

氮羧絡合剂及其在 分析化学上的应用

陈 执 中 編 著



上海科学技术出版社

氨基酸络合剂及其在分析 化学上的应用

(第二版)

陈执中 編著

上海科学技术出版社

Dt 77/06

內 容 提 要

本书是 1957 年版的增訂本,主要闡述各种氨羧絡合剂及其在分析化学上的应用。对氨羧絡合剂的种类、性质及合成方法都作了扼要的叙述。本版对各种新絡合指示剂,特辟专章討論了它們的性质与合成方法,比 1957 年版较为全面充实,但本书的重点是氨羧絡合剂在容量分析、重量分析、比色分析及极譜分析上的应用方面。由于利用氨羧絡合剂的絡合滴定法在化学分析中具有简单、迅速与准确的优点,应用的范围日益广泛;因此,本书可供研究絡合物化学以及从事于分析工作的化学师、药师及有关技术人员的参考。

氨羧絡合剂及其在分析

化学上的应用

(第 二 版)

陈 执 中 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

洪兴印刷厂印刷

新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/32 印张 5 16/32 排版字数 120,000

(原科技版印 3,800 册 1957 年 12 月第 1 版)

1958 年 10 月新 1 版印 2 次共印 4,500 册

1962 年 5 月第 2 版 1965 年 6 月第 2 次印刷

印数 5,001—7,500

統一书号 15119·1666 定价(科六) 0.70 元

序

近年来, 氨羧絡合剂在分析上的应用有新的发展, 其中以絡合滴定法与新絡合指示剂的应用尤为广泛。絡合滴定法在目前已成为一种简单、迅速而且准确的分析方法。这种方法不需特殊仪器, 所以日益广泛地被一般工厂实验室所采用。为了满足读者的需要, 在本书 1957 年版本基础上进行了增订。

新版本对氨羧絡合剂在容量分析及比色分析上的应用等章节进行了修订, 补充了许多有关的新资料; 并增加“絡合指示剂”一章, 讨论絡合指示剂在絡合滴定中的理论基础, 对各种最新应用的絡合指示剂的合成、性质等作了较为全面的介绍, 可供合成及拟订新测定方法的参考。惟因氨羧絡合剂在分析上应用的范围日益扩大, 发展得很迅速, 所以本版中介绍的恐还不够, 且难免有遗漏之处, 请读者继续予以指正。

陈 执 中

目 录

序

第一章 緒論	1
第二章 氨羧絡合剂的合成	6
第一节 氨三乙酸(氨羧絡合剂 I)	6
第二节 乙二胺四乙酸(氨羧絡合剂 II)	8
第三节 己二胺四乙酸	13
第四节 二苯甲胺二乙酸二鈉	14
第五节 副品紅己乙酸	14
第三章 絡合指示剂	16
第一节 絡合指示剂的理論基础	16
第二节 絡合指示剂的合成及其性质	20
第三节 絡合指示剂的选择与应用	63
第四章 氨羧絡合剂在容量分析上的应用	67
第一节 直接絡合物滴定法	67
第二节 間接絡合滴定法	105
第三节 借分光光度計确定終点的絡合物滴定法	114
第五章 氨羧絡合剂在重量分析上的应用	121
第一节 氨沉淀法	121
第二节 其他沉淀法	123
第三节 置換法	131
第六章 氨羧絡合剂在比色法及分光光度法上的应用	134
第一节 光电比色法	134
第二节 分光光度法	140
第七章 氨羧絡合剂在极譜分析及电位滴定法上的应用	143

第一节	极譜分析	143
第二节	电位滴定法	149
第八章	氨基酸絡合剂在定性分析上的应用	153
第一节	各組阳离子的分离	153
第二节	阳离子的鉴别試驗	154
参考文献		157
索引		167

第一章 緒 論

氨羧絡合剂^①为氨基多羧酸及其衍生物,由于其能与許多阳离子形成非常稳定的可溶性絡合物,因此在化学上,特別在分析化学上取得了广泛的应用。

氨羧絡合剂可用以測定阳离子及阴离子的含量,且可在多种阳离子的共同存在下进行測定,也可用于微量元素的測定;这种方法的优点是简单迅速。氨羧絡合剂不仅可用于容量分析,并且也可应用于重量分析、比色測定以及极譜分析和电位滴定等,使測定操作簡化,縮短分析过程。近年来由于氨羧絡合剂的迅速发展,因而开辟了解决一系列化学問題的新途徑。

氨羧絡合剂的种类及其性质

氨羧絡合剂为新近发展的一类化合物,因此到目前为止,在分析化学上有实际应用价值的为数尚不多,其中应用較广的主要有下列几种:

(一) 氨三乙酸(氨羧絡合剂 I)



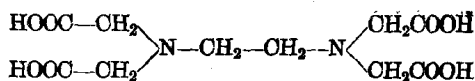
苏联商品称为“特里隆 A”^②, 英美簡称 ATA^③。

① Комплексон

② Трилон А

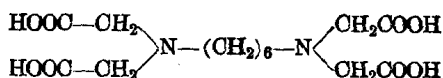
③ Ammonia triacetic acid

(二) 乙二胺四乙酸

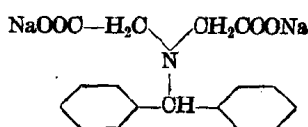


乙二胺四乙酸通称氨羧络合剂 II, 简称 EDTA^①, 它的二钠盐通常称为氨羧络合剂 III。苏联自 1936 年就已开始工业生产, 商品名称为“特里隆 B”^②, 英美则称为维尔烯或维尔烯的钠盐^③。在许多氨羧络合剂中以乙二胺四乙酸二钠在分析化学上的应用为最广。

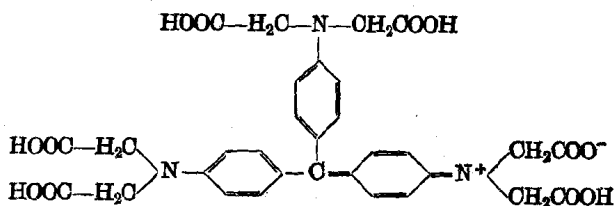
(三) 己二胺四乙酸^④



(四) 二苯甲胺二乙酸二钠



(五) 副品红己乙酸



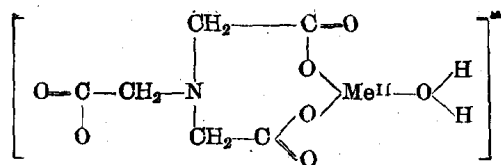
氨羧络合剂为难溶于水的固体, 与阳离子作用则形成可溶于水的络合物。氨羧络合剂 I 与二价阳离子生成如下结构的络合物:

① Ethylenediamine tetraacetic acid

② Трилон Б

③ Versene or Sodium Versenate

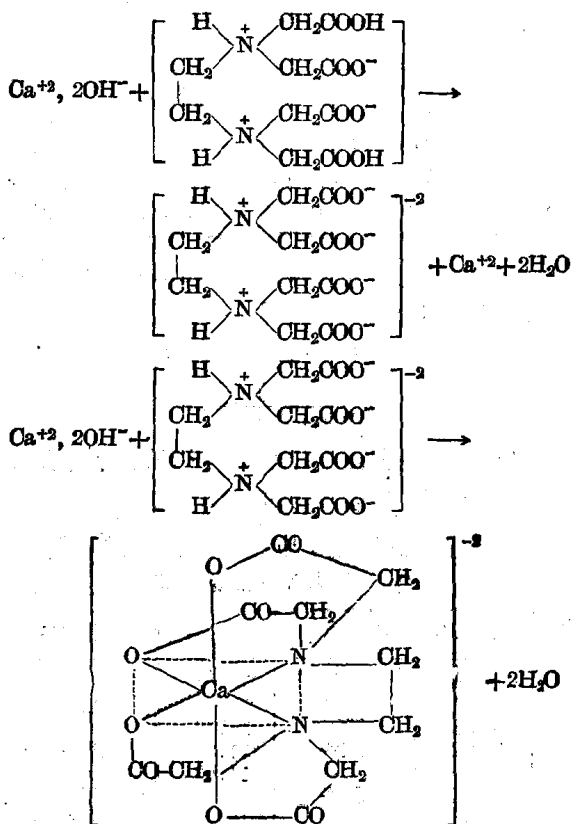
④ Гексаметилендиаминтетрауксусная кислота



