



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Лабораторный практикум**

**Лабораторная работа**  
**Метод комплексометрического титрования**



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



## Лабораторная работа Метод комплексонометрического титрования

Метод комплексообразования основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Эта группа методов объединяется под общим названием комплексонометрия. Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества - комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения. Комплексонометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, агрохимического и зоотехнического анализа объектов. Она применима для определения содержания многих элементов в живых организмах (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии позволяет судить о степени экологической опасности, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); используется для санитарно-гигиенической оценки воды (комплексонометрическое определение жесткости воды). Некоторые комплексоны применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада

**Комплексоны** – это вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

*Комплексон I* – (нитрилтриуксусная кислота – НТА)

*Комплексон II* – (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУК)

*Комплексон III* – (динатриевая соль ЭДТУК, ЭДТА, торговое название – трилон Б)

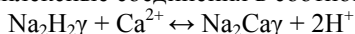
Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. В связи с этим комплексонометрическое титрование используется для количественного определения различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы.

Анализ структуры ЭДТА показывает его способность к образованию в общей сложности шести связей с катионом металла. Четыре из них - ионные, образуются при замещении двух ионов натрия и двух ионов водорода у карбоксильных групп катионом определяемого металла. Кроме того, молекула



ЭДТА содержит два атома азота, имеющих по неподеленной паре электронов, и поэтому обладает потенциальной возможностью образовывать еще две связи по донорно-акцепторному механизму с этим же катионом. Молекулу ЭДТА можно рассматривать как гексадентатный лиганд. Комплексон III получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами.

Таким образом, основным рабочим раствором комплексонометрии является  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3 % влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно приготовить по точной навеске (с учетом 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Однако обычно его концентрацию устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте или по раствору соли магния, приготовленному из фиксаля. Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01-0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л. С катионами двухвалентных металлов ( $\text{Me}^{2+}$ : например  $\text{Ca}^{2+}$ ) комплексон III образует комплексные соединения в соотношении **1:1**:



В комплексонометрии конечная точка титрования (точка эквивалентности) определяется при помощи специальных индикаторов - комплексообразователей. Это органические вещества (красители), дающие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  дают с этими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета, но эти комплексы, как правило, значительно менее прочны, чем комплексы этих же ионов с комплексом III. Поэтому при титровании катионы металла переходят от металл-индикатора к комплексону III, связываются им, а в раствор выделяется свободный индикатор синего цвета. Таким образом, в точке эквивалентности (конец титрования) красная окраска титруемого раствора переходит в синюю.

У индикатора хромогена черного ET-00 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ ) анион в щелочной среде имеет синюю окраску, но с двухвалентными катионами металлов ( $\text{Me}^{2+}$ ) дает комплексные соединения винно-красного цвета:  $\text{Me}^{2+} + \text{HInd}^{2-} = \text{MeInd}^+ + \text{H}^+$

синий                      винно-красный

Однако при титровании комплексом III образовавшиеся комплексы разрушаются, потому что катионы металла  $\text{Me}^{2+}$  с комплексом III образуют более прочные комплексные соединения. Анионы же индикатора хромогена черного переходят в раствор, окрашивая его в синий цвет:



Винно-красная окраска раствора особенно четко переходит в синюю в интервале рН=8-10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь (NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl), которая нейтрализует выделяющийся водород. Спиртовой раствор индикатора хромогена черного не очень устойчив, поэтому вместо него пользуются сухой смесью: 1 г хромогена черного смешивают со 100г (или 200г) индифферентного наполнителя (х.чNaCl). Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке.

У индикатора мурексида (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) анион взаимодействует с катионами Me<sup>2+</sup> в сильнощелочной среде (рН=12 и больше) по следующей схеме: Me<sup>2+</sup> + Ind<sup>-</sup> = MeInd<sup>+</sup>

сине-фиолетовый
красный

Однако комплексы металлов (Me<sup>2+</sup>) с мурексидом также менее прочные, чем комплексы металлов с комплексоном III. При титровании катионы Me<sup>2+</sup> связываются комплексоном III, а освобождающиеся при этом анионы индикатора окрашивают раствор в сине-фиолетовый цвет:



Спиртовые растворы мурексида также не совсем устойчивы, поэтому можно пользоваться твердой, перетертой в ступке смесью индикатора мурексида с хлоридом натрия (х. ч.) в соотношении 1: 100.

