

ASPECTE ALE PROPRIETĂȚILOR DE CHELATARE A ACIDULUI EDTA CU METALELE ȘI APLICAREA ÎN COMPLEXONOMETRIE

Autori: Ana CANJA, Irina GRUMEZA
Conducător științific: dr., conf. univ., Ana VEREJAN
Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: *Lucrarea propusă relevă anumite aspecte ale capacității de chelatare a complexonului EDTA (acidului etilendiamintetraacetic) cu unele metale în rezultatul cărora se formează diverse combinații complexe ciclice. Electronii atomilor donori din molecula EDTA sunt acceptați și de anumite metale de tip s, care imprimă apei duritate. Astfel s-a utilizat acidul EDTA în calitate de titrant la determinarea durității apei prin metoda complexonometrică.*

Cuvinte cheie: *chelatare, ligand, polidentat, complexonometrie, duritatea apei, EDTA*

1. Noțiuni generale de chelatare

Noțiunea de „chelată” a fost introdusă la începutul dezvoltării chimiei compușilor coordinativi de către Morgan și Drew [1]. Liganzii care conțin mai mulți atomi capabili de a dona electroni se numesc *liganți polidentati*, în care grupele donore sunt astfel aranjate în molecule, încât ele se leagă concomitent de același atom central, formând cicluri, se numesc *liganți chelatici*. Exemple tipice de asemenea liganzi sînt etilendiamina (ligand de tip chelatic, bidentat), acidul etilendiaminotetraacetic (ligand hexadentat de tip chelatic).

În anumite condiții sterice liganzii, care posedă mai mulți atomi cu perechi libere de electroni, pot forma mai multe legături cu generatorul de complex. Ca urmare se formează sisteme ciclice, în centrul cărora se află ionul central. Aceste combinații complexe se numesc *chelați*. Complecșii de tipul chelaților se deosebesc prin marea lor stabilitate, mai ales cînd se formează cicluri din cinci sau șase atomi [2]. La moment se studiază combinații coordinative cu molecule organice destul de complicate, care conțin cîteva grupe funcționale și servesc drept donori de electroni. La acest tip de substanțe se referă și *complexonii* – acizii aminopolicarboxilici și derivații lor, care formează combinații complexe cu numeroși cationi în raport metal:ligand (1:1). Unul din ei este acidul etilendiaminotetraacetic – EDTA [3]. La interacțiunea ionilor metalelor cu complexonii se obțin compuși complecși stabili, în urma formării între metal și ligand a mai multor cicluri. Acidul EDTA fiind hexadentat și utilizînd toți atomii donori de electroni (2 atomi de azot și 4 atomi de oxigen ai grupelor carboxilice) (fig.1, a) poate forma 5 cicluri cu ionul central (figura 1 c, d) [4].

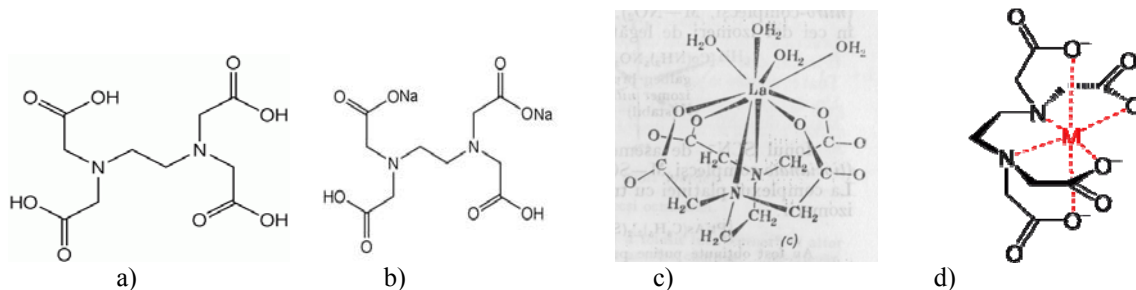


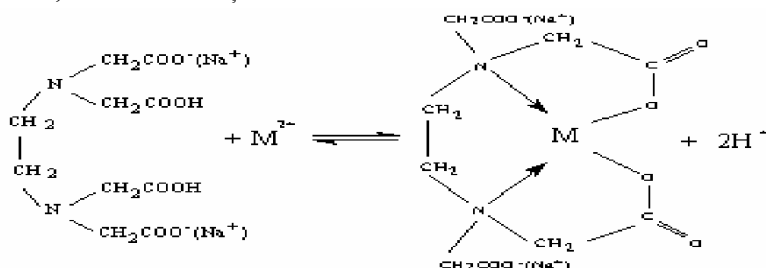
Fig.1. Structuri ale compușilor: a) acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA); b) sarea disodică ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$); c) complexul $\text{LaEDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; d) metal – EDTA chelat

Acidul etilendiaminotetraacetic este o substanță albă cristalină, puțin solubilă în apă, insolubil în majoritatea solvenților organici, dar solubilă în soluții de baze alcaline, cu cationii cărora formează săruri ușor solubile. Sarea disodică a acidului EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), (fig.1, b) este mai solubilă în apă, decât însăși acidul, de aceea este mai des utilizată la prepararea soluțiilor necesare.

2. Aspecte complexonometrice

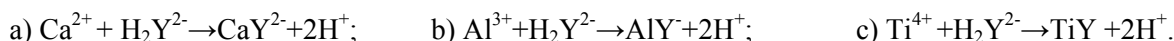
Sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (cunoscut sub numele de Complexon III) este un reagent folosit în chimia analitică pentru titrări complexonometrice [5]. Aceasta formează cu cationii bivalenți

($Me^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ etc.), metalele de tip d-, complecși interni foarte stabili, dar solubili datorită grupărilor ionizate, conform ecuației:



Esența metodei complexonometrică constă în faptul, că în timpul adăugării titrantului la soluția de dozat, se formează un complex, stoechiometric solubil și nedisociat. Complexonii – în mare parte substanțe organice, participă în rol de liganzi polidentati și formează cu substanțe determinate complecși chelatici.

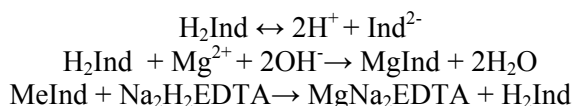
Titrarea complexonometrică se folosește pentru determinarea conținutului de cationi de metal. Prin metode indirecte pot fi stabiliți de asemenea și anionii. EDTA formează cu cationii metalelor complecși foarte stabili. Constanta de stabilitate e atât de mare, încât ionii metalelor nu se identifică în soluțiile complecșilor cu EDTA prin reacțiile analitice obișnuite. Reacțiile cu EDTA decurg strict stoechiometric, ceea ce permite utilizarea pe larg a acestei metode pentru identificarea diferitor metale. Notînd sarea de sodiu a EDTA drept Na_2H_2Y , atunci reacțiile cu ionii metalelor ar fi următoarele:



Din ecuațiile propuse se observă că 1mol de EDTA leagă 1 mol al ionilor de metal, indiferent de gradul lor de oxidare.

Proprietatea calciului și a magneziului de a da complecși de acest fel este folosită pentru îndepărtarea acestor ioni din apele dure. În complecșii chelatici $Me(Na_2EDTA)$, EDTA joacă rol de ligand. Electronii pe care liganzii îi pot folosi spre a se lega de atomul metalic sînt fie electroni neparticipanți (precum la atomul de azot, aflați într-un orbital p), fie electroni implicați în legături π (precum electronii atomilor de oxigen) din EDTA.

Soluția de EDTA în metoda complexonometrică se ia și drept soluție titrant de aceea concentrația ei trebuie să fie absolut exactă. Concentrația soluției standard de acid sau sarea lui se stabilește de obicei după soluțiile standarde ale sărurilor de $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $MgSO_4$. Pentru determinarea punctului de echivalență în titrarea complexonometrică se utilizează indicatori metalici speciali - complexoni, care formează cu ionul determinat complecși, mai puțin stabili, decît complecșii cu EDTA. Exemple de astfel de indicatori: xylenele oranj (trecearea culorii din roșu în galben), eriocrom negru T (culoarea din albastru în oranj), PAN, etc. Titrarea se face utilizînd ca indicator "negru eriocrom T", care are proprietatea de a forma complecși cu cationii bivalenți, dar mai puțin stabili decît complexonul III. Adăugînd indicator în apa de analizat se formează complecși de culoare vin roșu. În urma titrării cu complexon III, cationii bivalenți reacționează cu complexonul III pînă la epuizare, fiind eliberat eriocromul T. La punctul de echivalență culoarea se schimbă din vin roșu în albastru (culoarea eriocromului T liber în mediu bazic).