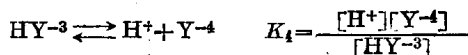
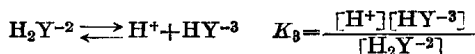
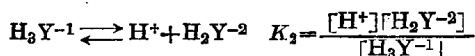
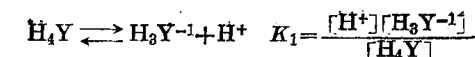
氨基酸络合剂 II 与阳离子的反应为：



以氢氧化钙与氨基酸络合剂 II 作用为例,其反应如下：



氨基酸络合剂的解离,以氨基酸络合剂 II (H_4Y) 为例,则为：



数种氨羧络合剂的解离常数 (pK) 的负对数见表 1。

表 1 氨羧络合剂的解离常数

氨羧络合剂	-log K				方 法	温度 (°C)
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4		
氨三乙酸	1.9	2.49	9.73	—	电位法测定 pH	20
乙二胺四乙酸	1.996	2.672	6.161	10.262	电位法测定 pH	30
四次甲基二胺四乙酸	1.9	2.66	9.068	10.45	电位法测定 pH	20

氨羧络合剂与金属络合时, 络合物的稳定性决定于该络合物的稳定常数 K :



$$\frac{[\text{MY}^{(n-4)}]}{[\text{M}^{+n}][\text{Y}^{-4}]} = K$$

氨羧络合剂 I 及氨羧络合剂 II 与各种金属所成络合物的稳定常数的对数见表 2 及表 3。

表 2 氨羧络合剂 I 与金属络合的稳定常数

(温度 20°C, 离子强度 = 0.1)

金属离子	log K	金属离子	log K	金属离子	log K
Mg ⁺²	5.41	Fe ⁺³	15.87	Cd ⁺²	10.67
Ca ⁺²	6.41	Co ⁺²	10.6		9.5
Sr ⁺²	4.98		10.38		9.8
Ba ⁺²	4.82	Ni ⁺²	11.3	Pb ⁺²	11.8
La ⁺³	10.3		11.53		11.39
Mn ⁺²	7.44	Cu ⁺²	12.7	Y ⁺³	11.41
Fe ⁺²	8.9		12.96	La ⁺³	10.48
	8.84	Zn ⁺²	10.4	Lu ⁺³	10.2

表3 羧絡合剂 II 与金属絡合的稳定常数

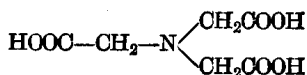
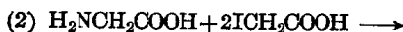
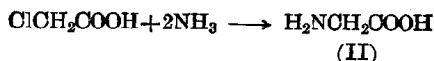
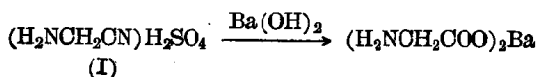
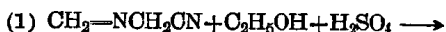
(温度 20°C, 离子强度=0.1)

金属离子	log K	金属离子	log K
Li ⁺	2.79	Fe ⁺³	25.10
Na ⁺	1.66	Co ⁺²	16.1
Mg ⁺²	8.69	Ni ⁺²	18.4
Ca ⁺²	10.59		19.0
	10.77	Cu ⁺²	18.3
Sr ⁺²	8.63	Zn ⁺²	16.1
Ba ⁺²	7.76	Cd ⁺²	16.4
Mn ⁺²	13.4	Pb ⁺²	18.2
Fe ⁺²	14.45	La ⁺³	15.4

第二章 氨羧絡合剂的合成

第一节 氨三乙酸(氨羧絡合剂 I)

氨三乙酸的合成, 先以次甲基氨基乙腈經醇解成硫酸氨基乙腈(I), 再与氢氧化鋇及硫酸作用制成甘氨酸(II); 或以氯乙酸与氨作用直接制取甘氨酸, 最后再以甘氨酸与碘乙酸縮合而成, 其反应如下:



【合成步骤】

(一) 甘氨酸的制取

〔方法 I〕 由次甲基氨基乙腈制取。

1、次甲基氨基乙腈的醇解 取 51.5 克 (28 毫升) 的 95% 硫酸及 125 毫升的 95% 乙醇, 共同置入 250 毫升的三角燒瓶中, 加热至 45~50°C 时再加入 34 克次甲基氨基乙

