

EDTA絡合滴定的理论基础

鐵道部江岸車輛厂中心試驗室
湖北省理化檢驗协作大組 編

湖北省机械工程学会
武汉市科学技术协会

一九六五年一月

前 言

利用络合反应进行的容量分析——络合滴定在分析化学重庆召开的 对络合年的历史了，但较长时期仅停留在少数简单的化合物的离子与一些金属离子的反应中具有实践的意义，近几年来随着生产的需要，在络合滴定的研究和应用方面，有了较迅速的发展。一九六二年，一九六三年在郑州，重庆召开的中西南区第三次，第四次理化检验专业会议上，出席会议的理化技术工作者，对络合滴定的应用，研究发展进行了较深入的讨论，从生产研究的实效一致认为络合滴定是容量分析法的一个新的分支，是当前工厂试验化学分析的发展一个方向，从而广大的化学分析工作者也甚为重视这一新技术。

为了使络合滴定这一新技术在生产实践，科学研究中迅速的推广和应用，检阅其应用和研究的成果，一九六三年四月中西南地区在武汉又召开了一次专业学术讨论交流会，从会议上交流的大量学术论文，总结报告等资料来看，都说明络合滴定技术在中西南地区工业生产中已经得到了广泛的应用。同时也反映了络合滴定这一新的分析方法在服务於提高产品质量，工业支援农业等方面发挥了良好的作用。

通过上述活动，对我省化学分析工作者学习，应用和研究络合滴定技术起到了很大的启发和推动作用。在中西南理化检验协作中心组和兄弟省市的大力支持和帮助下，从一九六三年以来我省先后举办了不同形式的训练班，专题报告，学术讲座等活动，有力的推动了络合滴定在工厂的应用。但是在实际工作中许多理化分析技术人员深感对于络合滴定基础理论的掌握不够，从现有的有关络合滴定的著译本来看，对于络合滴定基础理论的阐述也不够系统，为了帮助工厂企业，研究单位广大化学分析工作者学习，应用研究络合滴定的技术，我们在中西南几次理化检验专业会议和学术交流的基础上，参攷国内外有关的资料，由铁道部江岸车辆工厂蔡守生，唐子银两位同志负责执笔整理编写了这本讲义——EDTA 络合滴定的理论基础。

本讲义初稿完成后，武汉汽车配件厂，华中工学院，武汉大学等有关部门的同志惠予审阅，提出了许多宝贵的修正意见。在编写整理过程中，省市各有关领导同志以及各地区协作分組和各有关工厂试验室的同志始终给以鼓励和帮助特别是江岸车辆厂的领导对这一讲义的编写给了很大支持，在此特向上述单位与同志致衷心的谢意。

EDTA 络合滴定的理论基础讲义经过编者的辛勤劳动和各有关单位大帮助，反复的进行了修改今天终于和读者见面了，但由于整理编写水平有限，讲义内容和编排定有谬误之处，因而殷切地期望读者和专家们批评指正。

目 录

第一章 概论

1-1. 络合物的定义	1
1-2. 络合物的组成及各部分命名	2
1-3. 络合平衡	5
1-4. 无机络合剂	7
1-5. 螯合剂及螯合效应	8
1-6. 氨羧络合剂及络合滴定法	10

第二章 乙二胺四乙酸及其二钠盐

2-1. EDTA及其二钠盐的结构和性质	13
2-2. EDTA与金属离子的络合反应	17
2-3. EDTA在分析化学中的应用	20

第三章 EDTA—金属络合平衡的影响因素

3-1. pH的影响	22
一、酸效应：雅齐米尔斯基公式，酸效应系数，林邦曲线。	22
二、水解效应：	33
三、混合络合物的生成，酸式络合物 MHY 的生成， 羟茂络合物 $M(OH)Y$ 的生长	37

3-2 络合效应	42
3-3 络合滴定的条件	49

第四章 滴定方式

4-1. 直接滴定	50
4-2. 返滴定	51
4-3. 同时滴定和置换(取代)滴定	52

4-4. 间接滴定	53
4-5. 其他滴定方式	54
第五章 滴定曲线	
5-1. 直接滴定和返滴定时的滴定曲线	56
5-2. 同时滴定和取代滴定的滴定曲线	67
5-3. 影响络合滴定曲线的因素	68
第六章 金属指示剂	
6-1. 用金属指示剂确定终点的理论基础	71
6-2. 邻、邻'—二羟偶氮类	82
6-3. 邻、邻'—二取代偶氮染料类	86
6-4. 酞类指示剂	88
6-5. 磺酞类指示剂	91
6-6. 其它染料类	95
6-7. 氧化还原指示剂	100
6-8. 无机指示剂	102
第七章 溶液酸度的调节及缓冲溶液	
7-1. 酸度的调节	103
7-2. 缓冲溶液	105
7-3. 对缓冲剂的要求	106
第八章 混合液中金属离子的选择滴定	
8-1. 概述	117
8-2. 控制酸度进行选择滴定	118
8-3. 络合掩蔽效应	124
8-4. 掩蔽剂——氰化钾、氰化物、三乙醇胺、邻二氮菲、2,3—二巯基丙醇、2,3—二巯基丙烷磺酸钠、巯代甘醇酸、半胱氨酸、胍脲、氨基酸脲、酒石酸、草酸、柠檬酸、铁试剂	

