

ĆWICZENIE 9: : WPŁYW ŚRODKÓW KOMPLEKSUJĄCYCH NA MOBILNOŚĆ ZWIĄZKÓW METALI I NA TOKSYCZNOŚĆ EKSTRAKTÓW GLEBOWYCH

Silnie kompleksujące środki (kompleksy) są stosowane w wielu technologiach dotyczących przeróbki związków metali oraz dodawane są do wielu produktów używanych jako środki do prania, środki do zmywania, kosmetyki oraz lekarstwa. Środki takie, silnie kompleksujące jony metali wykazują niekorzystne działanie na środowisko, przede wszystkim na chemizm wód powierzchniowych w przyrodzie. Ich niekorzystne działanie polega na tworzeniu trwałych, rozpuszczalnych w wodzie kompleksów z udziałem jonów metali ciężkich, które wykazują działanie toksyczne. Powoduje to roztwarzanie szeregu trudno rozpuszczalnych w wodzie i tylko dlatego słabo toksycznych związków tych metali. Umożliwia to pobór trujących jonów przez rośliny i zwierzęta. Kompleksy tych metali trafiają do łańcuchów pokarmowych i stężenie ich często wzrasta w kolejności glony-plankton-ryby tak, że spożycie ryby żyjącej w akwenu skażonym związkami rtęci może spowodować śmiertelne zatrucie.

Okazało się, że same kompleksy ulegają szybkiej biodegradacji, natomiast ich kompleksy z jonami metali ciężkich są bardzo trwałe w środowisku. Szczególnie trwałe kompleksy tworzy z większością jonów metali ciężkich anion wersenianowy Edta^{4-} .

WSTĘP TEORETYCZNY DO ĆWICZENIA.

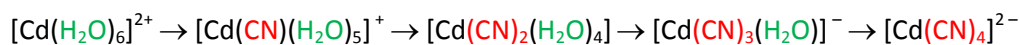
Związek kompleksowy jest zbudowany z atomu centralnego, z reguły jonu metalu lub metalu oraz z otaczających go atomów lub związków chemicznych lub jonów, zwanych ligandami. Ilość ligandów bezpośrednio związanych z atomem centralnym nazywamy liczbą koordynacyjną. Ligandy tworzą wiązanie koordynacyjne wykorzystując swoje pary elektronowe, są one zasadami Lewisa. Atomy centralne są kwasami Lewisa.

Zasady Lewisa: są to związki z aktywną parą elektronową (bądź parami elektronowymi), która może wytworzyć wiązanie chemiczne. Zasada Lewisa tworzy z atomem centralnym wiązanie kowalencyjne (koordynacyjne) za pomocą pary elektronów, która pochodzi wyłącznie od zasady Lewisa. Zasady Lewisa są donorami pary elektronowej (par elektronowych).

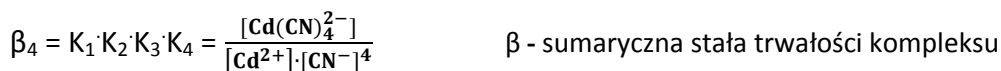
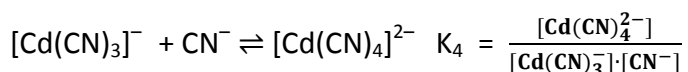
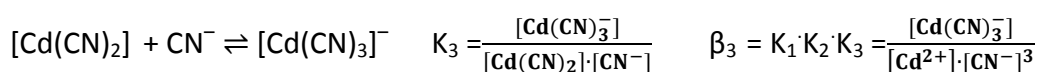
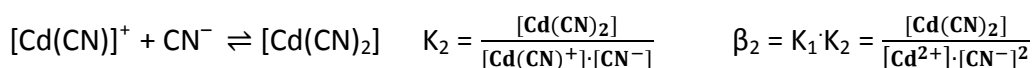
Kwasy Lewisa: są to atomy, jony lub cząsteczki posiadające tzw. luki elektronowe. Są one akceptorami pary elektronowej (par elektronowych) od zasad Lewisa.

