

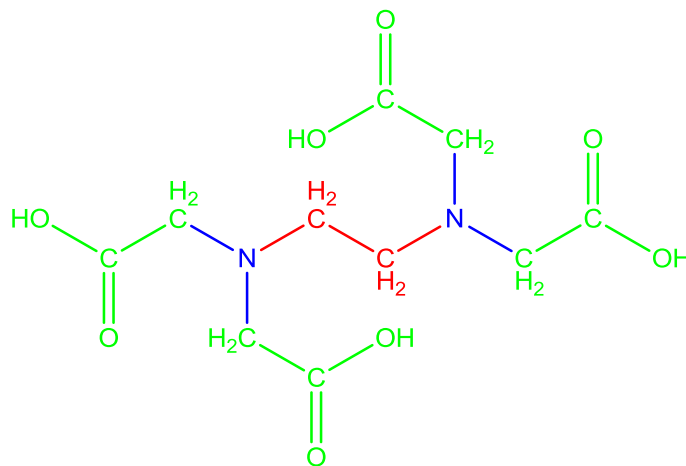
Wprowadzenie

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.

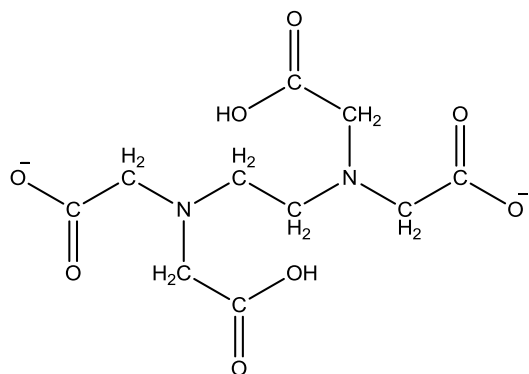


Wzór strukturalny kwasu **etylenodiaminotetraoctowego**.

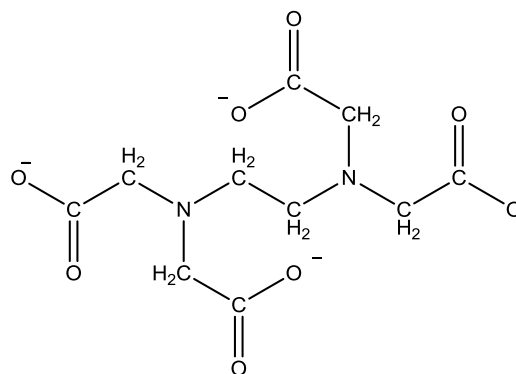
W praktyce laboratoryjnej częściej korzysta się z soli disodowej tego kwasu, co jest uzasadnione jej lepszą rozpuszczalnością w wodzie niż samego kwasu. Anionem tej soli jest jon dwuujemny, który powstaje wskutek dysocjacji EDTA z utworzeniem 2 jonów wodorowych (H^+). Sól disodowa EDTA ma zatem charakter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



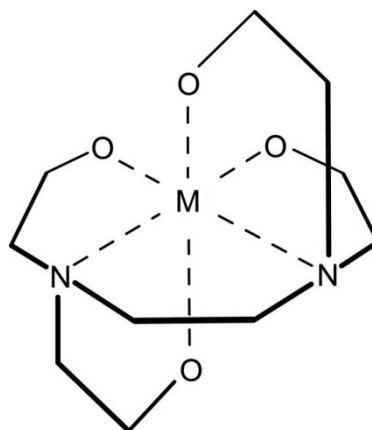
Wzór tetraanionu EDTA (edta).

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 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.



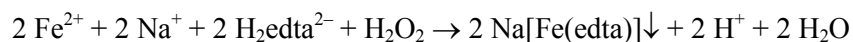
Uproszczony wzór ogólny kompleksu
metal z ligandem edta.

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 pięcioczłonowych oraz uwarunkowana entropowo (**efekt chelatowy**), jest siłą napędową reakcji.

W niniejszym ćwiczeniu synteza dotyczy będzie fioletowego kompleksu jonu żelaza(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) żelaza(II) (zwróć uwagę na wartościowość żelaza!) i soli disodowej EDTA (której wzór zapisano jako $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$) ma następującą postać cząsteczkową:



oraz jonową:



Przeprowadzenie syntezy wersenianowego kompleksu żelaza(III) wychodząc z soli żelaza(II) wymaga **utlenienia** jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} . Do tego celu konieczne jest użycie utleniacza, jakim jest nadtlenek wodoru (H_2O_2).

