

絡 合 滴 定 法

G. 許伐辰巴赫 著

馬立人 夏壽萱 陶又訓 譯

梁 樹 叔 校

科 學 出 版 社

1960

G. SCHWARZENBACH

DIE KOMPLEXOMETRISCHE TITRATION

Ferdinand Enke Verlag Stuttgart

1957

內 容 簡 介

使用氨羧絡合剂来进行滴定不过只有十年的历史,但已引起了世界各地的科学工作者的注意,并且获得了高度发展,近年来由于找到了性能更良好的指示剂和掩蔽剂,而使此方法的使用范围更为广阔。

本书内容主要是研究氨羧絡合剂及其性质和作用、滴定方法、滴定曲线、指示剂(包括金属指示剂)等,其次是叙述操作方法(包括钙、镁、铜、银、钴、铁、钍、铀、钼、镍、铜、锌、镉、汞、铝、钨、钨、钨、钨等以及一些间接测定),可供从事化学分析的工作人员(如水、合金、药物、矿石、土壤等的分析人员)参考,也可供分析化学教学参考之用。

絡 合 滴 定 法

G. 許伐辰巴赫 [瑞士] 著

馬立人、夏寿萱、陶义訓 譯

梁 树 权 校

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1960 年 10 月第 一 版

1960 年 10 月第一次印刷

(印) 00001—13,000

书号: 2296 字数: 00,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 4 1/8 插页: 1

定价: 0.55 元

2649/30

第三版序

本书第三版和第二版刊行日期如此之近，以致不必作任何修改。值得注意的是在这期间出现的工作中有用乙二胺四乙酸滴定¹⁾，以及络合高频滴定²⁾和热函滴定³⁾。特别研究热烈的是金属指示剂⁴⁾。著者以前研究过的染料：铬黑 R、铬黑 B、铬蓝 SE，现在亦采用于实际分析中，在某些特殊例中比酸性铬黑 T 良好。至于钆的滴定，尚推荐更多的铬紫 2R 型的偶氮染料作指示剂(参阅五)。再则，在染料分子中引入亚胺二乙酸基作取代基团，使新物质成为金属络合剂(参阅本书末“结语”)，如金属钆(参阅五中第一节)的原则已推广使用。如此已制得一萤光黄衍生物，以及磺钆衍生物，均与金属离子产生颜色变化。实际分析将会说明，这些金属指示剂比原有者是否较为优良。

1957 年 5 月于瑞士苏黎世

Gerold Schwarzenbach

[梁树权译]

-
- 1) G.W. C. Milner and J. L. Woodhead, *Analyst* **81**, 427(1956).
 - 2) R. Hara and Ph. W. West, *Anal. chim. Acta* **14**, 286(1956).
 - 3) J. Jordan and T. G. Alleman, *Anal. Chem.* **29**, 9(1957).
 - 4) 参阅 A. J. Barnard jr., W. C. Broad and H. Flaschka, *Chemist Analyst* **45**, 86(1956); **46**, 18 (1957) 的回顾论文。

04691

第二版序

本书第一版出版后,仅經六个月即告售罄。这就說明,絡合滴定法已經风行于許多實驗室中。在第二版內增添了過去一年半以來在这方面的进展,包括 133 篇注有星号的新文献;其中也有数篇是关于絡合滴定法的概括性报导^{[31*,67*,71*,72*,77*]1)}。在較近期內最主要的改进是新穎金属指示剂的获得及隱蔽剂的发现。此外,在极譜分析、安培滴定和光度法中“絡合宗”也頗为重要。关于这些物理方法在本冊中討論得不多。再者,关于在阴极上从乙二胺四乙酸汞生成乙二胺四乙酸的可能性亦未予論及,而利用这一現象能对各种金属进行一种有趣的庫伦测定²⁾。

关于光譜图測繪以及某些滴定操作法的实验复核,著者謹向 Jürg Meien 博士, J. Kallen, F. Britt, A. Küng, E. C. Urzinger 諸氏致謝。