В комплексометрии используют несколько методов титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя и алкалиметрического титрования.

### 1. Стандартизация титранта (трилона Б) по раствору первичного стандарта

**Ход выполнения работы.** Бюретку наполнить раствором трилона Б, точную концентрацию которого следует установить. В колбу для титрования внести 10,00 мл стандартного раствора MgSO<sub>4</sub> с<sub>экр</sub> = 0,1 моль/л (из фиксаля), 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр) и 3 капли раствора индикатора – эриохрома черного Т или 20-30 мг хромогена черного. Содержимое колбы титровать раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Повторять титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитать концентрацию раствора трилона Б, как обычно при прямом титровании.

$$C_{\text{экр1}} \cdot V_1 = C_{\text{экр2}} \cdot V_2, C_{\text{экр(ЭДТА)}} = 0,1 \cdot 10 / V_{\text{сп}}$$

### 2. Определение общей жесткости воды

**Жесткость воды** – это совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.



*Общая жесткость воды* – это суммарное число ммоль эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Общая жесткость складывается из гидрокарбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая – наличием водорастворимых сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и гидрофосфатов этих металлов. Суть устранения жесткости воды заключается в связывании ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  за счет перевода их в нерастворимые соединения. При длительном кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, в ней появляется осадок за счет протекания реакций:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$ . Таким образом, гидрокарбонатная жесткость легко устраняется кипячением воды, и поэтому ее называют *временной жесткостью*.

*Постоянную жесткость* устранить кипячением не удастся. В этом случае для удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в воду добавляют соответствующие реагенты, например гашеную известь, карбонат или фосфат натрия. При этом будут протекать реакции:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ . В настоящее время для устранения жесткости воды широко применяют ионообменные смолы - иониты, с помощью которых можно осуществить полное обессоливание воды. Катионы металлов связываются с помощью катионов, а анионы задерживаются анионитами. Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль/л), средней жесткости (2-10 ммоль/л) и жесткую (более 10 ммоль/л). В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи. Она не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот. Жесткую воду нельзя использовать в качестве питьевой, так как ее употребление может привести к нарушению осмотического давления жидких сред организма. Верхний предел жесткости воды в системах водоснабжения составляет 7 ммоль/л (в исключительных случаях - до 10 ммоль/л). Определение жесткости воды необходимо для санитарно-экологического контроля за состоянием питьевой воды.

В практике технического и агрохимического анализа комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую выражают в ммоль-эквивалентах на 1 л воды. Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до  $\text{pH} \approx 10$ . Индикатором служит обычно хромоген черный специальный, образующий с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  растворимые комплексы винно-красного цвета. В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.



**Ход определения.** В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прилить 5 мл аммонийной буферной смеси, на конце шпателя внести в раствор 20-30 мг сухой смеси индикатора хромогена черного с хлоридом натрия. При этом раствор окрасится в винно-красный цвет. Бюретку заполнить стандартным раствором комплексона III (ЭДТА) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л и оттитровать воду до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона прибавлять по одной капле и добиться, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение. Общую жесткость воды (в ммоль-эквивалентах (**мэкв**)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на 1 л) вычислить по уравнению **Жобщ** =  $\text{Сэkv} \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / 100 = 0,5 \cdot V_{(\text{ЭДТА})}$

### **3. Определение временной жесткости воды**

**Ход определения.** В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прибавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до перехода окраски индикатора в бледно-розовую. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение. Вычисляют карбонатную жесткость воды по уравнению:

$$\text{Жкарб} = \text{Сэkv}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / 100 = V(\text{HCl})$$

Зная показатели общей жесткости и временной, можно рассчитать постоянную жесткость воды: **Жпост** = **Жобщ** – **Ж карб**.

В заключении сделать вывод о качестве анализируемых образцов воды.



## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смарицын. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

### Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

### Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители

**Поддубная** Ольга Владимировна

**Ковалева** Ирина Владимировна