3. Aplicarea EDTA în complexonometrie.

3.1. Determinarea durității totale a apei

Duritatea totală reprezintă conținutul total în ioni de calciu și de magneziu corespunzător conținutului de săruri de calciu și magneziu din apă sau abur. În dependență de de comportarea la fierbere a sărurilor de calciu și magneziu, care compun duritatea totală, se deosebesc: *duritate temporară (carbonată)* și *duritate permanentă (necarbonată)*.

Duritatea totală (D_T) se determină prin titrarea cationilor cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic-EDTA).

Modul de lucru: Într-un pahar Erlenmayer introducem cu ajutorul cilindrului 50-100ml de apă din robinet, adăugăm 5ml soluție tampon (amestec de amoniac și clorură de amoniu), care menține valoarea

indicelui de hidrogen (pH) aproape de 10, apoi 4-7 picături de indicator cromogen negru. Agităm soluția capătă și titrăm cu soluție de 0,1n de trilon B (EDTA) pînă la trecerea culorii din violet în albastru. Sfîrșitul titrării se observă, dacă alături este o probă titrată pentru comparație. Surplusul titrantului nu schimbă culoarea soluției. Repetăm cu noi probe de apă de 2-3 ori. Diferența în volumele de trilon B cheltuit între două determinări nu trebuie să fie mai mare de 0,1ml [6].

Calculăm duritatea totală a probei de apă analizată (în **mechiv/l**) conform formulei (1):

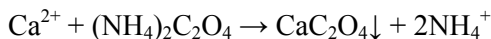
$$Dt = \frac{V_t \cdot N_t}{V_a} * 1000 \text{ mechiv/l} \quad (1)$$

unde: V_t – volumul mediu de trilon B cheltuit;
 N_t – concentrația molară a echivalentului soluției de trilon B;
 V_a – volumul de apă luat pentru titrare în ml.

3.2. Determinarea calitativă a unor ioni în apă

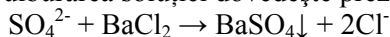
Verificarea prezenței ionilor de calciu în apă

Într-o eprubetă se toarnă 3-4 ml apă din robinet, se adăugă câteva picături de soluție hidroxid de amoniu și 2 ml soluție de oxalat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Amestecul se încălzește pînă la fierbere. Experiența se repetă cu apă distilată/de ploaie/din fîntînă/fiartă/îmbuteliată/filtrată. Apariția tulburării (în cantitate mai mare sau mai mică, vizual), în urma formării cristalelor de CaC_2O_4 , dovedește prezența sărurilor de calciu în apă:



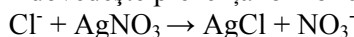
Verificarea prezenței ionilor de sulfat în apă

În eprubetă se iau 5 ml apă din robinet, se adăugă cîteva picături de acid clorhidric apoi soluție clorură de bariu. Similar se determină ionii de sulfat și în apă distilată/de ploaie/din fîntînă/fiartă/îmbuteliată/filtrată. Tulburarea soluției dovedește prezența în apă a ionilor de sulfat:



Verificarea prezenței ionilor de clor în apă

În eprubetă se iau 5 ml apă din robinet la care mai întîi se adăugă cîteva picături de acid azotic apoi soluție azotat de argint. Similar se determină și în apă distilată/de ploaie/din fîntînă/fiartă/îmbuteliată/filtrată. Apariția sedimentului sau turburelii dovedește prezența ionilor de clor în apă [7].



Rezultatele observate și determinate sunt introduse în tabelul 1.