1956 年 8 月于瑞士苏黎世

Gerold Schwarzenbach

1) 同时尚有上野景平的絡合滴定法(日文)专著出版。

2) Ch. N. Riley 等: Anal. Chem. **28**, 443, 520(1956)。

第一版序

約在十年前我們开始从事于氨三乙酸和乙二胺四乙酸的金属絡合物形成方面的定量研究。由于絡合物的高度稳定性及其简单的組成,使我們知道有可能利用这些氨基多羧酸作为滴定剂。这一点最早是于1945年春瑞士化学会中,在一篇题为“酸、碱及絡合剂”的报告中提出的¹⁾。当时是将金属阳离子当作Lewis酸,以螯合剂当作Brönsted碱来与氢离子及氢氧离子相比拟的,同时也演示了在重金属盐溶液中加入呈碱性反应的上述氨基多羧酸碱金属盐(Na_3X 或 Na_4Y)溶液时滴定終点的pH跃变。

在我們当时所合成的并作了定量研究的亚胺二乙酸的不少种衍生物中也包括氨基三氧嘧啶二乙酸^[147]。这一化合物系自氨基巴比土酸制得,反应混合物呈深紅色,这是因为受空气的氧化而生成了少量紫尿酸铵的緣故。当用自来水——硬水——洗涤反应器皿时偶然观察到由鈣所引起的顏色变更,經研究后查明这现象是与酸碱指示剂类似。这样就产生了金属指示剂的观念^[166]。紫尿酸铵自然就应用于鈣的滴定^[150],同时并找寻其他的金属指示剂。我們特別注意工业用的媒染料和媒染酸性染料,这样就促使Walter Biedermann在C. Brenner的提議下找到了鉻黑类(Eriochrome)染料。平衡測定試驗証明,酸性鉻黑T是此类染料中最适于我們要求的^[151],这样就找到了最重要的金属指示剂。

在1948年1月首次报告了用酸性鉻黑T直接滴定水硬度的方法^[9]。这篇論文起初并未引起任何反应,直到两年之后其他的美国实验室才作了有关这方面的报导^[34,36,66,105,106,181]。此后发展突飞猛进,至目前(1954/55)已有将近二百篇有关絡合滴定的論

1) Schweiz. Chemiker-Zeitung, 1945.

文。其中日益重要的是碱土金属的滴定。用絡合滴定法测定重金属的研究发展得較晚，在这一方面最初遇到的困难是“絡合宗”与金属指示剂的反应的专一性很差。在很早我們也指出了例如利用氰化物作隱蔽的可能性^[9]。在同时滴定和間接法中的一些极为重要的改进应当归功于其他的作者，尤其是 H. Flaschka, R. Přibil 及 J. Kinnunen。

目前已有一系列关于絡合滴定法的概括性論著^[22,53,54,79,97,117]。至 1955 年已經是本法誕生十年之庆，但尚未出現有关于这一新穎滴定方法的理論的报导。因此在目前宜加以补叙、回顧并瞻望将来的发展十分重要。在本册中将列述从理論知識会得到滴定操作中的重要事实。

著者在絡合滴定法的发展过程中得到很多帮助。首先需要向著者的共同工作者及学生們致謝，尤其是 H. Ackermann, G. Anderegg, W. Biedermann, H. Gysling 及 A. Willi 諸位先生。此外亦常承 Přibil 博士, Flaschka 博士及 Kinnunen 先生将新的发展見告，在此亦致以热烈的謝忱。

最后本研究受到瑞士国民經濟基金会 (Schweizerische Volkswirtschaftsstiftung), 郁蒂岡化学工厂 (苏黎世湖畔郁蒂岡) 和 J. R. Geigy 股份有限公司 (巴塞尔城) 在經濟上的支持。著者对这些帮助謹致以衷心謝意。

