

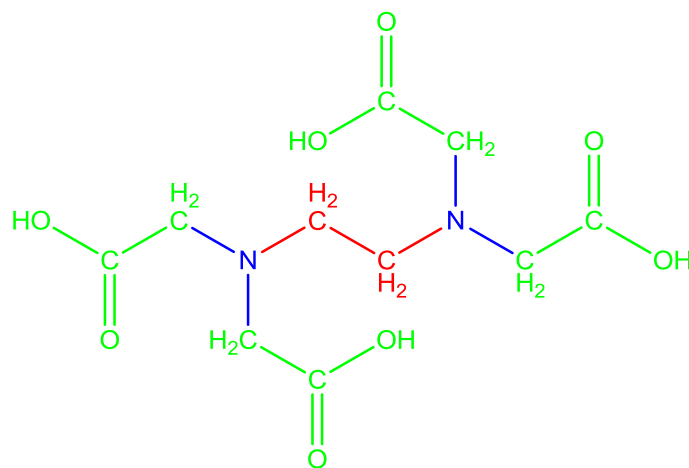
Wprowadzenie

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.

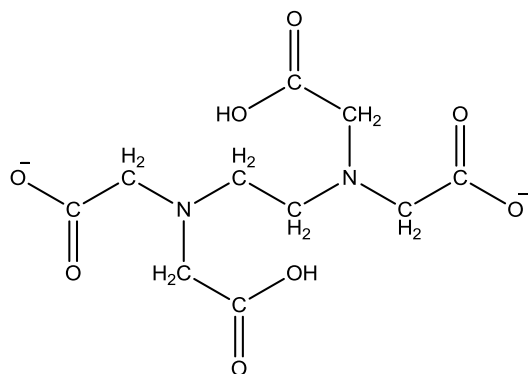


Wzór strukturalny kwasu **etylenodiaminotetraoctowego**.

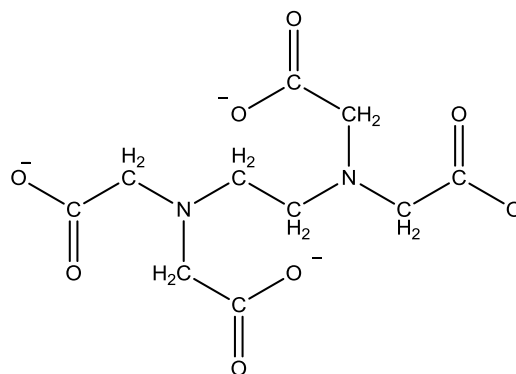
W praktyce laboratoryjnej częściej korzysta się z soli disodowej tego kwasu, co jest uzasadnione jej lepszą rozpuszczalnością w wodzie niż samego kwasu. Anionem tej soli jest jon dwuujemny, który powstaje wskutek dysocjacji EDTA z utworzeniem 2 jonów wodorowych (H^+). Sól disodowa EDTA ma zatem charakter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



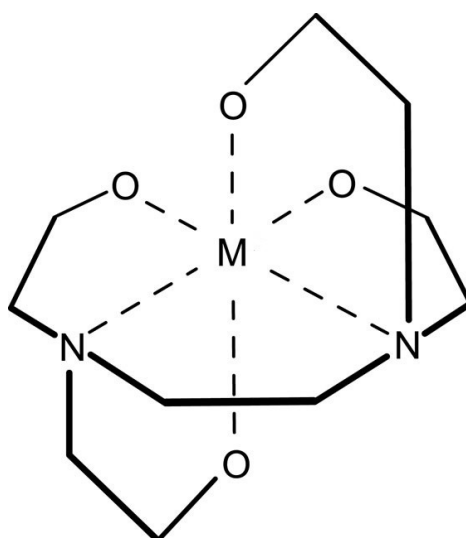
Wzór tetraanionu EDTA (edta).

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 H^+ , które odszczepiają się z dianionu EDTA w trakcie powstawania kompleksu.

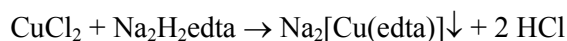
Poniżej zaprezentowano uproszczony wzór strukturalny kompleksu metalu M z ligandem edta. Należy zwrócić uwagę na obecność pierścieni 5-członowych oraz na fakt, iż atomy ligandowe tworzą otoczenie oktaedryczne (tj. wywodzące się z ośmiościanu foremego) jonu centralnego. Na wzorze tym zaznaczono jedynie 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.