腈,然后以橡皮塞紧塞瓶口并强烈振摇使溶液放出热量,此时溶液的温度约升高 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。放置后溶液即分为二层,硫酸氨基乙腈立刻迅速结晶而出。混合液要不停地振摇以避免生成结晶硬块,随后将其放在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中过夜,到次日取出过滤,以最少量 ($20\sim 25$ 毫升)冰冷的乙醇洗涤结晶。产量为 $57\sim 62$ 克(合理理论量 $75\sim 81\%$)。

2、甘氨酸的制取 在1升容量的烧杯中,置253克氢氧化钡与500毫升的水,摇匀后加热煮沸,并分次加入61.6克硫酸氨基乙腈,然后于烧杯上方置一装有流动冷水的1升圆底烧瓶,以冷却烧杯中挥发的水蒸汽,烧杯须继续煮沸至氨不再逸出为止(约需6~8小时)。反应完毕后,加入需要量的50%硫酸使钡完全沉淀;然后过滤,滤液在水浴上浓缩到 $50\sim 70$ 毫升,冷却后,粗制的甘氨酸即结晶而出。滤液再经浓缩与冷却,可再滤取结晶;如上所述的重复进行,直至滤液约浓缩到5毫升而止,粗甘氨酸的得量约为 $25\sim 27$ 克。粗制品可在水中重结晶,并以活性炭脱色,结晶经50%乙醇洗涤,即得纯的甘氨酸,产量为 $20\sim 26$ 克(合理理论量 $67\sim 87\%$),熔点为 246°C (分解)(校正)。

〔方法 II〕 由氯乙酸制取。

在12升圆底烧瓶中置入8升氨水(比重0.90),在搅拌下逐渐分次加入189克氯乙酸;继续搅拌溶液直至氯乙酸全部溶解,并于室温中放置28小时,然后将无色或淡黄色的溶液置于水浴上进行减压,浓缩到体积约为200毫升。

将此甘氨酸及氯化铵的浓溶液移至2升烧杯中,以少量水洗滌烧瓶并将洗滌水并入溶液中,再将溶液以水稀释至约250毫升,在搅拌下逐渐加入1500毫升的甲醇,甘氨酸即行析出;然后置于冰中冷却4~6小时使其结晶完全。过滤

后，結晶混悬于 500 毫升的 95% 甲醇中进行洗滌，再收集甘氨酸結晶，用少量的甲醇及乙醚洗滌，經空气干燥，产量为 108~112 克。

由上法所制得的产品含有少量的氯化物及氨，用下法再进行精制：先将甘氨酸溶于 200~215 毫升的温水中，然后再加入約五倍于其体积(約 1250 毫升)的甲醇，使甘氨酸結晶而出；更用布氏漏斗滤取結晶后以甲醇及乙醚洗滌結晶，經空气干燥，即得純淨的甘氨酸，产量为 96~98 克(合理論量 64~65%)，熔点为 240°C (分解)。

(二) 氨三乙酸的合成

取 15 克甘氨酸及 75 克碘乙酸溶于 200 毫升水中，加入 160 毫升的 6M 氢氧化鉀溶液。混合液于水浴中加热至 80°C ，再行冷却，然后謹慎地加入盐酸，使对剛果紅試紙适呈酸性反应而止，这时氨三乙酸即結晶而出，干燥后得量 31 克。于热水中重結晶后得量 25 克(合理論量 66%)，熔点为 $230\sim 235^{\circ}\text{C}$ (分解)。

【分析結果】



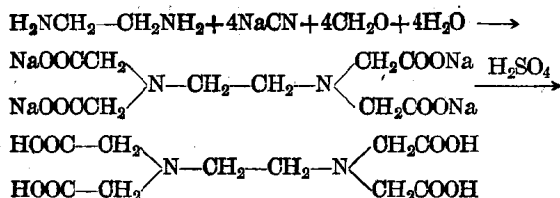
第二节 乙二胺四乙酸(氨羧絡合剂 II)