1954/1955 冬于瑞士苏黎世

Gerold Schwarzenbach

本書中所用符號說明

符号

- M^{ν} : 带电荷(+ ν)的金属阳离子。
- A^{-1} : 一种简单络合剂,如 NH_3 , OH^- , 醋酸根离子等。
- $Z^{-\mu}$: 螯合剂 (Chelatkomplexbildner) 的总符号,例如多胺分子或氨三乙酸及乙二胺四乙酸的阴离子,或是金属指示剂染料阴离子。专用符号如下:
- tren: β, β', β'' -三氨基三乙胺(β, β', β'' -Triaminotriäthylamin);
- penten: 四[β -氨基]乙二胺 (Tetrakis-[β -aminoäthyl] äthylendiamin);
- X^{-3} : 氨三乙酸(Nitrilotriessigsäure)的阴离子;
- Y^{-4} : 乙二胺四乙酸 (Äthylendiamintetraessigsäure) 的阴离子;
- $F^{-\mu}$: 金属指示剂 (Metallindikator) 的染料阴离子;
- NTE: 氨三乙酸的任何型式;
- AcDTE: 乙二胺四乙酸的任何型式。

計算用数目

- i : 络合物 MA_i 中配位体的数目。
- n : 某金属 i 的最大可能值。
- j : 电离阶段 $H_jZ^{i-\mu}$ 的酸性质子数。
- m : 在强酸性溶液中 i 的最大可能值。

浓度

- $[]$: 列于括号中的质点的浓度采用每升克分子数为单位;例如 $[M]$ 表示游离的溶剂化的金属离子的浓度。略去质点的电荷。
- $pM = -\log[M]$.
- $[]_t$: 分析上的总浓度,例如 $[M]_t$ 为溶液中金属的总浓度; $[Y]_t$ 为乙二胺四乙酸的总浓度,包括其所有电离阶段以及在金属络合物中的。
- $[]'$: 同类物浓度的总和,例如:
- $[M] = \sum_{i=0}^n [MA_i]$ 为未与乙二胺四乙酸或氨三乙酸结合的金属总浓度。

$[Z]'$ $= \sum_{j=0}^m [H_jZ]$ 为未与金属结合的螯合剂(例如乙二胺四乙酸)的总浓度。

系数

a : 在一滴定中每克分子的待测定成份所耗用的滴定剂的克分子数,例如每克原子金属所耗用的乙二胺四乙酸的克分子数,或每克原子金属所用氢氧化钠的克分子数。在等当点(终点)时为整数 1, 2, ……等。

α_H : 在氢离子浓度 $[H]$ 时的分配系数 $[Z]'/[Z]$ 。

β_A : 在配位体浓度 $[A]$ 时的分配系数 $[M]'/[M]$ 。

$\gamma_H = \frac{1}{[Z]} \cdot \sum_{j=1}^m j \cdot [H_jZ]$ 在氢离子浓度为 $[H]$ 时对络合剂 Z 的酸性质子的分配系数。

平衡常数

K, κ : 质量作用公式中的浓度平衡常数。这些常数仅适用于某一给定的离子强度 μ 和给定的温度。在本书中的一切数值都是在 $\mu = 0.1$, 温度 20°C 。

K : 各个反应步骤的常数,例如:

$K_{H_jZ} = \frac{[H_jZ]}{[H] \cdot [H_{j-1}Z]}$ 为 H_jZ 的形成常数,亦即

$H^+ + H_{j-1}Z^{i-1-\mu} \rightarrow H_jZ^{i-\mu}$ 这一步骤的平衡常数。

$K_{MA_i} = \frac{[MA_i]}{[A][MA_{i-1}]}$ 为 MA_i 的个别形成常数,亦即

$A^{-\lambda} + MA_{i-1}^{-(i-1)\cdot\lambda} \rightarrow MA_i^{i\cdot\lambda}$ 这一步骤的平衡常数。

κ : 一系列反应步骤的总常数,例如:

$\kappa_{H_jZ} = \frac{[H_jZ]}{[Z] \cdot [H]^j} = K_{HZ} \cdot K_{H_2Z} \cdot K_{H_3Z} \cdots K_{H_jZ} = \prod_{i=1}^j K_{H_iZ}$