4. Rezultate și discuții

Combi-națiile complexe în baza compoziției chimice, structurii, proprietăților, stabilității și caracterului deosebit posedă o aplicare foarte variată. Majoritatea complexilor ce conțin liganți bi- sau polidentati posedă o stabilitate deosebită prin faptul că formează compuși ciclici. La compecșii cu acidul etilendiamintetraacetic stabilizarea se datorește unui efect entropic care împune atomii donori să formeze legături cu ionul central odată ce măcar unul din ei a donat electroni acceptorului. Astfel acidul EDTA coordinează cu multe metale, inclusiv și cu metale de tip s, fiind aplicat în analiza complexometrică.

În baza datelor obținute experimental se observă o prezență mare a ionilor de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , cea ce confirmă faptul că apele din fîntînă sunt ape de sol în care sunt dizolvate săruri minerale. Prezența unei cantități mai mare de ioni de calciu imprimă apei și o duritate mai mare, relativ foarte mare. Apele „pură”, filtrată prin filtre speciale, care rețin ionii solubili conțin mult mai redus cantitatea acestora și apa este mult mai moale. Apa de robinet posedă duritate puțin înaltă (la moment) în comparație cu valorile standarde. Prin distilare, se poate conchide, că duritatea scade semnificativ.

5. Concluzii

În baza datelor teoretice și experimentale obținute (analizei durității diferitor tipuri de apă: din fîntînă, din robinet, distilată, de ploaie, filtrată) se pot trage următoarele concluzii:

- Cea mai mare duritate o are apa din fîntîna de la Edineț, urmată de apa din fîntîna de la Chișinău și apa din robinet. Cele mai mici valori ale durității le prezintă apa distilată, cea filtrată și apa îmbuteliată de marcă „Apă Pură”;
- Cercetînd prezența ionilor de SO_4^{2-} , Cl^- și Ca^{2+} în aceleași probe de apă, am observat că apa din fîntîna de la Edineț și Chișinău au fost puternic tulburate, în comparație cu restul probelor de apă, ceea ce confirmă prezența ionilor identificați într-o cantitate mai mare;

- Apa care practic a rămas neschimbată (cu efect de chelatare aproape de 0) a fost cea filtrată (prin filtre speciale) și cea distilată.

Rezultate experimentale de analiză a diverselor tipuri de ape

Tabelul 1

Tipul de apă	Identificarea ionilor			Volumul H ₂ O (ml)	Volumul trilon B (ml)		Duritatea (mecvhi/l)	C _n Trilon B (n)
	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		Repetat	Mediu		
Apă din fântână (Edineț)	Tulbur intens	Tulbur intens	Tulbur intens	50	13.3 13.4 13.3	13.33	26.66	0.1
Apă din fântână (Chișinău)	Tulbur intens	Tulbur intens	Tulbur intens	50	9.1 9 9	9.03	18	0.1
Apă din robinet	++++	++++	++++	50	3.9 4 4	3.96	7.92	0.1
Apă din robinet (fiartă)	+++	+++	+++	50	3.6 3.6 3.6	3.6	7.2	0.1
Apă de ploaie Octombrie 2011	+++	++	+	50	1.4 1.4 1.5	1.43	2.86	0.1
„Apă Pură”	+	++	+++	50	1.2 1.2 1.1	1.16	2.32	0.1
Apă filtrată	+	+	+	50	0.4 0.3 0.4	0.36	0.8	0.1
Apă distilată	++	+	++	50	Nu are efecte	0	0	0.1

Bibliografie:

1. Morgan G., Drew H. J chem. Soc. (London) 117,1456-1465 (1920)
2. Ț.Conunov, M.Popov, I.Fusu, *Curs de chimie*, Chișinău, Lumina, 1994, p.139-161
3. Ф.Умланд, Ф.Янсен, и др. *Комплексные соединения в аналитической химии*, Изд-во «Мир», М. 1995, 530 стр.
4. C. D. Nenișescu. *Chimie generală*. Editura didactică și pedagogică, București, 1985, pag. 1101-1107
5. L.Cernega, G.Șinic, *Chimia Analitică*, Chișinău, U.T.M., 2006, pag. 120 – 130.
6. V.Guțanu, R.Taran, *Chimia și tratarea apei*, Chișinău, U.T.M., 2000, 35 p.
7. A.Verejan, Sv.Haritonov, D.Munteanu, R.Druță. *Chimia. Îndrumar de laborator*, Chișinău, U.T.M., 2010, pag. 8 - 11.