试剂、铜铁试剂、 α -亚硝基-
 β -萘酚、硫代硫酸钠、抗坏血酸及其它还原掩蔽剂。 · 126 ·

总表：金属离子——EDTA络合滴定法摘要 ~~~~~ 147

参考文献 ~~~~~ 189

第一章 概 论

要了解并掌握络合滴定方法，首先对络合物的一般知识，如络合物的定义、组成、命名、络合平衡及其平衡常数的意义等问题应有深入地了解；除此以外，对络合滴定法的涵义，络合剂的性质亦应有所了解，为此目的，本章将对上述问题一一加以叙述。

1-1. 络合物的定义

在化学领域里经常用到“络合物”这一术语，但是要对络合物给出一个确切完善的定义却是相当困难的，前人虽作过不少努力，但均非完善无缺。A. A. 格林貝克 (Трунбегер) 曾给“络合物”下过近似定义：“络合物乃是一类确定的分子化合物，在它的组分的加合作用中生成了荷正电的或荷负电的复杂离子，这些离子既能存在于晶体中，也能存在于溶液中。在部分的情况下，这种复杂的离子的电荷可能是零。”下面我们将对这一定义稍加说明。

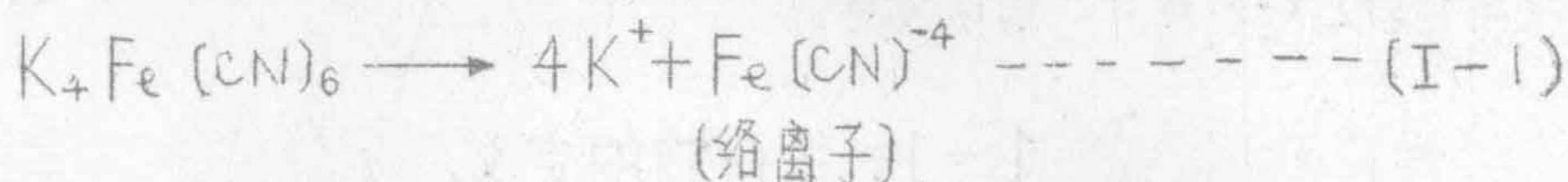
化学工作者们共知，无机化合物一般可分为“原子化合物”和“分子化合物”，前者亦是电性中和并能独立存在，而且符合原子价理论的“简单化合物”。而分子化合物则包括复盐（如光卤石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ）和络合物（如亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ ）。

复盐（如光卤石）在稀溶液中全部离解成它们的组分离子 K^+ 、 Mg^{++} 和 Cl^- ，这一离解情况，和它的组分盐 KCl 与 $MgCl_2$ 分别溶解后所得的离子并无差别。

而络合物如亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ 。表面上看来好像是 KCN 和 $Fe(CN)_2$ 的化合物（实际上 $Fe(CN)_2$ 并不存在， $K_4Fe(CN)_6$ 亦不是从 KCN 和 $Fe(CN)_2$ 加合而成的），但在溶液中存在的并不是 K^+ 、 Fe^{++} 和 CN^- 离子，而是 K^+ 和 $Fe(CN)_6^{--4}$ 离子。也就是说一个简单的 Fe^{++} 离子和六个简单的 CN^-

离子结合在一起而成一个带阴电荷的复杂离子—— $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 称为“络离子”。这个络合阴离子在溶液中很少进行离解，因此，溶液中几乎没有 Fe^{++} 和 CN^- 离子的存在，用一般的显色剂如 $\alpha - \alpha'$ — 联吡啶二氮菲等也无法检出 Fe^{++} 离子。由此可见，络合物形成后其原组成离子的性质已近消失。