为总反应 $Z^{-\mu} + jH^+ \rightarrow H_jZ^{i-\mu}$ 的平衡常数。

$\kappa_{MA_i} = \frac{[MA_i]}{[M] \cdot [A]^i} = K_{MA} \cdot K_{MA_2} \cdot K_{MA_3} \cdots K_{MA_i} = \prod_{j=1}^i K_{MA_j}$

为总反应 $M^{\nu} + iA^{-\lambda} \rightarrow MA_i^{\nu-i\cdot\lambda}$ 的平衡常数。

$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]}$ 螯合物的形成常数。此时常不必区别个别常数和总常数,因为无高级的络合物 MZ_2, MZ_3 等需加考虑。

$$\left. \begin{aligned} k_{MZ'} &= \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]'} \\ K_{M/Z} &= \frac{[MZ]}{[M]' \cdot [Z]} \\ K_{M'/Z'} &= \frac{[MZ]}{[M]' \cdot [Z]'} \end{aligned} \right\}$$

螯合物 MZ 的表观形成常数。用于某种氢离子浓度和配位体浓度[H]和[A]，它们常以指数形式注明，

目 录

第三版序.....	i
第二版序.....	ii
第一版序.....	iii
本书中所用符号说明.....	vii
引言.....	1
一、氨羧络合剂(“络合宗”).....	6
二、络合物的形成.....	9
三、络合滴定中的各种滴定法.....	10
四、络合滴定的滴定曲线.....	15
五、络合滴定中的颜色指示剂.....	27
1. 金属指示剂.....	27
2. 仅对氢离子变化的指示剂.....	42
3. 氧化还原指示剂.....	43
4. 不用有机指示剂的光学终点标示法.....	45
六、同时滴定概论.....	45
七、操作方法.....	50
1. 应用乙二胺四乙酸的金属一般碱滴定法.....	54
2. 应用氨三乙酸的金属一般碱滴定法.....	55
3. 第二法的另一种形式——碘滴定法.....	56
4. 镁的直接滴定, 应用酸性铬黑 T.....	56
5. 钙的取代滴定, 应用酸性铬黑 T.....	58
6. 钙、镁总和测定法, 应用酸性铬黑 T. 水硬度的滴定.....	59
7. 锶及钡的取代滴定和返滴定, 应用酸性铬黑 T.....	60
8. 钙的直接滴定, 应用紫尿酸铵.....	63
9. 钙的直接滴定, 应用金属酞.....	65
10. 锍(或锶)的直接滴定, 应用金属酞.....	65

11. 輕稀土金屬的直接滴定, 应用酸性鉻黑 T	66
12. 鉻的返滴定, 应用三价鉄及水楊酸	67
13. 鈷的直接滴定, 应用邻苯二酚紫	68
14. 錳的取代滴定, 应用酸性鉻黑 T	69
15. 三价鉄的直接滴定, 应用鈦鉄試剂、水楊酸、磺基水楊酸或鉻 (煤)天藍 S	70
16. 三价鉄的直接滴定, 应用标准色基藍	70
17. 二价鈷的直接滴定, 应用紫尿酸銨	71
18. 二价鈷的返滴定, 应用酸性鉻黑 T	72
19. 鎳的直接滴定, 应用紫尿酸銨	72
20. 鎳的返滴定, 应用酸性鉻黑 T	74
21. 銅的直接滴定, 应用紫尿酸銨	74
22. 鋅和鎳的滴定, 应用酸性鉻黑 T	76
23. 鋅的滴定, 应用二甲联萘胺	79
24. 汞的取代滴定, 应用酸性鉻黑 T	80
25. 鋁的返滴定, 应用酸性鉻黑 T	80
26. 鋁的返滴定, 应用三价鉄及水楊酸	81
27. 鋁的返滴定, 应用鋅和二苯基縮二氨基硫脲(二噻宗)	82
28. 鈷的直接滴定, 应用酸性鉻黑 T	83
29. 鈷的取代滴定, 应用酸性鉻黑 T	83
30. 鉛的滴定, 应用酸性鉻黑 T	84
31. 鉍的直接滴定, 应用邻苯二酚紫	85
32. 鈉的間接滴定	86
33. 磷酸根的間接滴定	87
34. 硫酸根的間接滴定	88
35. 氰化物的間接滴定	89
36. 銀、鹵素和硫氰酸根的間接滴定	90
37. 鈣的間接滴定	91
結語	92
参考文献	97
增补文献	106
索引	115