Jony metali w wodzie występują zawsze jako akwa-kompleksy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$. Jony metali w wodzie związane są zawsze z wodą, która jest zasadą Lewisa, posiada dwie wolne pary elektronowe. Tworzenie związku kompleksowego w roztworze wodnym z reguły zachodzi stopniowo, jest to

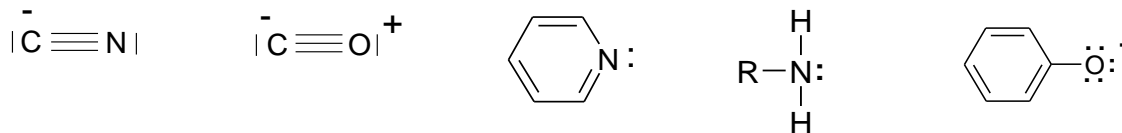
zastąpienie wody (zasady Lewisa) w jonie kompleksowym, przez inne ligandy (inne zasady Lewisa, tutaj poniżej CN^-).



Upraszczając zapisujemy

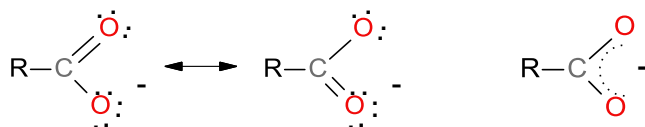


CN^- jest to ligand **monodentny**, wiążący dany kation za pomocą jednej pary elektronowej. Inne ligandy monodentne są przedstawione poniżej:



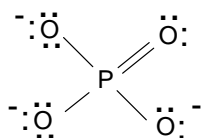
Ligandy **monodentne** z reguły niezbyt trwale wiążą jony metali i nie stanowią dużych problemów dla wód środowiskowych.

Bardziej trwale wiążą jony metalu ligandy **bidentne**. Ligandy **bidentne** wiążą jony metali w dwóch punktach. Jony karboksylowe z reguły działają jako ligandy bidentne, poprzez pary elektronowe dwóch atomów tlenu, np. CH_3COO^- jon octanowy ($\text{R} = \text{CH}_3$):

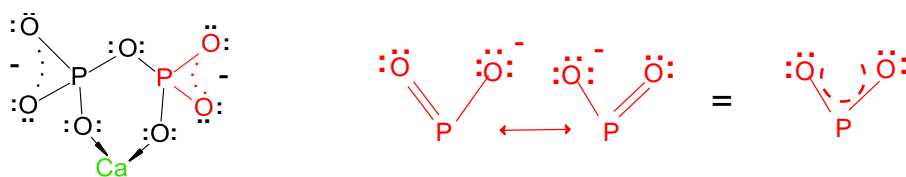


Inne ligandy **bidentne**:

Jon ortofosforanowy

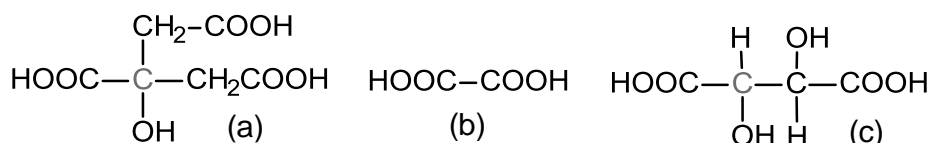


jon pirofosforanowy $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Jest on dodatkowo ligandem **chelatowym** (kleszczowym). Kompleksy chelatowe są szczególnie trwałe.



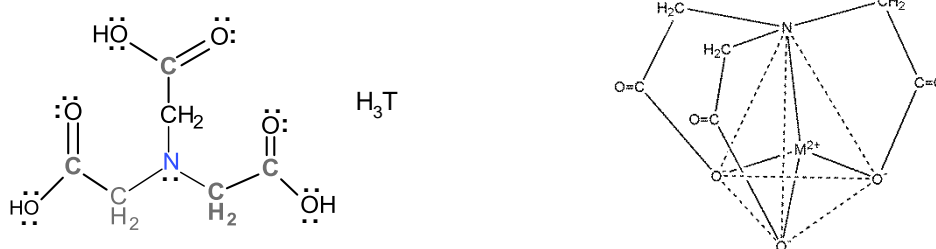
Ligandy polidentne, z reguły **chelatowe**, wiążą się z jonem metalu w kilku punktach swojej cząsteczki.