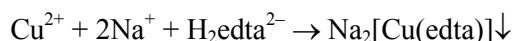
Uproszczony wzór ogólny kompleksu
metal z ligandem edta.

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 dotyczyć będzie ciemnoniebieskiego kompleksu jonu miedzi(II) z anionem edta. Jest to kompleks anionowy, ponieważ ładunek liganda wynosi 4-, a sumaryczny ładunek kompleksu jest równy $2 - 4 = -2$. Równanie reakcji powstawania tego kompleksu z chlorku miedzi(II) i soli disodowej EDTA (której wzór zapisano jako $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$) ma następującą postać cząsteczkową:



a w formie jonowej:



Synteza etylenodiaminatetraoctanomiedzianu(II) sodu powyższą metodą jest możliwa dzięki temu, że kompleksy miedzi(II) są **labilne**, tzn. szybko wymieniają ligandy na inne. 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 heksaakwamiedzi(II) ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), podobnie jak inne związki kompleksowe miedzi(II), są labilne, tzn. w czasie poniżej jednej minuty wymieniają ligandy akwa na inne (np. edta).

Przeciwieństwem kompleksów labilnych są kompleksy **inertne (bierne)**, wolno ulegające reakcjom podstawienia jednych ligandów drugimi, przy czym określenie „wolno” oznacza przebieg reakcji w czasie powyżej 1 minuty w roztworze w temperaturze pokojowej (lub nawet dana reakcja nie zachodzi lub zachodzi z nieuchwytną szybkością).

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, *Związła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 8.8. – 8.9.).
3. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 2.4.2.3., 2.4.2.6., 2.4.3., 4.2.5.1.3.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz równanie reakcji (w formie cząsteczkowej i jonowej) zachodzącej podczas syntezy etylenodiaminatetraoctanomiedzianu(II) 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 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{edta})]$ jest na tyle trwały, że praktycznie nie zawiera wolnych jonów Cu^{2+} (tzn. akwakompleksów miedzi(II)). W tym celu:
 - a. zaproponuj (np. na podstawie pozycji nr 3. w części „Literatura”) metodę wykrywania jonów Cu^{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 3,5 g dihydratu chlorku miedzi(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), w której powstaje etylenodiaminotetraoctanomiedzian(II) sodu ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{edta})]$).
- Zadanie 2.** Oblicz teoretyczną masę etylenodiaminotetraoctanomiedzianu(II) sodu ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{edta})]$), który powstanie w wyniku reakcji 3,5 g dihydratu chlorku miedzi(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) z odpowiednią ilością soli disodowej EDTA.

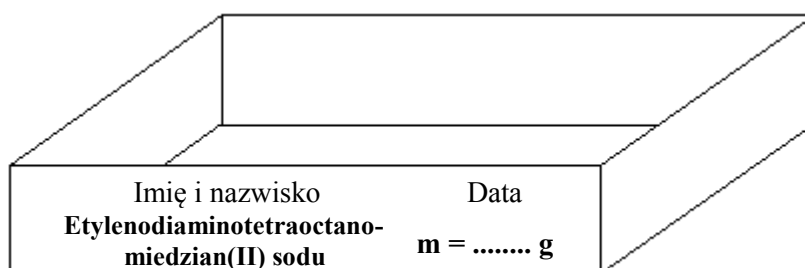
Wykonanie

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 cm^3 wody destylowanej na gorąco.

Na wadze odważyć 3,5 g dihydratu chlorku miedzi(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), odważkę przenieść do zlewki z roztworem EDTA i wymieszać aż do rozpuszczenia soli. Ogrzewać roztwór w temperaturze wrzenia bez przykrycia do momentu, aż pary wrzącego roztworu nie będą zawierać HCl (sprawdzić za pomocą papierka wskaźnikowego). Kontynuować ogrzewanie do uzyskania ok. 10 cm^3 roztworu, a następnie pozostawić roztwór 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 2**. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



Potwierdzenie trwałości kompleksu wersenianowego miedzi(II)

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 etylenodiaminotetraoctanomiedzi(II) sodu umieścić w pojemniku S.
2. Roztwory pozostałe po reakcjach z zaprojektowanego doświadczenia zutylizować zgodnie ze wskazówkami podanymi przez prowadzącego.