引 言

化学反应必須符合下列条件才能用作滴定法的基础:

1. 反应必須迅速,
2. 必須定量进行,
3. 必須有足够大的自由能.

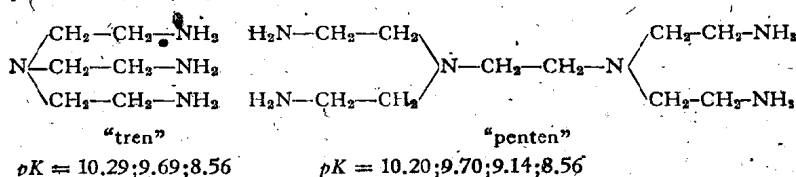
此外,通常尚要能找到反应終点的指示,这可以是指示剂的顏色变换,或者是指示电极的相应变化,也可利用导电性以及滴汞电极的扩散电流.

金属絡合物形成时,一般并不能切合上述三个条件. 就一方面而言,在形成稳定的“渗透絡合物”(Durchdringenkomplex)时(例如三价铬及三价鈷的絡合物),反应进行較緩慢. 在另一方面,无数的“普通絡合物”的形成,常几乎是瞬間的,但它們的結合較弱,結果就不能符合第三項要求. 例外的有 Hg^{+2} , Ag^{+} 及 Ni^{+2} , 它們的絡合物形成,尤其是与氰根的絡合,在很早以前就用作某些滴定法的基础^[96].

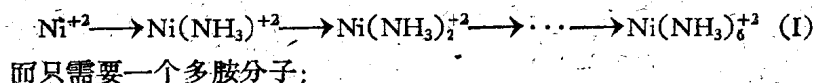
普通絡合物形成时,通常也不能符合第二項要求. 水溶液中的金属阳离子,当其水合层中的水分子为其他配位体,例如为 NH_3 或 CN^- 所取代时往往是分步进行^[10]. 因此,这反应就象在中和多元酸时的分段情况一样. 在繼續加入絡合剂时,生成一系列不同的絡合物,且常是数种絡合物以相当大的浓度同时存在于溶液中,这是因为它們各阶段是相互掩迭的. 最后,只是在加入了一定的过量絡合剂后,絡合物的形成才趨完全. 因此,在其終点的时候并没有金属浓度对数值的迅速下降,亦沒有游离配位体(絡合剂)浓度的迅速上升可作为标志. 終点是拖长的,与极弱的多元酸,例如多元酚的中和終点相仿^[139,141].

如果将金属所需的配位体互相联接就可使情况有所改善. 我

們可用一有机的多胺替代很多个别的氨分子与金属阳离子作用；在多胺中，其碱性氮原子位于碳骨架中，使形成絡合物时形成五員或六員的整合环^[139]。我們以結構式如下的四胺或六胺为例，二者可用簡写“tren”（β,β',β''-三氨基三乙胺或三亚乙基四胺）及“penten”（四[β-氨基乙基]乙二胺或五亚乙基六胺）来表示^[133,142]。



应用这种整合剂^[107]，在一方面簡化絡合物形成的定量关系，从而消除分段現象^[141]，因为此时金属阳离子不是需要四或六个单独的氨分子：



在另一方面尚获得所謂整合效应（Chelateffekt）^[40,53*]，即整合物的稳定性大于相应的由簡單配位体所形成的絡合物。例如，在本例中，由 I^[10] 及 II^[142] 二反应的平衡常数 K_I 及 K_{II} 比值的对数，即得整合效应的数值：

$$K_I = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{NH}_3]^6} = 3.1 \times 10^8$$