上述事实说明， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在溶液中的离解情况可用下列反应表示：

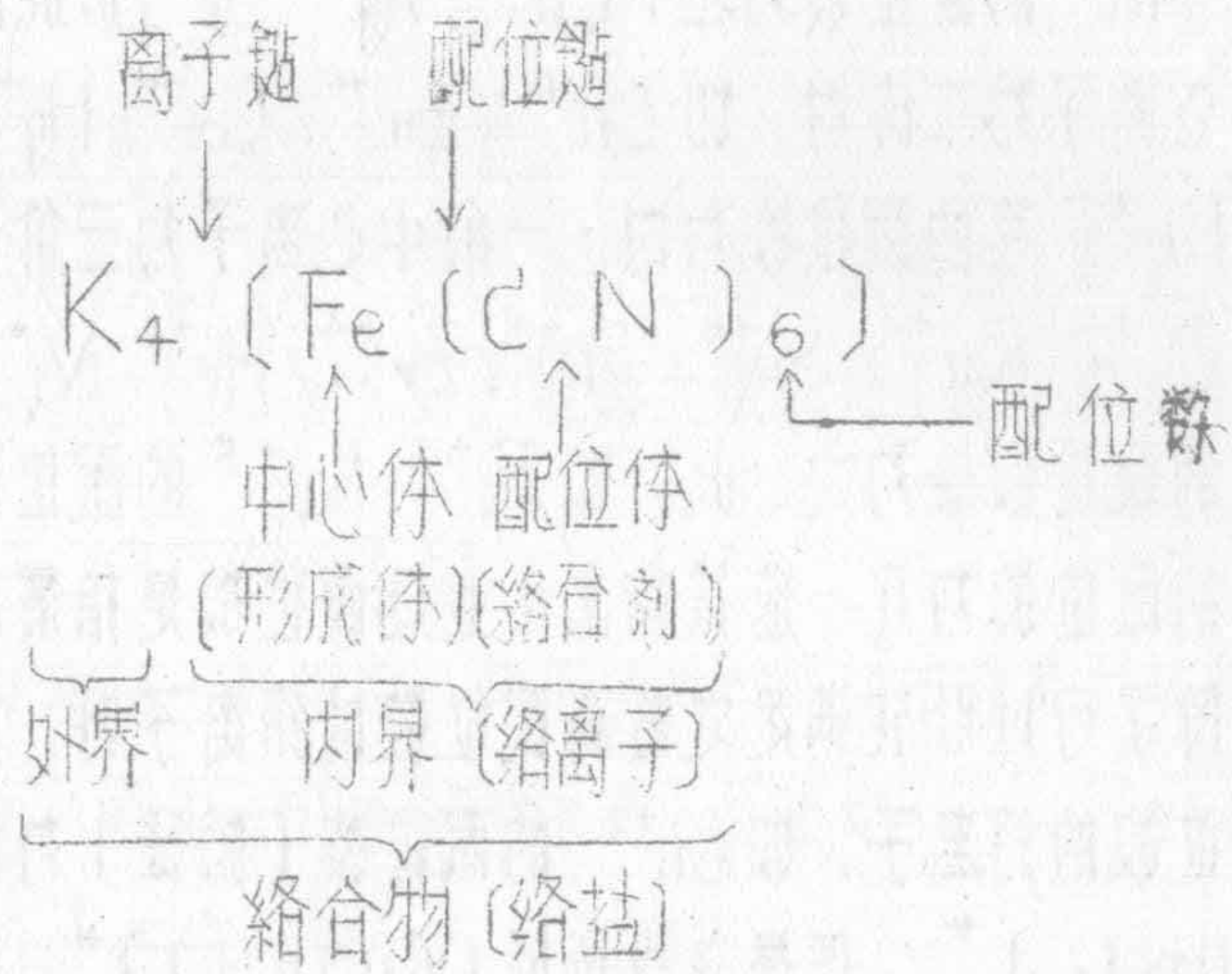


由络离子组成的盐称为“络盐”如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 称为“络离子”， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 即称为“络盐”。

综上所述，对于“络合物”这一概念，只能给出近似的定义，欲要在“络合物”和简单的“化合物”之间划出一条清楚的界限是不可能的，亦是不必要的。——即使同一“化合物”在不同的条件下（热力学条件），有时是简单的“化合物”，有时就呈现了络合状态，例如，水在蒸汽状态是 H_2O ，而在液态时就缔合而成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ，显然后者用原子价理论就不能适应了。虽然现在还有人从结构上来区别简单“化合物”和“络合物”，但亦只能作为上述定义的补充而已。

1—2 络合物的组成及各部分命名

一、络合物的组成及各部分的命名：由一个简单的离子（称为中心体）和几个中性分子或能在溶液中独立存在的离子（称配位体）结合而成的复杂离子叫做络离子。中心体和配位体依靠配位键（介于离子键与共价键之间，并兼具这两种键的性质）结合组成络盐的“内界”，如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ；与内界络离子电荷中和的反号离子称“外界”，如 K^+ 离子，内界与外界依靠离子键结合组成“络盐”。其各部分命名如下：



中心体一般为金属离子，但各金属元素形成络合物的倾向各不相同，以周期表中副族，第Ⅷ族元素（如Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等）形成络合物的倾向最强，碱金属（K、Na等）及碱土金属（Ca、Mg等）最弱。配位体一般为阴离子（如 CN^- 、 CNS^- 等）。中心体和配位体的结合是依靠配位体中的某一元素提供未用电子对形成配位键，此提供未用电子对元素称为“配位元素”，如N、O、S等均是很好的配位元素。所以许多配位体都是含有N、O、S的化合物。例如 NH_3 、 NH_2R 、 NHR_2 、 NR_3 、 NH_2OH 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ （吡啶）都是通过“N”提供共用电子对的配位体， H_2O 、 ROH 、 R_2O 、 RCHO 、 R_2HO 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^-$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 等都是通过“O”提供共用电子对的配位体。S、 RSH （硫醇）、 R_2S （硫醚）、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ （硫脲）都是通过“S”提供共用电子的配位体。此外卤素离子亦是很好的配位体。由于配位体具有络合能力能与金属离子结合成络离子或络盐，所以又称它为“络合剂”。在形成络离子时一个中心离子所络合的配位体的个数称为“配位数”如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中 Fe^{2+} 的配位数为6。配位数的多少主要决定于中心离子和配位体的性质。一般中心离子为一价时如

Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 的配位数为二， Cu^+ 、 Ag^+ 亦可形成配位数为三的络离子：一般中心离子为二价时，如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+} 等的配位数为四；一般中心离子为三价或四价时如 Pt^{4+} 、 Pa^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 V^{4+} 及 Fe^{+3} 、 Al^{+3} 、 Co^{+3} 、 Cr^{+3} 的配位数皆为六，此外如 Fe^{+2} 、 Sb^{+5} 的配位数亦可为六， U^{+3} 、 Mo^{+4} 的配位数为八。应该指出：上述配位数是指最高的配位数，对某金属而言，除了可以形成满足它最高配位数的络离子外，亦可形成配位数少于此最高配位数的络离子，如 Cu^{+2} 的配位数（特征）为四，它和 NH_3 形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ，但是亦可形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{+2}$ ，或 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$ 。至于主要生成的是那一级络离子，这与配位体的浓度及温度等物理条件有关。

从以上对络合物的结构和性质的简要讨论可以很清楚地看出：由于络离子是由中心离子和配位体借配位键结合，而配位键的性质又是介于离子键和共价键之间的，所以络合物在水溶液中属于离子键的部分虽完全离解，但属于配位键的部分就只有微弱的离解。络离子所以具有一定的稳定性也就不难理解了。

二、络合物的命名：无机络合物的命名方法较为简单；但有机络合物的命名则比较复杂，而且目前尚无统一规律。现将无机络合物的命名原则介绍如下：

1、一般把配位体的名和数放在前面，有不同配位体存在时，以酸根离子的配位体放在前面，中性分子的配位体放在后面，然后用“络”字和形成体的元素名联在一起，在形成体元素后面加一括弧用罗马数字注出的价数来如： $[\text{FeCl}_6]^{-3}$ ：称为六氯络铁（Ⅲ）离子。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$ ：称为二氯四氨络钴（Ⅲ）离子。

2、配位体中有两种中性分子时，一般以原子数比较多的分子放在前面，比较普通的分子放在后面，如：

$\{CoEn(NH_3)_2 \cdot H_2O \cdot NO_2\}$ ：称为硝基乙二胺二氨一水络钴(Ⅲ)离子。

3. 络盐的命名法则类似普通盐。

如： $\{Co(NH_3)_4Cl_2\}Cl$ ：称为氯化二氯四氨络钴(Ⅲ)盐。

$\{Co(NH_3)_6\}_2(SO_4)_3$ ：称为硫酸六氨络钴(Ⅲ)盐。

1—3 络合平衡

络离子在水溶液中虽十分稳定，但仍然有微弱的离解成为其组分离子的倾向，如 $Ag(NH_3)_2^+$ 络离子在水溶液中按下式离解：

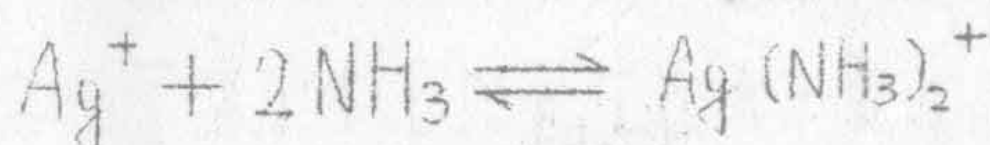


当离解反应达到平衡（络离子离解的速度等于形成的速度）时其平衡常数可用下式表示：

$$K_{\text{不稳}} = \frac{\{Ag^+\}\{NH_3\}^2}{\{Ag(NH_3)_2^+\}} = 6.8 \times 10^{-8} \quad (1-2)$$

这种含有络离子的平衡就叫做络合平衡，其平衡常数 $K_{\text{不稳}}$ 称为络离子的离解平衡常数，或称不稳定常数，以 $K_{\text{不稳}}$ 表示。

