

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ
Лабораторный практикум
Лабораторная работа
Комплексонометрия

Лабораторная работа Комплексометрия

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 аминокислотных кислот. Примерами таких соединений являются:

Комплексон I – (нитрилотриуксусная кислота – НТА)

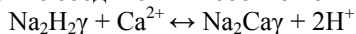
Комплексон II – (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУК)

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/дм³), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы.

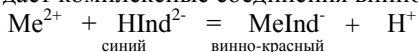
Анализ структуры ЭДТА показывает его способность к образованию в общей сложности шести связей с катионом металла. Четыре из них - ионные, образуются при замещении двух ионов натрия и двух ионов водорода у карбоксильных групп катионом определяемого металла. Кроме того, молекула ЭДТА содержит два атома 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 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , 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 % H_2O). 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 (Me^{2+} : например Ca^{2+}) комплексон III образует комплексные соединения в соотношении **1:1**:

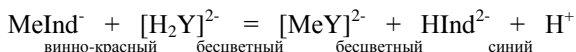


В комплексонометрии конечная точка титрования (точка эквивалентности) определяется при помощи специальных индикаторов - комплексообразователей. Это органические вещества (красители), дающие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Например, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} дают с этими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета, но эти комплексы, как правило, значительно менее прочны, чем комплексы этих же ионов с комплексоном 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 (C₂₀H₁₈O₇N₃S) анион в щелочной среде имеет синюю окраску, но с двухвалентными катионами металлов (Me²⁺) дает комплексные соединения винно-красного цвета:



Однако при титровании комплексоном III образовавшиеся комплексы разрушаются, потому что катионы металла Me²⁺ с комплексоном 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 pH=8-10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь (NH₄OH+NH₄Cl), 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.ч.NaCl). Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке.

У индикатора мурексида (C₈H₆N₆O₆) анион взаимодействует с катионами Me²⁺ в сильнощелочной среде (pH=12 и больше) по следующей схеме: Me²⁺ + Ind⁻ = MeInd⁺

сине-фиолетовый
красный

Однако комплексы металлов (Me²⁺) с мурексидом также менее прочные, чем комплексы металлов с комплексоном III. При титровании катионы Me²⁺ 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 комплексонометрии 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 $MgSO_4$ $c_{эқв} = 0,1$ моль/л (из фиксанала), 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.

$$C_{эқв1} \cdot V_1 = C_{эқв2} \cdot V_2, C_{эқв(ЭДТА)} = 0,1 \cdot 10 / V_{ср}$$

2. Определение общей жесткости воды

Жесткость воды – это совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . *Общая жесткость воды* – это суммарное число ммоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и 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 Ca^{2+} и 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: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$, $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CO_2 \uparrow$. 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 Ca^{2+} и Mg^{2+} в воду добавляют соответствующие реагенты, например гашеную известь, карбонат или фосфат натрия. При этом будут протекать реакции: $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$; $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$. 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 (бо-

лее 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 Ca^{2+} и 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**) Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 л) вычислить по уравнению **Жобщ** = $S_{\text{экв}} \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot 1000 / 100 = 0,5 \cdot V_{(\text{ЭДТА})}$

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:

$$Ж_{карб} = C_{экв}(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000/V(H_2O) = 0,1 \cdot V(HCl) \cdot 1000/100 = V(HCl)$$

Зная показатели общей жесткости и временной, можно рассчитать постоянную жесткость воды: $Ж_{пост} = Ж_{общ} - Ж_{карб}$.

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. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. 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.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. –Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. 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.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
- 8.Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
- 9.Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна