

羧胺络合剂在 分析化学上的应用

К. Б. 雅齐米尔斯基 等著

地质出版社

氨基酸络合剂在 分析化学上的应用

K. B. 雅齐米尔斯基 等著

区祖鑑 姚修仁 張万煜 译

安治义 等校

地质出版社

DL75/12

羧胺絡合剂在分析化学上的应用

著 者 K. B. 雅 齐 米 尔 斯 基 等

譯 者 区 祖 鑑 等

出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永先寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

發 行 者 新 華 書 店

印 刷 者 天 津 人 民 印 刷 厂

印数(京)1—1,800册 1958年4月北京第1版

开本 $31'' \times 43''^{1/25}$ 1958年4月第1次印刷

字数100,000 印張 $4^{14/25}$

定价(10)0.60元

目 錄

氨羧絡合剂在分析化学上的应用.....	5
氨羧絡合剂在冶金分析上的应用.....	37
氨羧絡合剂在極譜分析方面的应用——鈦的測定.....	62
氨羧絡合剂在比色分析方面的应用——应用二苯硫 卡貝松測定汞.....	72
利用电流滴定法，以鋅离子測定乙二胺四乙酸.....	81
用氨三乙酸測定鈷的新光度法.....	87
有鈦存在时鎳、鎂、鋅、錳的絡合測定法.....	94
以滴汞电極作为指示电極，用乙二胺四乙酸鹽進行 鎘的电流滴定和电位滴定.....	99
用作基准物的乙二胺四乙酸二鈉鹽的純制及其性質.....	109

氨基酸络合剂在 分析化学上的应用

K. B. 雅齐米尔斯基 等著

区祖鑑 姚修仁 張万煜 译

安 治 义 等校

地质出版社

DL73 5/12

羧基絡合剂在分析化学上的应用

著 者 K. B. 雅 齐 米 尔 斯 基 等

譯 者 区 祖 鑑 等

出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

發 行 者 新 華 書 店

印 刷 者 天 津 人 民 印 刷 厂

印数(京)1—1,800册 1958年4月北京第1版

开本 $31'' \times 43''^{1/25}$ 1958年4月第1次印刷

字数100,000 印張 $4^{14/25}$

定价(10)0.60元

前 言

近年來無論在自然科學或應用技術方面，分析化學都占有極為重要的位置，因此這一門科學也就突飛猛進日新月異地發展起來。

我國目前的分析化學工作已在科學研究和工業建設各部門起着重大的作用。為了能更多更快更好更省地做好分析工作，我們就不能滿足現狀，而必須研究並掌握最新的技術以滿足工作上多種多樣的複雜要求。

在這個專輯中我們選譯了九篇關於氨羧絡合劑在分析化學上應用的最新論文，以供從事這一專業的廣大讀者同志參考之用，以後並且打算還繼續圍繞這一中心問題綜合介紹各國的研究工作。由於我們鑽研不深，力量薄弱，這個第一次和讀者見面的小冊子是很不全面的，希望讀者同志閱讀之後，指出其中錯誤之處，並提出改進的意見。這是我們向讀者同志提出的懇切要求。

目 錄

氨綳絡合剂在分析化学上的应用.....	5
氨綳絡合剂在冶金分析上的应用.....	37
氨綳絡合剂在極譜分析方面的应用——鈦的測定.....	62
氨綳絡合剂在比色分析方面的应用——应用二苯硫 卡貝松測定汞.....	72
利用电流滴定法，以鋅离子測定乙二胺四乙酸.....	81
用氨三乙酸測定鈷的新光度法.....	87
有鈦存在时鎳、鎂、鋅、錳的絡合測定法.....	94
以滴汞电極作为指示电極，用乙二胺四乙酸鹽進行 鎳的电流滴定和电位滴定.....	99
用作基准物的乙二胺四乙酸二鈉鹽的純制及其性質.....	109

氨羧絡合剂在分析化学上的应用

K. B. 雅齐米夫斯基

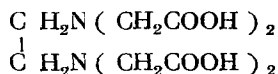
史瓦岑巴赫 (Schwarzenbach) 曾建議把氨二乙酸 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的衍生物称为“氨羧絡合剂”(комплексон); 这类氨羧絡合剂能与很多种金屬(包括鋰、鈉、碱土金屬)形成穩定的可溶性絡合物。

在1936—1940年間的專利文献中早已提到过氨羧絡合剂, 其中曾記載有許多这种类型的物質, 它們都是最有效力的軟水剂, 因而在染料、印刷、彩色影片等各工業部門中都得到了广泛应用。