Aniony kwasu cytrynowego (a), kwasu szczawiowego (b) i kwasu winowego (c).



Kompleksy, są to kwasy aminopolikarboksylowe i ich sole sodowe. Stosowane są one w analizie kompleksometrycznej oraz mają wiele zastosowań przemysłowych.

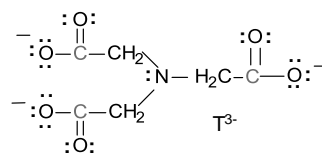
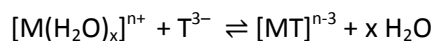
Kompleksion I. Inne nazwy Trylon A lub kwas nitrylotrioctowy.



Jon nitrylotrioctowy, T^{3-} - dobrze kompleksuje jony M^{2+} , M^{3+} i M^{4+} .

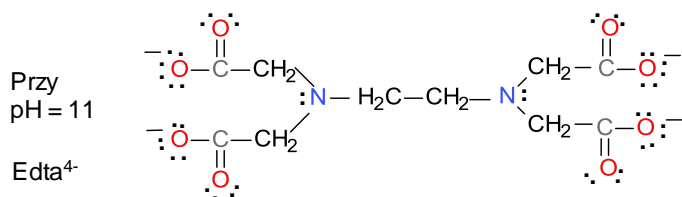
Rysunek pokazuje strukturę tetraedycznego kompleksu jonu metalu M^{2+} o wzorze $[\text{MT}]^-$. Wyraźnie widać trzykrotne chelatowe wiązanie jonu M^{2+} przez fragment $\text{N-CH}_2\text{-CO-O}$.

Reakcja kompleksowania przebiega zawsze w stosunku molowym 1 : 1



Kompleksion II. Kwas wersenowy, EDTA, H_4Edta , słabo rozpuszczalny w wodzie.

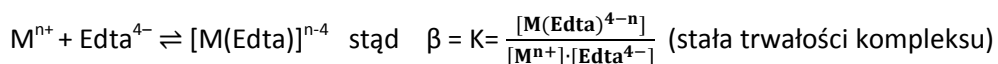
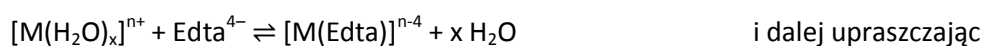
Kompleksion III. Sól disodowa kwasu wersenowego $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$, dobrze rozpuszczalna.



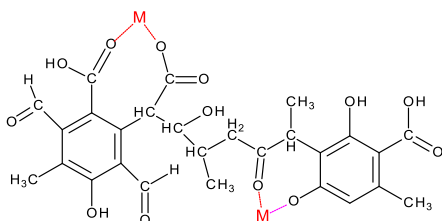
Reakcja kompleksowania z solami kwasu wersenowego zachodzi zawsze w stosunku molowym 1 : 1, tutaj przykład z użyciem kompleksonu III.



Właściwym środkiem kompleksującym jest anion Edta⁴⁻ i odpowiednio definiujemy stałe trwałości kompleksów β .



Kwasy humusowe: Aniony tych kwasów są to naturalne ligandy chelatowe. Humus – jest to produkt powolnego rozkładu substancji roślinnych przy małym dostępie powietrza i przy współdziałaniu bakterii. Stanowi on wierzchnią warstwę gleby próchnicznej. Kwasy humusowe wysokocząsteczkowe, nierozpuszczalne w wodzie, stanowią rodzaj naturalnego kationitu. Rozpuszczalne kwasy humusowe są to naturalne ligandy chelatujące. Sposób wiązania jonów metali przez kwasy humusowe i ich aniony pokazuje rysunek. Powodują one przez skompleksowanie rozpuszczenie trudno rozpuszczalnych związków np. żelaza (III). Brunatna barwa pewnych naturalnych wodnych zbiorników spowodowana jest kompleksami chelatowymi żelaza (III). Kwasy humusowe szczególnie dobrze kompleksują jony Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺. Nieco słabiej Ni²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺ i słabo Mg²⁺. Ułatwiają pobranie Fe³⁺ przez organizmy w zbiorniku wodnym. Wzór fragmentu kwasu humusowego z zaznaczonymi związanymi jonami **metali** prezentuje poniższy rysunek:



Obliczenia do ćwiczenia: roztwarzanie węglań ołowiu w rozcieńczonych roztworach EDTA w warunkach zbliżonych do warunków w wodach powierzchniowych.