乙二胺四乙酸的合成，一般可用下列三种方法。

〔方法 I〕 司密斯氏等方法。

司密斯氏^①等以乙二胺、氰化鈉和甲醛水溶液作用，可得产量較高、质地較純的产品。反应如下：

① R. Smith



【合成步驟】 取 1 升容量的三口燒瓶，裝上電動攪拌器、分液漏斗及溫度計，在燒瓶內放入含 60% 乙二胺的水溶液 33.3 克 (0.333 克分子)、氰化鈉 81.5 克 (1.66 克分子) 及氫氧化鈉 7.0 克，並以水稀釋至 200 毫升。混合液的溫度維持在 10°C ，在攪拌下緩緩由分液漏斗加入甲醛 (約 36%) 27.8 克 (0.333 克分子) 稀釋至 200 毫升的溶液。在加入過程中維持溫度不變，全部溶液在 20 小時內加完。待甲醛溶液全部加入後，使反應物溫度升高至 60°C ，然後進行真空蒸餾，待餾出液約達 200 毫升時即行停止。使反應液的溫度冷至 16°C ，再按前法在攪拌下加入甲醛 13.9 克 (0.166 克分子) 稀釋至 100 毫升的溶液。在加入過程中亦維持溫度不變，全部溶液在 8 小時內加畢。混合液再如前法進行真空蒸餾，待餾出液約達 100 毫升時停止蒸餾。如此重複進行至 1.66 克分子的甲醛全部加入為止。每次加入甲醛的數量、反應時間、作用溫度及蒸餾除去的水分量見表 4。

經上述作用後，得到澄清且幾乎無色的溶液，用水稀釋至 1 升，在攪拌下以 6M 硫酸中和 (約 2 小時) 至 pH 1.2，中和後繼續攪拌 2 小時使沉淀完全。濾取白色的乙二胺四乙酸沉淀，以少量水洗滌二次，在 110°C 干燥 2 小時，產量 93.3 克 (合理論量 96%)。

【分析結果】 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$

計算值 (%): N 9.53

實驗值 (%): N 9.50

表 4 乙二胺四乙酸的合成条件

加入甲醛量 (克分子)	反应时间 (小时)	反应温度 (°C)	蒸馏除去的水量 (毫升)
0.333	20	10	200
0.166	8	16	100
0.166	8	16	100
0.166	6	25	100
0.166	6	25	100
0.166	4	30	100
0.166	4	30	100
0.166	4	30	100
0.166	4	30	200

藤名达氏^①同样以 33.3 克 (0.333 克分子) 的乙二胺及氰化钠 (1.66 克分子) 进行实验, 在合成时, 除甲醛按照方法 I 分次加入外, 将氰化钠也分次加入, 且反应时间缩短 10 小时。每次加入氰化钠和甲醛的数量、反应时间及蒸馏除去的水量见表 5。

表 5

加入氰化钠量 (克分子)	加入甲醛量 (分子数)	反应时间 (小时)	蒸馏除去的水量 (毫升)
0.333	0.316	10	100
0.166	0.166	8	100
0.166	0.166	8	100
0.166	0.166	6	100
0.166	0.166	6	100
0.166	0.166	4	100
0.166	0.166	4	100
0.166	0.166	4	100
0.166	0.232	4	200

① 藤名达, 化学世界, 11, 601 (1956)。

作用后得淡黄色澄清稠厚的溶液,再按上法进行中和、过滤、洗涤,在110°C干燥2小时,产量80~88克(合理产量82~91%)。

产品的螯合能力经分析符合化学试剂及其标准的规定。

〔方法II〕 改良法^①。

合成反应及其所用原料量与方法I相同,但改进了反应条件,使反应时间大大缩短,产量则略为减低。合成过程中每次加入的甲醛量、反应时间、作用温度和蒸馏除去的水量见表6。

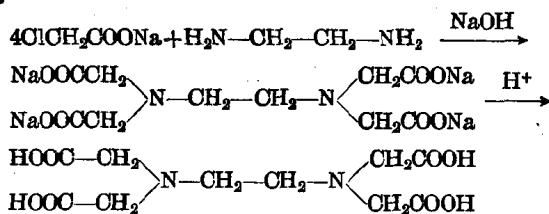
表6 乙二胺四乙酸改进方法的合成条件

加入的甲醛量 (分子数)	反应时间 (小时)	反应温度 (°C)	蒸馏除去的水量 (毫升)
0.333	6	20	100
0.333	4	25	100
0.333	4	30	100
0.333	3	35	100
0.333	3	35	400

作用后得淡红棕色的溶液,按方法I进行中和、过滤、洗涤,在110°C干燥。产量76.5克(合理产量79%)。

〔方法III〕 缩合法。

乙二胺四乙酸可由乙二胺与氯乙酸直接缩合而成,反应过程如下:



① 翁元凯,李慕珍,化学世界,12,113(1957)。