及

$$K_{II} = \frac{[\text{Ni}(\text{penten})]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{penten}]} = 2 \times 10^{19} \quad (1)$$

$$\text{整合效应} = \log K_{II} - \log K_I = 10.8 \quad (2)$$

由本例中的数字可以看出，整合效应是大得惊人。如表 1 可見，不仅鎳是如此，而是所有的例都是这样。这种整合效应的通性是由于熵的效应，而与該金属离子的配位鍵^[140,17*,20*,70*]的坚牢性无关。表 1 中的第 2 至第 7 栏是有关金属离子 M 的各种氨絡合物 $\text{M}(\text{NH}_3)_i^{+v}$ 的形成常数^[10]：

$$K_i = \frac{[M(NH_3)_i]}{[M(NH_3)_{i-1}] \cdot [NH_3]} \quad (3)$$

式中 i 为自 1 至最高配位数 n 間所有的数值。由这些个别常数可得出氨络合物逐步形成的一个概念。各单独常数的乘积等于有关络合物的所谓总形成常数 K_i :

$$K_i = \frac{[M(NH_3)_i]}{[M][NH_3]^i} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_i = \prod_{j=1}^i K_j \quad (4)$$

表 1 的第 8 及第 9 栏载有 $i = 4$ 及 $i = 6$ 时的 K_i 值。如果将 K_4 及 K_6 这些常数与有机物四胺及六胺的形成常数 $K_{M(tren)}$ 及 $K_{M(penten)}$ 相比较^[13,14], 我們就可以計算螯合效应。

表 1 氨络合物的形成常数

温度 20°, 溶剂的离子强度为 0.1 (引自文献[10, 133, 142])

1 离子 阳	2 $\log K_1$	3 $\log K_2$	4 $\log K_3$	5 $\log K_4$	6 $\log K_5$	7 $\log K_6$	8 $\log K_4$	9 $\log K_6$	10 $\log K_{Mren}$	11 $\log K_{Mpenten}$
Zn	2.27	2.34	2.40	2.05	—	—	9.06	—	14.65	16.24
Cu	4.13	3.48	2.87	2.11	—	—	12.59	—	18.8	22.4
Ni	2.75	2.20	1.69	1.15	0.71	-0.01	7.8	8.5	14.4	19.3
Cd	2.60	2.05	1.39	0.88	-0.3	-1.7	6.92	4.92	12.3	16.8
Ag	3.20	3.83	—	—	—	—	—	—	7.8	—

由图 1 可得在滴定过程中关于螯合形成效应的一个概念^[14]。我們仍选用镍为例, 一方面用氨, 另一方面則用六胺“penten”滴定。我們把每个 Ni^{+2} 所加入的氨中氮原子数列为横座标, 而纵座标为 pNi 值($pNi = -\log[Ni]$); 后者与碱滴定中的 pH 相当。

当然, 在未缓冲的金属盐溶液中加入胺碱, 不仅使镍的浓度发生改变, 同时也使 pH 改变, 而确会暂时生成氢氧化镍沉淀。如果滴定时有大量过剩的氯化镍存在, 则可以避免这种沉淀现象。这盐的作用是使 pH 值只緩慢上升。这些考虑导致下文以及图 1 所述及的滴定条件:

欲滴定金属阳离子的总浓度 $[Ni]$, 均为 10^{-3} 。

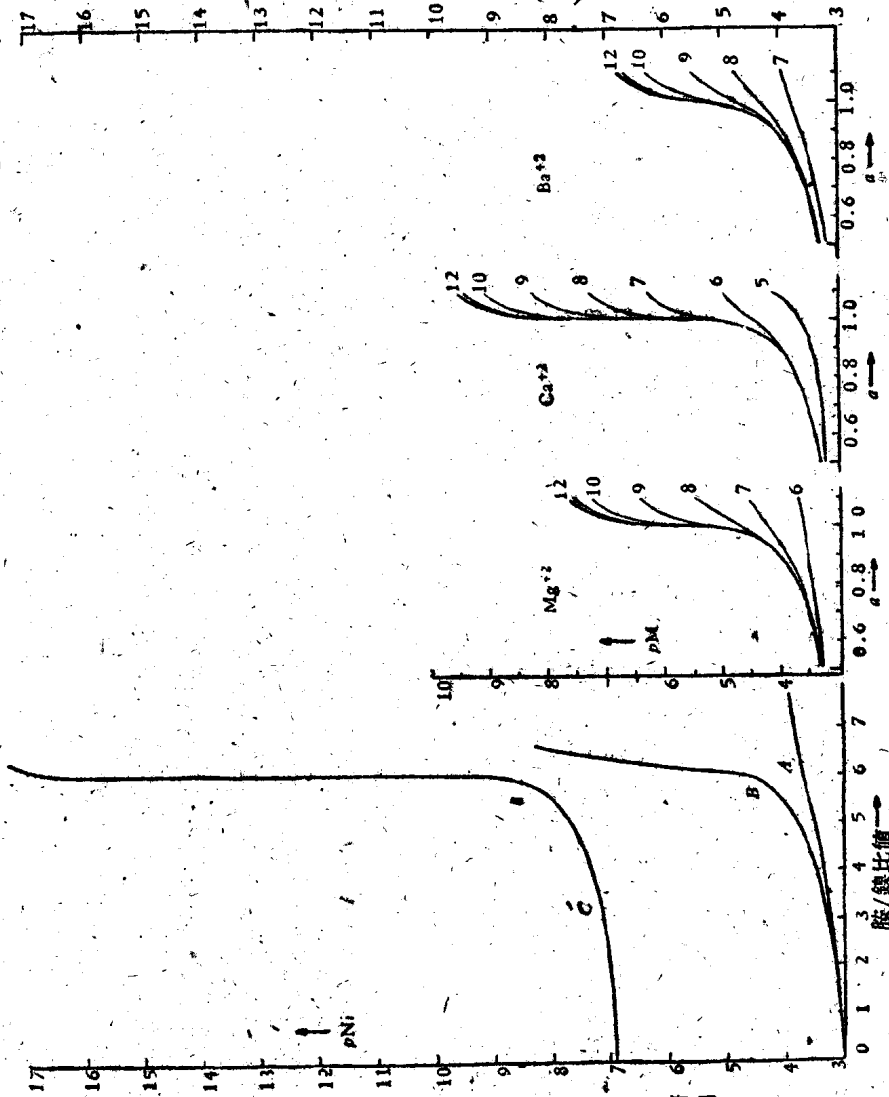


图 1 用羧和六胺
“penten”测定。详 13
细说明见正文第 5
页。

图 4 镁的滴定曲
线，在各 pH 值时用
乙二胺四乙酸滴定。

图 5 钙的滴定曲
线，在各 pH 值时用
乙二胺四乙酸滴定。

图 6 钡的滴定曲
线，在各 pH 值时用
乙二胺四乙酸滴定。

图 1

图 4

图 5

图 6

曲綫 A 說明在 0.1M 氯化銨存在時，用氨滴定上述鎳量的情況。至等當點 $a = 6$ 克分子氨/1克原子鎳時，游離鎳離子的濃度僅下降至原值的 1/5；因此，在此實無 pNi 躍變。絡合物形成只是在加入大量過剩的氨以後才漸趨完全。

曲綫 B 則完全不同，此時同樣有 0.1M 氯化銨存在，但系用六胺滴定。我們在這裡能得到一個可觀的 pNi 躍變，但並不是完全剛好在等當點處，而是出現得較遲，因一俟所有的鎳結合後， pH 值亦開始迅速上升，因而“penten”絡合物的穩定性即行增高。