如果从络离子的形成来考虑，络合反应亦可用下式表示：



反应的平衡常数可表示如下：

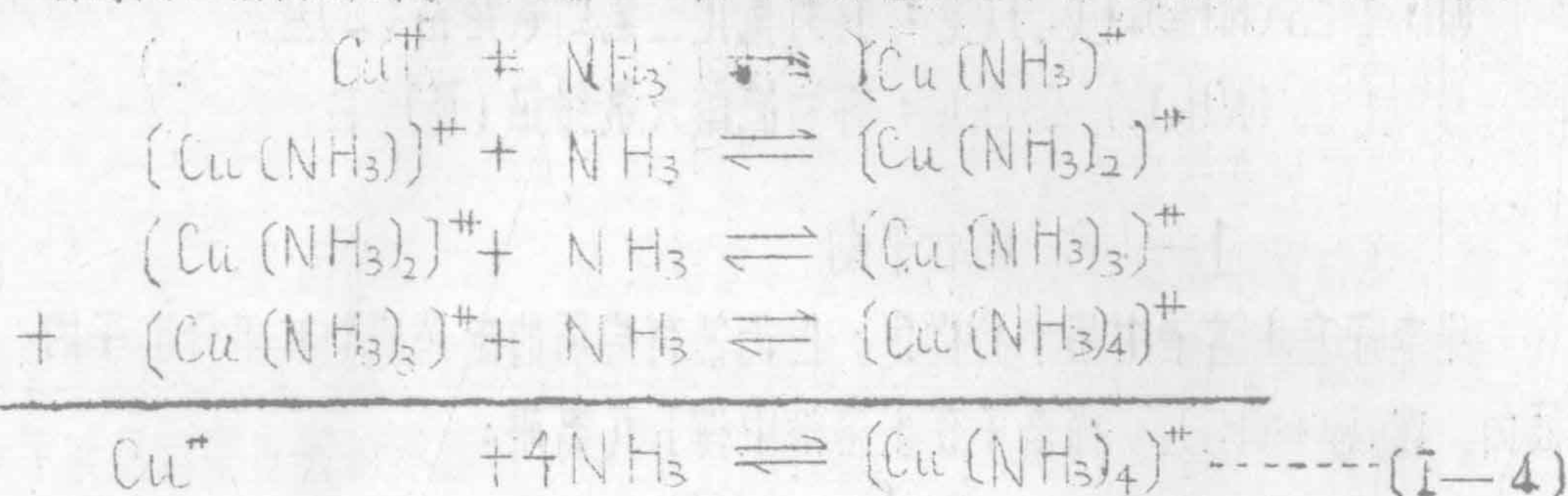
$$K_{\text{稳}} = \frac{\{Ag(NH_3)_2^+\}}{\{Ag^+\}\{NH_3\}^2} = 1.5 \times 10^7 \quad (1-3)$$

其平衡常数 $K_{\text{稳}}$ 亦称为络离子的稳定常数。

从(1-2)式和(1-3)式可以看到， $K_{\text{不稳}}$ 和 $K_{\text{稳}}$ 互为倒数，即 $K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}}$ 。二者均可用来衡量络合物的稳定程度。 $K_{\text{不稳}}$ 值愈小或 $K_{\text{稳}}$ 值愈大均表示络合物愈稳定。由于 $K_{\text{不稳}}$ 值带负指数或 $K_{\text{稳}}$ 值带指数，在使用上极不方便，所以通常取 $K_{\text{不稳}}$ 的负对数 $pK_{\text{不稳}}$ 或取 $K_{\text{稳}}$ 的对数 $\log K_{\text{稳}}$ 值来衡量络合物的稳定程度。如果 $pK_{\text{不稳}}$ 值

或 $\lg K_{\text{稳}}$ 值愈大，则表示该络合物愈稳定。

前面已提到络离子形成时，可以满足最高配位数，亦可形成配位数少于最高配位数的络离子，以 Cu^{2+} 和 NH_3 在溶液中形成络离子的情况为例：



其相应的稳定常数为：

$$K_{1\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.13}$$

$$K_{2\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} = 10^{3.48}$$

$$K_{3\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{NH}_3]} = 10^{2.87}$$

$$K_{4\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}[\text{NH}_3]} = 10^{2.11}$$

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12.59}$$

式中 $K_{1\text{稳}}$ ----- $K_{4\text{稳}}$ 称为逐级稳定常数，它们与稳定常数的关系为：

$$K_{\text{稳}} = K_{1\text{稳}} \times K_{2\text{稳}} \times K_{3\text{稳}} \times K_{4\text{稳}} \text{-----} (\text{I}-5)$$

$K_{1\text{稳}}$, $K_{2\text{稳}}$, $K_{3\text{稳}}$, $K_{4\text{稳}}$ 的数值说明，各逐级稳定常数之间的差别是不大的，在溶液中各级络离子同时并存，只有在络合剂（配位体）浓度足够大时，才更多地形成具有最高配位数的络离子，因此应用本反应于容量分析就受到了限制（参攷 1—4 节）。

1—4 无机络合剂

就广义而言，利用形成络合物的反应进行的容易分析，皆可称之为络合滴定。在经典的络合滴定法中，采用无机试剂作为络合剂，最著名的典型例子就是李比胥 (J. Liebig) 法，即用硝酸银溶液滴定氰化物以生成稳定的银氰络离子，在等当点后稍过量的 Ag^+ 与 $(\text{Ag}(\text{CN})_2)^-$ 结合生成白色的 AgCN 沉淀，借此表示终点到达，其反应式如下：