史瓦岑巴赫及其合作者在1946年曾建議利用氨羧絡合剂來測定水的硬度^[1], 同年他又建議了应用氨羧絡合剂來測定許多种元素^[2], 后来还把一些方法在專刊上發表了^[3]。現在有关氨羧絡合剂在分析化学上各方面应用的文章已發表的就有数百篇。

阿斯塔霍夫(Астахов)和基謝列娃(Киселева)^[4]曾經研究过乙二胺四乙酸的許多种鹽类, 指出了这种試剂在化学分析上有被广泛利用的可能性。捷克斯洛伐克的國家獎金獲得者普利比尔(R. Pribil)及其合作者^[5]正在对氨羧絡合剂在化学分析上的应用進行着大量的研究。

得到了最广泛应用的是乙二胺四乙酸(氨羧絡合剂 II)



及其鈉鹽 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ (以 Edta 表示 ① 乙二胺四乙酸的 四元酸根)——氨羧絡合剂 III。这鹽也称为特里隆 B (在苏联以 Трилон B 这名称出售)。在美國文献中称氨羧絡合剂 II 为

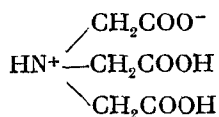
①有时, 这四元酸的酸根用 Enta 表示。

“Versene”，而称这酸的鹽为“Versenate”。“секвестрен”这名称則用得較少。

氨三乙酸 $N(CH_2COOH)$ ，称为氨羧絡合剂 I，也有称为特里隆 A 的。

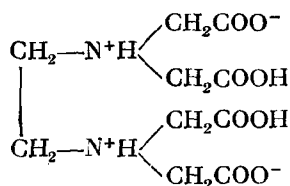
其他的氨羧絡合剂如：鄰环已二胺四乙酸(氨羧絡合剂 IV)、氨基丙二酰脲二乙酸以及其他某些氨羧絡合剂都还不曾得到推广。

在所要研究的各种酸中，它們都有着类似銨內酯的結構；如氨三乙酸就有下列的結構：



联系于羧基氧上的質子的解离，顯然比联系于銨氮的質子的解离來得較容易。这种酸在 20° 及离子强度为 0.1 时各对应的解离常数的指数为〔6〕 $pK_1=1.9$ ； $pK_2=2.49$ ； $pK_3=9.73$ 。

乙二胺四乙酸的結構可用下式表示：



在这結構中，也如前面所說的情况一样，質子脫离开羧基比脫离开銨氮容易。各对应的解离常数的指数为： $pK_1=2.0$ ； $pK_2=2.67$ ； $pK_3=6.16$ ； $pK_4=10.26$ （温度为 20° ；离子强度为 0.1）〔7〕。

属于这种类型的其他物質也具有类似銨內酯的結構。

氨羧絡合剂的陰离子的特征是照例有高的电荷（三或四个負电荷），并且能够占有几个（不少于三个）配位的位置。氨羧絡合剂的这些特性說明了所形成的絡合物之所以有很高的穩定性及

胺三乙酸 (NAC_3^{-3}) 所形成絡合物的穩定性 表 1

絡合物的分子式	$pK (-\lg K_H)$	絡合物的分子式	$pK (-\lg K_H)$
MgNAC_3^-	5.41 [6]	NiNAC_3^-	11.3 [15]
CaNAC_3^-	6.41 [6]	CuNAC_3^-	12.7 [15]
SrNAC_3^-	4.98 [6]	ZnNAC_3^-	10.4 [15]
BaNAC_3^-	4.8 [6]	CdNAC_3^-	9.5 [15]
MnNAC_3^-	7.4 [15]	PbNAC_3^-	11.5 [15]
FeNAC_3^-	8.6 [15]	LaNAC_3^-	10.3 [17]
CoNAC_3^-	10.6 [15]	FeNAC_3^-	15.9 [16]

