

W trakcie reakcji tworzenia kompleksu metalu z ligandem edta dochodzi do **zmiany konformacyjnej** anionu liganda, tzn. atomy i wiązania muszą ułożyć się inaczej w przestrzeni w obecności jonu metalu (by odpowiednio wpasować się w jego otoczenie koordynacyjne) niż występują w postaci wolnej. Można powiedzieć, że ligand edta „nabudowuje się” na jonie centralnym. Proces zmiany konformacyjnej wymaga nakładu energii (jest niekorzystny energetycznie), lecz trwałość powstającego połączenia, związana z tworzeniem się pierścieni pięciocłonowych oraz uwarunkowana entropowo (**efekt chelatowy**), jest siłą napędową reakcji.

W niniejszym ćwiczeniu synteza dotyczy będzie fioletowego kompleksu jonu chromu(III) z anionem edta. Jest to kompleks anionowy, ponieważ ładunek liganda wynosi  $4-$ , a sumaryczny ładunek kompleksu jest równy  $3 - 4 = -1$ . Równanie reakcji powstawania tego kompleksu z siarczanu(VI) chromu(III) i soli disodowej EDTA (której wzór zapisano jako  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ ) ma następującą postać cząsteczkową:



Stosunek stechiometryczny soli chromu(III) do soli EDTA równy  $1 : 2$  wydaje się kłócić ze wcześniejszymi informacjami, jednak w zapisie jonowym:



wynosi on  $1 : 1$ , ponieważ siarczan(VI) chromu(III) zawiera w strukturze 2 jony  $\text{Cr}^{3+}$ .

Synteza etylenodiaminotetraoctanochromianu(III) sodu wymaga zastosowania wysokiej temperatury ze względu na **bierność (inertność)** związków kompleksowych chromu(III). Trzeba wiedzieć, że jony metali nie występują w roztworach wodnych w postaci wolnych kationów, lecz w postaci akwakompleksów (najczęściej o  $\text{LK} = 6$  i wzorze ogólnym  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ). Syntezy nowych

połączeń kompleksowych polegają więc na **wymianie ligandów akwa** ( $\text{H}_2\text{O}$ ) na inne ligandy, a nie na przyłączeniu nowych ligandów do wolnego kationu.

Jony heksaakwachromu(III) ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ), podobnie jak inne związki kompleksowe chromu(III), są inertne, tzn. bardzo wolno wymieniają ligandy akwa na inne (np. edta). Konieczne jest zatem przyspieszenie reakcji, by w ogóle móc zaobserwować tworzenie się żądanego produktu (podwyższenie temperatury zawsze powoduje zwiększenie szybkości reakcji).

Przeciwieństwem kompleksów inertnych są kompleksy **labilne**, szybko ulegające reakcjom podstawienia jednych ligandów drugimi, przy czym określenie „szybko” oznacza przebieg reakcji w czasie poniżej 1 minuty w roztworze w temperaturze pokojowej.

EDTA (a zwłaszcza jego sól disodową) stosuje się powszechnie w chemii analitycznej w dziale zwanym **kompleksometrią**, zajmującym się oznaczaniem substancji na drodze ich reakcji z roztworami odczynników kompleksujących o znanym stężeniu. W ten sposób oznacza się przykładowo jony wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ) w wodzie: wkrapla się powoli roztwór soli EDTA do badanego roztworu (do analitu) zawierającego dodatkowo wskaźnik – kalces (odczynnik Pattona). Wskaźnik ten w obecności wolnych kationów wapnia zabarwia się na kolor czerwony. Po dodaniu stechiometrycznej ilości roztworu soli disodowej EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ ) w roztworze badanym jony wapnia występują wyłącznie w postaci kompleksu wersenianowego  $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ . Wskaźnik ma wtedy zabarwienie niebieskie. Uchwycenie momentu zmiany barwy kalcesu z czerwonej na niebieską jest podstawą do określenia objętości zużytej soli EDTA (titranta) i określenia na podstawie stosunku stechiometrycznego 1 : 1 ilości jonów wapnia w wodzie.

Innymi obszarami zastosowań EDTA i jego soli są m.in. produkcja kosmetyków, tkanin, leczenie zatruc metalami itd. Zastosowania te łączy fakt, że EDTA tworzy bardzo stabilne kompleksy z metalami, co umożliwia obniżenie ich aktywności katalitycznej (otoczenie jonu metalu, który może działać np. jako katalizator rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  do tlenu i wody, jest zajęte przez silnie związany ligand edta). Jest to istotne także w konserwacji żywności, w której związanie metali ciężkich w stabilną postać uniemożliwia działanie niepożądanych enzymów rozkładających pokarmy (metale stanowią często integralne części enzymów, tzw. kofaktory, bez których działalność katalityczna tych białek jest niemożliwa).

## Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15.1. – 15.7.), tom II (rozdz. 25.10.).
2. J. D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 8.8. – 8.9.).
3. T. Lipiec, Z. S. Szmaj, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 2.4.2.3., 2.4.2.6., 2.4.3., 4.2.6.2.).

**Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

1. Napisz równanie reakcji (w formie cząsteczkowej i jonowej) zachodzącej podczas syntezy etylenodiaminatetraoctanochromianu(III) sodu. Narysuj wzór strukturalny anionu tej soli.
2. Wyjaśnij pojęcia: związek kompleksowy, atom (jon) centralny, ligand, liczba koordynacyjna, chelał, ligand chelatowy.
3. Narysuj wzory strukturalne EDTA oraz jego di- i tetraanionu. Podaj stosowane nazwy tego związku.
4. Wyjaśnij przyczynę trwałości kompleksów metali z edta.
5. Czym różnią się związki kompleksowe labilne od inertnych?
6. Czym zajmuje się kompleksometria? Podaj przykład oznaczenia kompleksometrycznego.
7. Zaprojektuj doświadczenie, które wykaże, że wodny roztwór  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{edta})]$  jest na tyle trwały, że praktycznie nie zawiera wolnych jonów  $\text{Cr}^{3+}$  (tzn. akwakompleksów chromu(III)). W tym celu:
  - a. zaproponuj (np. na podstawie pozycji nr 3. w części „Literatura”) metodę wykrywania jonów  $\text{Cr}^{3+}$  w roztworach wodnych,
  - b. podaj sprzęt i odczynniki potrzebne do wykonania reakcji opisanej punkcie a.
  - c. opisz sposób wykonania doświadczenia i podaj schematyczny rysunek,
  - d. opisz przewidywane obserwacje,
  - e. zapisz równania zachodzących reakcji i podaj wnioski.
8. Opisz zastosowania kwasu wersenowego i jego soli.

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

**Zadanie 1.** Oblicz masę dihydratu wersenianu disodu ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) potrzebną do reakcji z 7 g oktadekahydratu siarczanu(VI) chromu(III) ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), w której powstaje etylenodiaminotetraoctanochromian(III) sodu ( $\text{Na}[\text{Cr}(\text{edta})]$ ).

**Zadanie 2.** Oblicz teoretyczną masę etylenodiaminotetraoctanochromianu(III) sodu ( $\text{Na}[\text{Cr}(\text{edta})]$ ), który powstanie w wyniku reakcji 7 g oktadekahydratu siarczanu(VI) chromu(III) ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) z odpowiednią ilością soli disodowej EDTA.

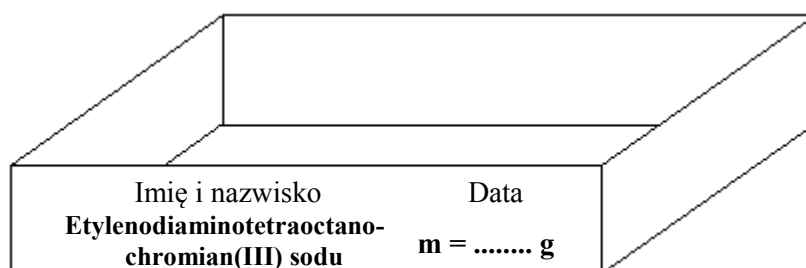
**Wykonanie**

Odważyć na wadze obliczoną w **zadaniu 1.** ilość dihydratu wersenianu disodu ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w  $30 \text{ cm}^3$  wody destylowanej na gorąco.

Na wadze odważyć 7 g oktadekahydratu siarczanu(VI) chromu(III) ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), odważkę przenieść do zlewki z roztworem EDTA i wymieszać aż do rozpuszczenia kontynuując ogrzewanie roztworu. Po rozpuszczeniu roztwór ogrzać do wrzenia delikatnie mieszając (pod wyciągiem). Ogrzewać w temperaturze wrzenia bez przykrycia do momentu, aż do uzyskania ok.  $10 \text{ cm}^3$  roztworu.

Roztwór pozostawić do ochłodzenia. Wytrącone fioletowe kryształy odsączyć, przemyć na sączku alkoholem etylowym (etanolem,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i pozostawić do wysuszenia.

Suche kryształy przenieść z sączka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 2**. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



### Potwierdzenie trwałości kompleksu wersenianowego chromu(III)

Po konsultacji z prowadzącym, wykonać doświadczenie zgodnie z projektem przedstawionym w zadaniu 7. w części „Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia”. Wyjaśnić zaobserwowane zmiany.

### Utylizacja odpadów

1. Przesącz po odsączeniu etylenodiaminotetraoctanochromianu(III) sodu umieścić w pojemniku S.
2. Roztwory pozostałe po reakcjach z zaprojektowanego doświadczenia zutylizować zgodnie ze wskazówkami podanymi przez prowadzącego.