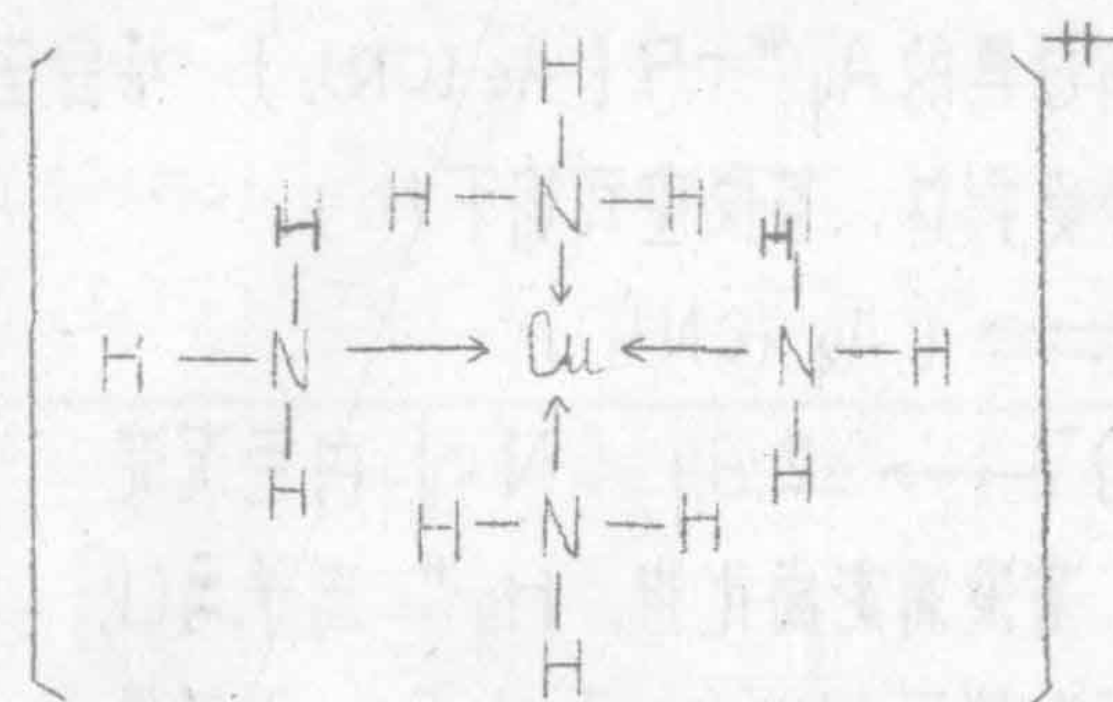


另一例子是 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定卤化物。 Hg^{2+} 离子与 Cl^- 或 Br^- 离子生成难电离的弱电解质 HgCl_2 或 HgBr_2 ，稍过量的 Hg^{2+} 离子与二苯胺基脲指示剂形成兰紫色化合物。从以上可见经典的络合滴定法中采用的络合剂一般皆为无机试剂。无机试剂作为络合剂有以下缺点：首先由于无机试剂与金属离子结合的能力很弱，即 pK 不稳值很小，而络合物的 pK 不稳值至少应在 7 以上，才能用于络合滴定；其次，有些络合物的形成反应比较复杂，例如 (I—3) 节所述的 Cu^{2+} 与氨的络合物的生成是分级进行的，在继续加入络合剂时，生成一系列不全的络合物，并且数种络合物以相当大的浓度同时存在于溶液中（只有在加入一定的过量络合剂后，络合物的形成才趋完全），这就使等当点的突跃不明显，无法判断终点，并且也难以计算其当量关系，即使 Cu^{2+} 离子与 NH_3 形成相当稳定的络合物 ($\text{pK}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} = 12.6$)，也无法用氨溶液来滴定铜。因此，由于上述原因无机络合剂在络合滴定法中的应用受到了限制。

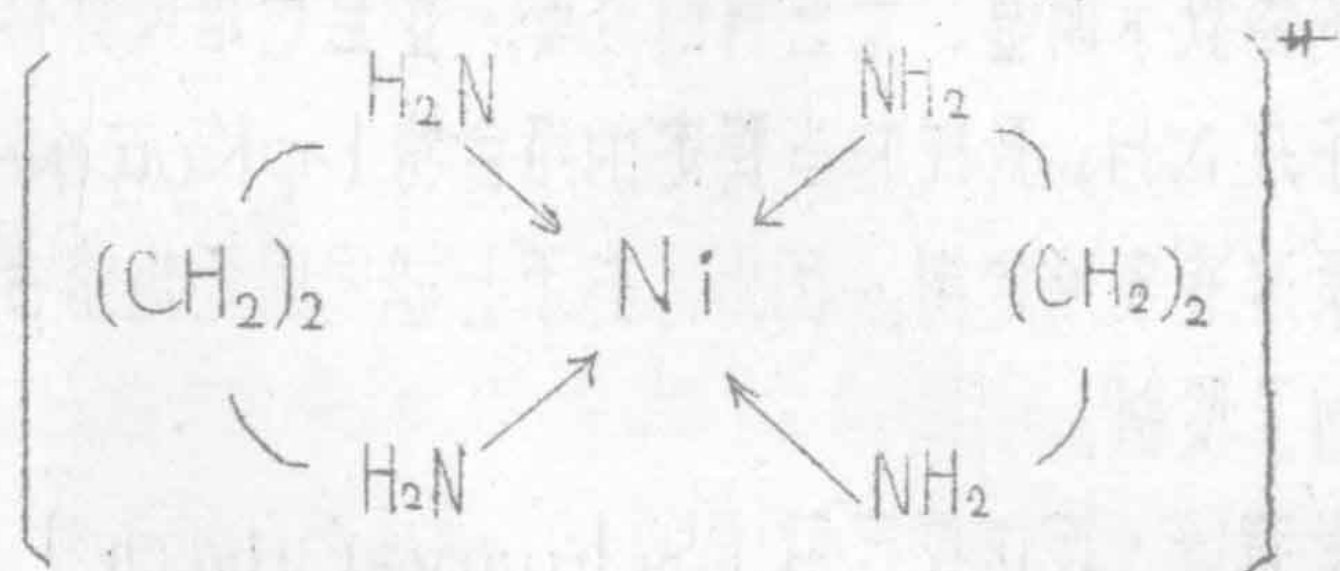
自从 1945 年瑞士学者 G·许伐辰巴赫 (Schwarzenbach) 及其同事的，从物理化学观点对“氨羧络合剂”进行了系统的基础理论研究后，发现其性能良好，才创立了容易分析的一个新分支——“络合滴定法”。