乙二胺四乙酸 (Edta^{-4}) 所成絡合物的穩定性 表 2

絡 离 子	$pK (-\lg K_H)$	絡 离 子	$pK (-\lg K_H)$
LiEdta^{-3}	2.79 [7]	LaEdta^-	15.4 [11]
MgEdta^{-2}	8.69 [7]	CeEdta^-	16.05 [13]
CaEdta^{-2}	10.59 [7]	PrEdta^-	16.55 [13]
SrEdta^{-2}	8.63 [7]	NdEdta^-	16.75 [13]
BaEdta^{-2} ①	7.76 [7]	SmEdta^-	17.2 [13]
MnEdta^{-2}	13.4 [11]	GdEdta^-	17.2 [13]
FeEdta^{-2}	14.4 [7]	DyEdta^-	17.75 [13]
CoEdta^{-2}	16.1 [11]	ErEdta^-	18.15 [13]
NiEdta^{-2}	18.4 [11]	YbEdta^-	18.70 [13]
CuEdta^{-2}	18.4 [11]	YEdta^-	18.0 [13]
ZnEdta^{-2}	16.1 [11]	VEdta^-	25.9 [11]
CdEdta^{-2}	16.4 [11]	CrEdta^-	24.0 [17]
HgEdta^{-2}	22.1 [14]	FeEdta^-	25.1 [12]
PbEdta^{-2}	18.2 [11]		

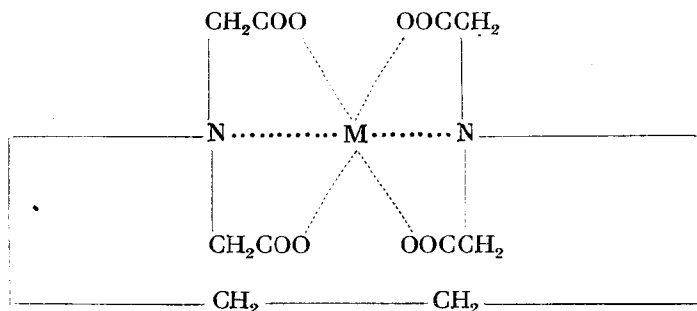
①原文为 BeEdta^{-2} ，乃是誤排——譯者。

其为数繁多的原因。除此之外，当氨基酸络合剂形成络合物时，由于与中心离子紧密联结的若干水分子的加成本中有一个从内部排出，熵也随着而有很大的增加〔9〕。

实际上，当特里隆 B 与 Cu^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Mg^{+2} 形成络合物时，熵的变化达到每度 52—58 卡〔10〕。中心离子与氨基酸络合剂之间不仅是藉氧原子也可藉氮原子来达成联系，而且后者的可极化性是足够大的〔8〕，这种情况有着重大的意义。

表 1 和表 2 列出了氨三乙酸及乙二胺四乙酸所成络合物不稳定常数的指数（不稳定常数的负对数）；这些数值是在温度为 20° 及离子强度为 0.1 时测得的（表 1 及表 2）。

金属与乙二胺四乙酸所成络合物的结构可用下面的结构式表示〔18〕：



这里所研究的络合物的稳定性主要决定于中心离子的电荷，稳定性随着电荷的增加而增大。氧化级很高的元素不与氨基酸络合剂形成络合物，因为在这种情况下羟基络合物（оксокомплексы или гидроксокомплексы）更为稳定。这一点也适用于半径很小的阳离子例如 Be^{+2} 。在大多数情况下，由氨基酸络合剂所形成的络合物的稳定性随中心离子的半径减少而增大。对于这个规律许多金属离子如 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Ba^{+2} 是已知的例外情况——在这个系列中络合物的稳定性有一个是极大的（钙的络合物）。做成这种现象的原因，我们早已研究过了〔8〕。

中心离子的极化作用对于所研究的络合物的稳定性有极重大

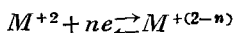
的影响〔8〕。金屬离子与氨羧絡合剂的陰离子之間的相互反应和酸鹼的相互反应是十分相似的，从 М. И. 烏沙諾維奇 (М. И. Усанович) 的酸鹼理論〔19〕观点上看來更是如此。史瓦岑巴赫也發現这种相似的情况，不过他認為在这种情况下應該采用路易斯 (Lewis) 的酸鹼理論〔20〕。我們認為应用烏沙諾維奇的理論較為正确，也較為嚴密，因为在許多情況下 (碱金屬及碱土金屬的絡合物) 給予体-受体鍵 (доиорно-акцепторная связь) 的產生是难以設想的。

由于氨羧絡合剂的离子所帶电荷相当高，各对应的絡合物在水溶液中的穩定性大大地取决于溶液的离子強度。就拿 Ca Edta- 为例，当 $I=0$ 时， $pK=11.2$ ，而当 $I=0.7$ 时， $pK=9.2$ 〔21〕，由此可見不穩定常数改变了十倍。

由氨羧絡合剂形成絡合物的最主要的特点之一就是几乎完全沒有分級漸進的过程；絡合物通常是按加成体与中心离子的克分子比 1:1 而形成的。

在化学分析中应用氨羧絡合剂的各种基本方法

氨羧絡合剂能按 1:1 之比生成穩定的絡合物；实际上也別无其他形式存在，这些特点可应用來在容量法分析中对含有帶二个、三个和四个电荷的各种陽离子的溶液進行滴定。当氨羧絡合剂加入到溶液中时陽离子濃度便急剧降低，这就有可能利用來对許多种陽离子实行掩蔽。当氨羧絡合剂与金屬相互作用时便形成在光学特性上跟原物質完全不同的絡合物。这种特性既可以利用來以氨羧絡合剂作为許多种金屬的指示剂，也可以利用來制訂測定某些金屬的新的比色方法。由氨羧絡合剂所形成的絡合物，它的穩定性随中心离子电荷的增加而增大，下面的氧化-还原方程式的情况便是如此：



氨羧絡合剂首先与离子 M^{+2} 相互作用。当溶液中有氨羧絡合剂存在时，离子濃度的比率 $[M^{+2}] : [M^{+(2-n)}]$ 便顯著降低，因而使得这体系的氧化还原电位下降，并使最高的氧化級得到穩

定。这种特性开辟了实行新的酸鹼滴定法及以極譜法測定許多元素的新方案的可能性。

最后，某些由氨羧絡合剂与金屬陽离子作用所形成的巨大的陰离子能与巨大的陽离子生成沉淀。在这里就顯示出了絡合物鹽类溶解度的一般規律。此时可以生成各种易于過濾的結晶形沉淀。由此可見，無論用容量法或用重量法都能夠測定溶液中某些元素特別是鈣的含量〔22〕。

应用氨羧絡合剂進行滴定的理論根据

(絡合物滴定法)

对任何物質進行滴定主要是在于降低它在溶液中的濃度。滴定的准确度决定于被滴定物質在等当点时濃度的大小——这时的濃度愈小，滴定就可以作得愈准确。滴定誤差的大小首先由下列比例决定：

$$\text{滴定誤差} = \frac{\bar{C}}{C_0} \quad (1)$$

式中： $\bar{C}$ 及 C_0 为这一物質在等当点範圍內的濃度及开始滴定的濃度〔23, 24〕。

我們把这比例的負对数称为滴定准确度的指数并以 pT 來表示：

$$pT = -\lg \frac{\bar{C}}{C_0}; \quad (2)$$

$$p\bar{C} = pC_0 + pT \quad (3)$$

式中： $p\bar{C}$ 及 pC_0 为这一物質的平衡点濃度及始初濃度的負对数。

以氨羧絡合剂進行滴定时，反应按下列方程式進行：



在等当点时 MY^{Z-X} 的濃度实际上等于反应物的始初濃度。

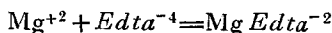
將質量作用定律应用在最末一方程式时即得:

$$pC_0 + 2pT = pK. \quad (5)$$

式中: pK 为絡合物 MY^{Z-X} 不穩定常数的負对数。

用一般的加成体進行滴定时, 情况就变得复雜, 因为絡合物是逐漸地形成[18, 24], 以致降低了滴定时終点突变的灵敏度甚或使其消失。在滴定时絡合物沒有中間体, 这就是应用氨羧絡合剂滴定法和用其他加成体進行的滴定法相比較而得的最重要的优点之一。

導出的方程式 (5) 可用来估計滴定所能达到的最高准确度。例如, 在滴定 $0.001M$ 鎂鹽溶液 ($pC_0=3$) 时, 根据方程式:

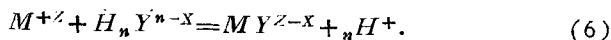


滴定准确度的指数 (pT) 等于 $2.85 (\approx 3)$, 而滴定誤差因此應該是 0.15% 。

方程式 (5) 还可以利用來按所指定的滴定准确度估計反应物的最低濃度。

例如, 滴定准确度为 $\pm 1\%$ ($pT=2$) 时, 鎂鹽的最低濃度應該是 $2 \times 10^{-5}M$ ($pC_0=4.7$)。

如果滴定是在比較低的 pH 值中進行时, 則在氨羧絡合剂溶液中成为主要形式的并不是末級离解所生成的陰离子 (Y^{-X}), 而是各种中間形式 (HY^{1-X} , H_2Y^{-X} 等等)。在这种情况下, 滴定按下面的方程式進行:



在等当点时, M^{+Z} 和 $H_n Y^{n-X}$ 的濃度指数也如前面所說的情况一样, 等于 $pC_0 + pT$; MY^{Z-X} 的濃度实际上等于反应物的始初濃度。末后这一反应的平衡常数的負对数等于: MY^{Z-X} 的不穩定常数的指数减去 HY^{1-X} 、 H_2Y^{2-X} 、…… $H_n Y^{n-X}$ 等酸的离解常数的指数之和。

由此得:

$$pC_0 + 2pT = pK - \sum pK_D + n pH. \quad (7)$$

这方程式可以像前述情况一样利用來估計滴定的准确度以及始初濃度的限值。方程式(7)可以利用來按所指定的滴定准确度及始初濃度估計仍能進行这种滴定的最低的 pH 值。

用特里隆 B 滴定金屬鹽类溶液的一些数据

表 3

被測定 离 子	当 $pT=3$ 时 的最低濃度 (克分子/升)	当 $pT=3$ 及 溶液濃度为 0.1M 时的 最低 pH 值	被測定 离 子	当 $pT=3$ 时 的最低濃度 (克分子/升)	当 $pT=3$ 及 溶液濃度为 0.1M 时的 最低 pH 值
Mg^{+2}	2×10^{-3}	8.6	Zn^{+2}	$< 10^{-5}$	3.7
Ca^{+2}	2.5×10^{-5}	6.7	Gd^{+2}	$< 10^{-5}$	3.5
Sr^{+2}	2×10^{-3}	8.7	Hg^{+2}	$< 10^{-5}$	1.5
Ba^{+2}	1.7×10^{-2}	9.5	Pb^{+2}	$< 10^{-5}$	2.7
Mn^{+2}	$< 10^{-5}$	5.0	La^{+3}	$< 10^{-5}$	4.0
Fe^{+2}	$< 10^{-5}$	4.5	Yb^{+3}	$< 10^{-5}$	2.5
Co^{+2}	$< 10^{-5}$	3.7	Y^{+3}	$< 10^{-5}$	2.8
Ni^{+2}	$< 10^{-5}$	2.6	Fe^{+3}	$< 10^{-5}$	0.8
Cu^{+2}	$< 10^{-5}$	2.6			

表3列出許多离子的对应濃度指数值。

絡合物滴定法中确定等当点的理論根据

在絡合物滴定中，为了确定滴定的終点，化学方法——有色指示剂和物理化学方法都可应用。

应用兩色指示剂时，在溶液中就生成有色的金屬絡合物，这些絡合物与溶液中指示剂的有色离子处于平衡状态。如果这种情况能适用于中和法的指示剂理論中的基本規律，那么，这种指示剂的变色范围（интервал перехода）的概念就可加以运用。我們把变色范围理解为 pM 值的范围（ pM ——被滴定溶液中金屬离子濃度的負对数），在这范围之內此指示剂的顏色發生变化。表示变色范围的 pM 值，可依如下方法求得。在溶液中指示剂与金屬离子达成平衡：



(*Ind*——指示剂的离子)

$$\frac{[M][Ind]}{[MInd]} = K_i \quad (9)$$

当 *Ind* 及 *MInd* 的濃度彼此相等时, 下式的关系是正确的:

$$pM = pK_i \quad (10)$$

当指示剂的离子过量10倍时就能看出指示剂原來的顏色, 并且在这种情况下:

$$pM = pK_i + 1 \quad (10, a)$$

当溶液中絡合剂的离子过量10倍时就能看出它們的顏色, 而这时則:

$$pM = pK_i - 1 \quad (10, b)$$

方程式 (10, a) 和 (10, b) 的条件都是这指示剂变色范围的界限, 此指示剂应该在等当点的范围内 (在滴定的終点突变范围内) 改变其顏色。这时, 当測定准确度为 $\pm 0.1\%$ 时, 金屬离子的濃度应当至少降为原來的千分之一, 即是:

$$pM \geq pC_0 + 3 \quad (11)$$

当指示剂变色时, 氨綳絡合剂的濃度也不应该大于原來千分之一, 由此得:

$$pY \leq pC_0 + 3 \quad (12)$$

若果再考慮到有平衡关系 (4) 式的存在, 則得:

$$pM \leq pK - 3 \quad (13)$$

方程式 (11) 和 (13) 的条件規定了适于起指示作用的金屬