1. Formy występowania kwasu wersenowego zależnie od pH środowiska wodnego.

Kwas wersenowy jest kwasem prawie średniej mocy, dysocjuje czterostopniowo.



Zależnie od pH stężenie Edta^{4-} zmienia się. Przy $\text{pH} > 11$ w roztworze jest przede wszystkim Edta^{4-} , przy pH około 8 w roztworze jest przede wszystkim HEDta^{3-} , przy niskim pH dominuje H_4Edta lub nawet formy protonowane EDTA czyli H_5Edta^+ i $\text{H}_6\text{Edta}^{2+}$. Dla uproszczenia nie bierzemy pod uwagę tych protonowanych form EDTA, nie mają one znaczenia przy średnich i wysokich wartościach pH . Posługujemy się tzw. ułamkowym stężeniem różnych postaci kwasu wersenowego α , gdzie $c(\text{EDTA})$ to jego całkowite stężenie molowe nieskoordynowanej części, równe sumie stężeń molowych wszystkich form. $\alpha(\text{Edta}^{4-}) = \alpha_5$

$$\alpha_5 = \frac{[\text{Edta}^{4-}]}{c(\text{EDTA})} = \frac{[\text{Edta}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Edta}] + [\text{H}_3\text{Edta}^{1-}] + [\text{H}_2\text{Edta}^{2-}] + [\text{HEDta}^{3-}] + [\text{Edta}^{4-}]} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}$$

Dla typowej wartości pH w wodach jezior i rzek należy przyjąć $\text{pH} = 8$. Stąd obliczone ułamkowe stężenie Edta^{4-} $\alpha_5 = 0,0075$. Literatura podaje wartość $\alpha_5 = 0,0042$ i taką wartość zastosujemy w obliczeniach. Trwałość kompleksów z EDTA zależy od metalu. Słabo kordynowane są jony metali typu A (metale bloku s oraz glin), silniej wiązane są jony metali typu B (miedziowce, cynkowce, jony cyny, ołowiu (II) oraz jony antymonu (III)). Pozostałe jony metali typu C (metale bloku d) są silnie wiązane, dodatkowo trwałość kompleksu wzrasta gdy rośnie ładunek jonu metalu. Trwałość kompleksów jonów metali z EDTA bardzo zależy od pH roztworu. Dla niższych wartości pH (bardziej kwaśne roztwory) kompleksy z EDTA są znacznie mniej trwałe (mniejsza wartość ułamkowego stężenia dla anionu Edta^{4-} α_5).

Dane:

Iloczyn rozpuszczalności: $IPbCO_3 = 3,3 \cdot 10^{-14}$, $IPbS = 2,5 \cdot 10^{-27}$. Stała trwałości kompleksu $\beta[Pb(Edta)^{2-}]$
 $= \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot [Edta^{4-}]} = 6,3 \cdot 10^{19}$,

Stałe dysocjacji kwasów: $KH_2CO_3 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $KHCO_3^- = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$

$KH_2S = \frac{[HS^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2S]} = 7,0 \cdot 10^{-7}$, $KHS^- = \frac{[S^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HS^-]} = 1,0 \cdot 10^{-15}$

Ćwiczenie 1. Obliczmy co się dzieje z kompleksonem $Na_2[H_2Edta]$ po dodaniu go do wody naturalnej będącej w równowadze z osadem $PbCO_3(s)$. Wprowadzamy stężenie kompleksonu III – 0,001M.

Założenia. Alkaliczność wody wynosi 0.001 zatem stężenie $[HCO_3^-] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $pH = 8$, stąd można obliczyć stężenie $[CO_3^{2-}]$ w takiej wodzie.