1—5 螯合剂及螯合效应

以无机络合剂作为配位体时，每一个配位体中只含有一个配位原子，在一个络合物（或络离子）中各个配位体之间是彼此没有联系的，常称这类络合物为“非螯形络合物”，例如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 络离子的结构如下：



箭头表示配位键，其箭头由提供电子对的元素指向接受电子对的元素。与此相反，还有一类所谓“螯形络合物”（简称“螯合物”或“内络合物”），其特点是：一个配位体分子中含有至少两个配位原子，形成的络合物具有环状结构。例如 Ni^{++} 的配位数为四，当它与 4NH_3 络合成为 $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_4)^{++}$ 时没有环状结构，属于“非螯合物”；但是当 Ni^{++} 与乙二胺（ $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ）络合时，因为每个乙二胺分子中含有两个可供配位的氮原子，所以只须两个乙二胺分子即可满足 Ni^{++} 的配位数，形成两个五元环的 $(\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2)_2)^{++}$ 络离子，其结构如下：

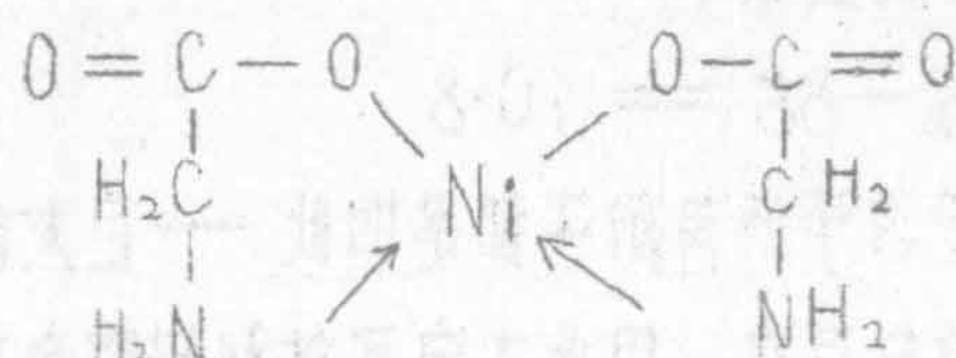


除此以外，有的配位体中配位原子除能满足配位作用外，也能满足中心离子的化合价。例如氨基乙酸离子 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 中，有两个配位原子，即胺氮和羧氧（都能提供电子对）；但胺氮仅能满足中心离子的配位数（称为配位

或副价)，而羧氧既能满足配位数，又能满足中心离子的化合价（称为主价）。

如以 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 与 Ni^{++} （配位数为四）络合为例，则可得到

$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2]$ 络合物，其结构如下：



这种在形成络合物时，既能满足中心离子的配位数，又能满足中心离子的化合价而得到的电荷中性的盐类称为“内络盐”。有时虽然在螯合时既有副价结合又有主价结合，但不能得到电荷中性的盐类，而是络离子，因此称此络离子为“内络阳离子”或“内络阴离子”。“内络盐”和“内络离子”统称为“螯合物”。而“络合物”一词的涵义，既包括了“螯合物”，又包括了“非螯形的络合物”。

由于螯合物在结构上的特点，决定了它在性质上亦有以下两大特点：

一、简化了络合物形成的定量关系，消除了络合反应的分级进行现象。

在形成螯合物时中心离子与配位体克分子比往往是1:1（也有例外）的定量关系，而不像“非螯合物”形成时，中心离子和配位体的定量关系可以是多样的，如1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、或1:6等那么复杂。因此，形成螯合物时反应是一步完成的。

二、螯合效应。一般形成的螯合物为五或六员环状的结构，其稳定性要大于相应的非螯合物，如果在一螯合物分子内五或六员环愈多（即所谓弱环）此螯合物愈稳定，例如 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ 与 $[\text{Ni}(\text{Z})]^{++}$ （Z代表四乙二胺），前者为非螯形络合物，后者为螯形络合物，二者的 $\text{PK}_{\text{不稳}}$ 分别如下：