Przyczyną, dla której syntezę rozpoczyna się od związku żelaza(II) jest większa skłonność związków kompleksowych żelaza(II) (w porównaniu do związków kompleksowych żelaza(III)) do ulegania reakcjom podstawienia ligandów. Mówimy, że kompleksy żelaza(III) wykazują większą **bierność (inertność)** niż kompleksy żelaza(II). Trzeba wiedzieć, że jony metali nie występują w roztworach wodnych w postaci wolnych kationów, lecz w postaci akwakompleksów (najczęściej o LK = 6 i wzorze ogólnym $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$). Syntezy nowych połączeń kompleksowych polegają więc

na **wymianie ligandów akwa** (H_2O) na inne ligandy, a nie na przyłączeniu nowych ligandów do wolnego kationu.

Jony heksaakwazelaza(III) ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) wykazują niewielką inertność, tzn. dość wolno wymieniają ligandy akwa na inne (np. edta), zaś jony heksaakwazelaza(II) ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) zupełnie nie są inertne. Rozsądne wydaje się zatem wykorzystanie tych drugich, a następnie utlenienie ich do jonów żelaza(III).

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 (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 H_2O_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., 4.2.6.3.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz równanie reakcji (w formie cząsteczkowej i jonowej) zachodzącej podczas syntezy etylenodiaminatetraoctanożelazianu(III) sodu.
2. Wyjaśnij pojęcia: związek kompleksowy, atom (jon) centralny, ligand, liczba koordynacyjna, chelat, 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 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})]$ jest na tyle trwały, że praktycznie nie zawiera wolnych jonów Fe^{3+} (tzn. akwakompleksów żelaza(III)). W tym celu:
 - a. zaproponuj (np. na podstawie pozycji nr 3. w części „Literatura”) metodę wykrywania jonów Fe^{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 5,5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), w której powstaje etylenodiaminotetraoctanożelazian(III) sodu ($\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})]$).
- Zadanie 2.** Oblicz objętość stężonego roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2) o stężeniu procentowym 30% i gęstości $1,13 \text{ g/cm}^3$ potrzebną do reakcji, w której z 5,5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i odpowiedniej ilości soli disodowej EDTA tworzy się etylenodiaminotetraoctanożelazian(III) sodu ($\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})]$).
- Zadanie 3.** Oblicz teoretyczną masę etylenodiaminotetraoctanożelazianu(III) sodu ($\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})]$), który powstanie w wyniku reakcji 5,5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) z odpowiednią ilością soli disodowej EDTA i roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2).

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 cm^3 wody destylowanej na gorąco.

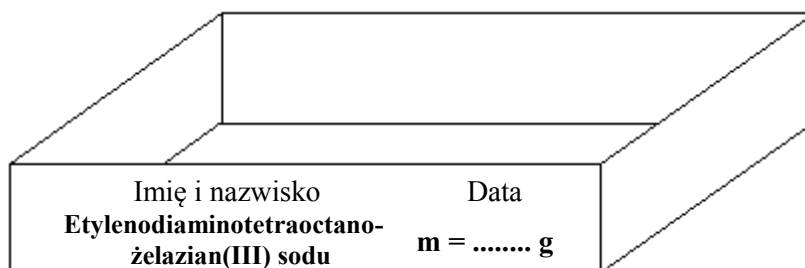
Na wadze odważyć 5,5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), odważkę przenieść do zlewki z roztworem EDTA i wymieszać kontynuując ogrzewanie roztworu.

Następnie do roztworu dodawać bardzo powoli, kroplami, obliczoną w **zadaniu 2.** objętość stężonego roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2) w celu utlenienia jonów żelaza(II) do żelaza(III). Po dodaniu każdej kropli nadtlenu wodoru należy bardzo dokładnie rozmieszać zawartość zlewki.

Po zakończeniu reakcji roztwór ogrzać do wrzenia i kontynuować ogrzewanie do uzyskania objętości ok. 10 cm^3 . Roztwór pozostawić do ochłodzenia.

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

Otrzymany suchy preparat przenieść z sączka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 3.** Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



Potwierdzenie trwałości kompleksu wersenianowego żelaza(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 etylenodiaminotetraoctanożelazianu(III) sodu umieścić w pojemniku S.
2. Roztwory pozostałe po reakcjach z zaprojektowanego doświadczenia zutylizować zgodnie ze wskazówkami podanymi przez prowadzącego.