$KHCO_3^- = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ $[CO_3^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-3} \cdot 10^8 = 4,7 \cdot 10^{-6} M$

Stężenie jonów $[Pb^{2+}]$ wynika z $IPbCO_3 = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 3,3 \cdot 10^{-14}$, stąd $[Pb^{2+}] = 7,0 \cdot 10^{-9} M$

Dodajemy EDTA tak aby jego stężenie osiągnęło 0.001M, nie biorąc pod uwagę roztwarzania $PbCO_3$. Należy zauważyć, że nie ma znaczenia w jakiej postaci dodajemy EDTA, czy jako wolny kwas (Komplekson II), czy też jako sól dwusodową (Komplekson III). Forma w jakiej występuje EDTA w roztworze zależy od pH roztworu. Pytanie które stawiamy brzmi: Czy $PbCO_3$ roztwarza się i w jakim stopniu się roztwarza. Bierzemy pod uwagę kolejną równowagę tworzenia kompleksu z EDTA z uwzględnieniem wpływu pH roztworu: $\alpha_5 = 0,0042$

$Pb^{2+} + Edta^{4-} \rightleftharpoons [Pb(Edta)^{2-}]$ $\beta[Pb(Edta)^{2-}] = \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot [Edta^{4-}]} = 6,3 \cdot 10^{19}$

Korzystamy tutaj z zależności $\beta[Pb(Edta)^{2-}] = \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot [Edta^{4-}]} = \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot \alpha_5 \cdot c(Edta)}$ stąd

$\alpha_5 \cdot \beta[Pb(Edta)^{2-}] = \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot c(Edta)} = \beta_{war}[Pb(Edta)^{2-}]$ warunkowa stała trwałości kompleksu dla $pH = 8$

$\beta_{war}[Pb(Edta)^{2-}] = 2,64 \cdot 10^{17} = \frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{[Pb^{2+}] \cdot c(Edta)}$

Stąd biorąc pod uwagę $[Pb^{2+}] = 7,0 \cdot 10^{-9} M$ otrzymujemy $\frac{[Pb(Edta)^{2-}]}{c(Edta)} = 1,85 \cdot 10^7$.

Równanie zaznaczone kolorem na **czzerwono** oznacza, że praktycznie cały wprowadzony $Na_2[H_2Edta]$ zamienił się w jon $[Pb(Edta)^{2-}]$. Następuje roztwarzanie $PbCO_3$ i trujące związki ołowiu trafiają do wód powierzchniowych.

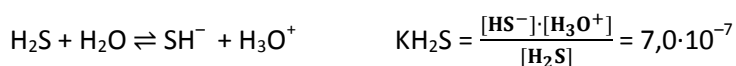
Obliczenia wykazują, że przy $pH = 8$, komplekson II czy też komplekson III rozpuszczają bardzo toksyczny związek, który bez dodatku silnie kompleksujących odczynników jest nierozpuszczalny.

Sprawdzimy, czy z takiego roztworu można wytrącić siarczek ołowiu przy pomocy H_2S o stężeniu 0,01M, $\text{pH} = 8$. Biorąc pod uwagę, że powstał kompleks ołowiowy o stężeniu praktycznie równym stężeniu wprowadzonego kompleksonu, $[\text{Pb}(\text{Edta})^{2-}] = 0,001 \text{ M}$ i o warunkowej stałej trwałości $\beta_{\text{war}}[\text{Pb}(\text{Edta})^{2-}] = 2,64 \cdot 10^{17}$ obliczamy stężenie jonu Pb^{2+} .

$$\beta_{\text{war}}[\text{Pb}(\text{Edta})^{2-}] = \frac{[\text{Pb}(\text{Edta})^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Edta}]} = 2,64 \cdot 10^{17} = \frac{0,001}{[\text{Pb}^{2+}]^2} \quad [\text{Pb}^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ M.}$$

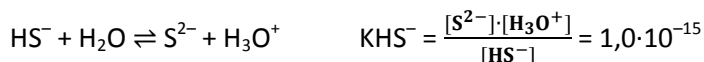
Obliczmy w jakich formach (H_2S , SH^- i S^{2-} występuje 0.01 M H_2S w roztworze wodnym przy $\text{pH} = 8$. $\text{KH}_2\text{S} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $\text{KHS}^- = 1,0 \cdot 10^{-15}$.