$$\text{PK}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}] = 8.5$$

$$\text{PK}[\text{Ni}(\text{Z})^{++}] = 19.3$$

由此可见 $[\text{Ni}(\text{Z})^{++}]$ 的稳定性比 $[\text{Ni}(\text{Z})^{++}]$ 的稳定性大得多，二者

$PK_{\text{不稳}}$ 值的差值即为所谓“螯合效应”可用如下公式表示：

$$\text{螯合效应} = PK_{\text{螯合物}} - PK_{\text{非螯形络合物}} \quad \text{--- (I-6)}$$

对上列例子而言应求得螯合效应如下：

$$\text{螯合效应} = 19.3 - 8.5 = 10.8$$

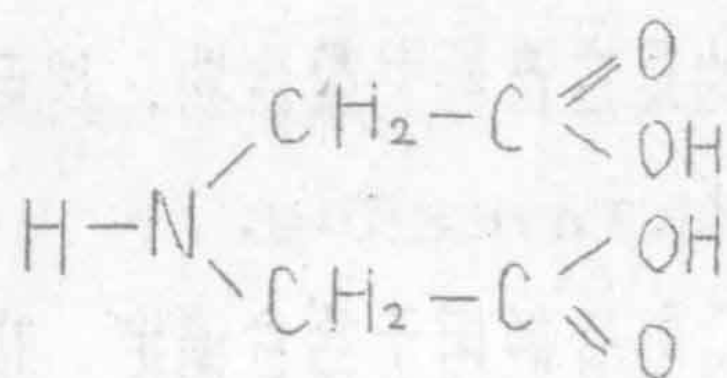
不但对于 Ni^{++} 如此，几乎对于所有例子都是如此——巨大的螯合效应。正由于这种大得惊人的螯合效应存在，因此才有可能利用螯合效应作为络合分析的基础。

络合滴定所用的螯合剂皆是多价的，这样才能得到既是稳定的稠环又是络合比值较小的金属络合物。目前采用的螯合剂，一般有两类：即多胺型（如乙二胺、四乙二胺等，参列表 1-1）及亚胺多羧型（又称氨基酸络合剂，或称络合酮），后者尤为重要，下面将要详细的讨论。

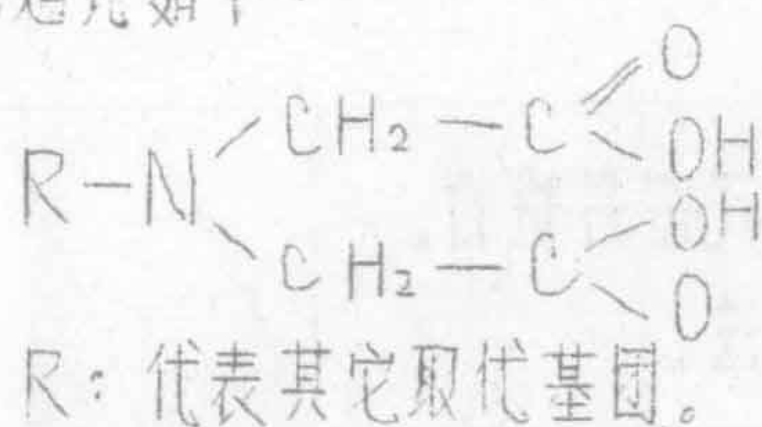
1-6 氨基酸络合剂及络合滴定法

氨基酸络合剂在 1936 年即已提出，1945 年瑞士学者许伐良巴赫及其同事们着手从物理化学等方面深入研究，发现其中之氨三乙酸和乙二胺四乙酸的金属络合物具有高度的稳定性及简单的定组成，因此他们认为有可能利用这些氨基多羧酸作为容量分析的滴定剂。随后，他在 1948 年首次报告了用酸性铬黑 T 直接滴定水硬度的方法。这些工作为“络合滴定法”的形成和创立奠定了极为重要的基础。由于络合滴定法本身的优越性，因此引起了世界各国分析工作者的研究兴趣，从而使络合滴定法得到迅速发展和普遍应用，并成为了容量分析一个新分支。

氨基酸络合剂首先由许伐良巴赫命名为“Complexone”（直译为康泼来宗），它属于螯合剂中的一种。根据许伐良巴赫提出的定义：氨基酸络合剂系指具有一个羧甲基（ $-CH_2COOH$ ）与 α 氨基酸中氮相连的结构的化合物。因此，其特征至少具有一个“ $-N(CH_2COOH)_2$ ”基团，其中最简单的是氨基二乙酸，结构式如下：



其它氨基酸络合剂均是氨基二乙酸的衍生物，均以 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 基团为基础，其衍生物的通式如下：



从氨基酸络合剂的结构上来看，它不仅具有多胺型络合剂所具备的碱性氮原子（配位原子），而且还有络合倾向普遍的羧基氧原子，这就综合了氮和氧的络合性能，因此它几乎能与一切多价阳离子形成络合物；并且通过“螯合效应”使其金属络合物的稳定性大大加强，这就是氨基酸络合剂应用普遍的主要原因。

总结起来，氨基酸络合剂用于滴定法至少有下列优点：

- 1、氨基酸络合剂具有多个配位基团，其中既有碱性氮原子，又有羧基氧可同时作为金属离子的配位基团。因此它的络合面广，能与许多金属离子络合。
- 2、它与金属离子形成稳定性较强的稠环螯合物，并且易溶于水。
- 3、金属离子与络合剂络合时当量关系简单，一般络合比值为 1:1（或 1:2 等）。
- 4、有可能找到适当的指示终点的方法。

目前已经详细研究过的氨基酸络合剂，不少于二十种，其中常见的列于表 1—2 中。

近年来，由于氨基酸络合剂在容量分析中的广泛应用，形成了一个狭义的有关“络合滴定”的概念，即专指以氨基酸络合剂为滴定剂的容量分析。又由