用贅合劑滴定时，使 pH 值恆定并選用較高的 pH ，則情況要好得多。曲綫 C 表示用“penten”在等量的氯化銨 ($c = 0.1$) 及氨 ($c = 0.1$) 存在時，亦即在 $pH = 9.3$ 的緩沖液中滴定的情況。氨的加入使鎳變為氨絡合物，結果使 pNi 值增高，故滴定曲綫並不是自 $pNi = 3$ 開始，而是在 $pNi = 6.9$ 開始。在滴定過程中，氨絡合物即變成“penten”絡合物，最後出現 pNi 的躍變，這次是與等當點完全相符，後者包括整整六個單位，較用氫氧化鈉滴定鹽酸時所得的 pH 躍變尚稍大[†]。

圖 1 的例說明，應用有机的多胺作為滴定溶液，可以進行滴定。但此法只能局限於那些易與鹼性氮配位原子結合的金屬陽離子，主要是銅、鎳、鈷、鋅、鎘及汞。多胺尚有另一缺點，即其絡合物對酸十分敏感，因為該絡合劑能加合數個質子。例如，六胺“penten”在 $pH = 7$ 時即已成為四銨離子 $H_4penten^{+4}$ ；因此，金屬離子于形成絡合物時就必須釋出四個質子：



與反應 II 比較，我們在 $pH = 7$ 時遇到的是反應 III；我們不能得到常數 K_{II} (公式 1)，而是將得到一個小得很多的絡合物表觀穩定常數，在 $pH = 7$ 時，其值如下：

$$(K_{Ni(penten)})'_{pH=7} = \frac{[Ni(penten)]}{[Ni] \cdot [penten]} = 4.9 \cdot 10^9$$

其中 $[penten]'$ 值表示未與鎳相結合的絡合劑總濃度：

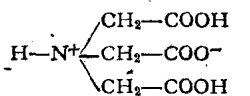
†) 圖 1 中的曲綫係依表 1 中的常數按方程式計算而得，與第四章所載相似。

$$[\text{penten}]' = \sum_{i=0}^4 [\text{H}_i \text{penten}]$$

虽然如此,多胺在絡合滴定中仍然是很受注意的物质,借此可进行一系列有选择的滴定。可惜的是它們在目前尚很难制成十分純粹的形态;因此,将它作为滴定标准物质的研究尚少。

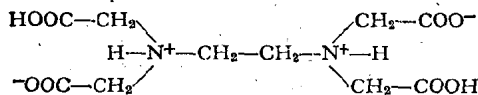
一、羧絡合劑(“絡合宗”)[145—165]

目前在絡合滴定法中应用得最多的絡合剂是氨基多元羧酸,其中乙二胺四乙酸(AeDTE)是占首要的地位。只是在滴定方式IV中(見下文)氨基三乙酸(NTE)才更为适宜。关于我們研究过的其他的“絡合宗”的分析应用将在本书最后略作介紹。



氨基三乙酸(NTE 或 H_3X)

pK 1.9; 2.49; 9.73^[157]



乙二胺四乙酸(AeDTE 或 H_4Y)

pK 2.0; 2.67; 6.16; 10.26^[155]

我們分別用 X^{-3} 及 Y^{-4} 表示这两种酸的阴离子。在质量作用公式中略去所带电荷以資簡化。符号 Z^{-n} 为絡合剂的通式。例如, Z^{-n} 可以代表 X^{-3} 及 Y^{-4} , 或者是其他氨基多元羧酸的阴离子或一种多胺。

氨基三乙酸及乙二胺四乙酸分別含有四或六个配位原子与金属阳离子形成五員螯合环; X^{-3} 离子含一个碱性氮原子和三个羧基氧原子, Y^{-4} 离子含两个碱性氮原子和四个羧基氧原子。与“tren”及“penten”等碱类不同之处,在于上述絡合剂的末端已非氨基而系羧基。— COO^- 作为金属阳离子的配位体的能力可以从醋酸离子的性質作出估計^[11]。醋酸絡合物确非稳定的締合物,但它能与几乎一切的多价阳离子締合。如果这普遍絡合傾向能由于螯合效应