Obliczamy stężenie $[\text{SH}^-]$ pochodzące z pierwszego stopnia dysocjacji H_2S . $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ M}$



$$\text{KH}_2\text{S} = \frac{[\text{SH}^-] \cdot 10^{-8}}{0,01 - [\text{SH}^-]} = 7,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{stąd } [\text{SH}^-] = 0,0091 \text{ M}$$

Obliczamy stężenie $[\text{S}^{2-}]$ pochodzące z drugiego stopnia dysocjacji H_2S .



$$\text{KHS}^- = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot 10^{-8}}{0,0091 - [\text{S}^{2-}]} = 1,0 \cdot 10^{-15} \quad \text{stąd } [\text{S}^{2-}] = 9,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Iloczyn jonowy $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = (3,9 \cdot 10^{-11}) \cdot (9,1 \cdot 10^{-10}) = 3,6 \cdot 10^{-20}$ jest większy od iloczynu rozpuszczalności $\text{IPbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$, **zatem wytrąci się osad PbS.**

WYKONANIE ĆWICZENIA 1.

Przygotuj trzy mieszaniny po około 20 g piasku zawierającą stały PbCO_3 w ilości około 0,5 g. Mieszaniny wytrząsamy energicznie przez około 20 minut z:

- 100 cm^3 wody wodociągowej
- 100 cm^3 roztworu soli disodowej kwasu wersenowego (komplekson III) o stężeniu 0,001M rozpuszczonego w wodzie wodociągowej. Przed wytrząsaniem sprawdzamy papierkiem uniwersalnym odczyn roztworu kompleksonu III i w razie konieczności doprowadzamy do $\text{pH} = 8$.
- 100 cm^3 roztworu soli disodowej kwasu wersenowego (komplekson III) o stężeniu 0,02M rozpuszczonego w wodzie wodociągowej. Przed wytrząsaniem sprawdzamy papierkiem

uniwersalnym odczyn roztworu kompleksonu III i w razie konieczności doprowadzamy do pH = 8.

Po wytrząsaniu odsączamy roztwory od osadów. Klarowny przesącz zadajemy 10 cm³ wody siarkowodorowej. Obserwujemy zmianę zabarwienia roztworu i ewentualnie wytrącanie się osadu. Proszę opisać eksperymenty, podać wnioski i napisać równania reakcji chemicznych zrealizowanych w trakcie eksperymentu. Podać wyrażenia na odpowiednie stałe równowagi.

WYKONANIE ĆWICZENIA 2.

Przygotuj trzy mieszaniny po około 20 g piasku zawierającą stały zasadowy węglan miedzi CuCO₃·Cu(OH)₂ w ilości około 0,5 g. Mieszaniny wytrząsamy energicznie przez około 20 minut z:

- 100 cm³ wody wodociągowej.
- 100 cm³ roztworu soli disodowej kwasu wersenowego (komplekson III) o stężeniu 0,001M rozpuszczonego w wodzie wodociągowej. Przed wytrząsaniem sprawdzamy papierkiem uniwersalnym odczyn roztworu kompleksonu III i w razie konieczności doprowadzamy do pH = 8.
- 100 cm³ roztworu soli disodowej kwasu wersenowego (komplekson III) o stężeniu 0,02M rozpuszczonego w wodzie wodociągowej. Przed wytrząsaniem sprawdzamy papierkiem uniwersalnym odczyn roztworu kompleksonu III i w razie konieczności doprowadzamy do pH = 8.

Po wytrząsaniu odsączamy roztwory od osadów. Obserwujemy barwy poszczególnych przesączów. Każdy klarowny przesącz zadajemy 10 cm³ wody siarkowodorowej. Woda siarkowodorowa jest to 0,1 M roztwór H₂S w wodzie. Obserwujemy zmianę zabarwienia roztworu i ewentualnie wytrącanie się osadu. Proszę opisać eksperymenty, podać wnioski i napisać równania reakcji chemicznych zrealizowanych w trakcie eksperymentu. Podać wyrażenia na odpowiednie stałe równowagi. W razie potrzeby proszę konsultować wnioski i odpowiedzi na pytania z asystentem prowadzącym ćwiczenie.