

絡合滴定及其应用

R. 蒲希比讲授

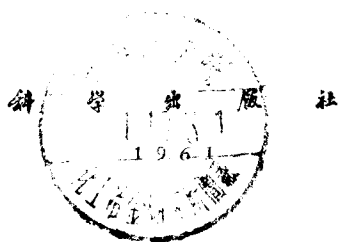
科学出版社

絡合滴定及其应用

R. 蒲希比 讲授

陈永兆 汪尔康
庞叔微 蔡超秀 譯
李芥春 洪水皆

梁树权 編校



內 容 簡 介

本书是从捷克斯洛伐克专家 R. 蒲希比博士在 1959 年来我国讲学的讲稿译出的, 其中介绍了絡合滴定的原理, 絡合滴定的指示剂, 主要的絡合滴定方法, 典型的实验步骤以及该法在合金分析中的应用和新近的发展。

本书可供高等院校化学、化工、冶金、农业化学、药化学系的师生及分析化学工作者参考之用。

絡 合 滴 定 及 其 应 用

R. 蒲希比 讲 稿

陈永光 汪尔康 庞叔薇 译
蔡楚秀 李芥春 洪水皆

梁 树 叔 编 校

※

科学出版社出版 (北京中阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

1961 年 9 月第 一 版 书号: 2382 字数: 123,000
1961 年 9 月第一次印刷 开本: 787 × 1092 1/27
(京) 00001-10,000 印数: 5 17,727

定价: 0.70 元

前 言

捷克斯洛伐克国家奖金获得者。捷克斯洛伐克科学院化学研究所分析室主任 R. 蒲希比(Dr. R. Pribil) 博士是深入研究絡合滴定方面有成就的学者之一，也是絡合滴定的积极开拓者。十几年来，他积极从事于絡合滴定的研究，在冶金分析方面的应用頗有贡献，特别是近几年来，对于合成新型絡合滴定指示剂和特效隐蔽剂的应用方面的研究，已获得巨大的成就。此外，尚丰富了有关羧酸絡合剂应用在重量法、比色法、极譜分析、电位滴定、电流滴定、电量法和定性分析方面的知識，并且在捷克斯洛伐克建立了有关絡合滴定的学派。目前，这一学派正在他和他的同事們的领导下，积极地开展有关絡合剂在分析上的应用的研究工作。

R. 蒲希比博士由于他在絡合滴定这一新領域的出色工作的結果，曾經应邀到过美洲、欧洲、亚洲和非洲的許多国家去講学。1959 年冬，应中国科学院的邀請，来我国講学，为时近二个月。

本书蒐集了 R. 蒲希比博士于 1959 年冬在北京中国科学院化学研究所所作的学术报告以及在化学研究所主办的絡合滴定学习班上所作的講演和实验操作等材料。这些学术报告和講演的内容不但新穎，而且丰富多彩，基本上总结了 1959 年以来有关絡合滴定方面的进展情况，詳細介紹了新型絡合滴定指示剂和隐蔽剂方面的应用的新成就，并且对捷克斯洛伐克絡合滴定学派的工作作了介紹。我們深信，这些报告和講演的編譯出版，将使这一新型的容量分析技术在我国更普遍地得到推广，对我国絡合滴定方面的研究工作起推进作用。

中国科学院化学研究所

1961 年 3 月

目 录

前言

第一篇 絡合滴定	1
一. 导言.....	1
二. 絡合滴定的原理.....	4
三. 絡合滴定的指示剂.....	8
四. 主要的絡合滴定法.....	17
五. 用各种指示剂的容量測定.....	42
六. 測定混合物中的阳离子.....	50
参考文献.....	66
第二篇 絡合滴定在合金分析中的应用	70
一. 第一分析組: 鉍、鉛、銅、鎳、汞、銀、鈮和鉍.....	70
二. 第二分析組: 砷、銻和錫.....	82
三. 第三分析組: 鉄、鋁、鉻、鈦、鈷、鎳、鈹、鎳、鈷、錳 和鋅.....	84
四. 第四分析組: 鈣和鎂.....	113
五. 罕用的測定.....	119
参考文献.....	120
第三篇 絡合滴定的示范实验	125
附 录: 螯合滴定的軌近发展	134
参考文献.....	144
附 表: 絡合滴定当量及其对数值	146

第一篇

絡 合 滴 定

一. 导 言

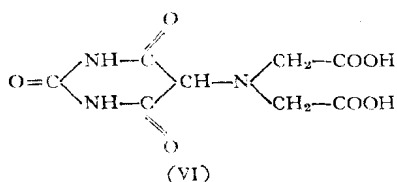
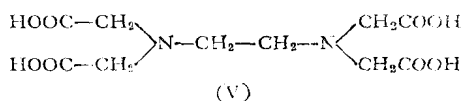
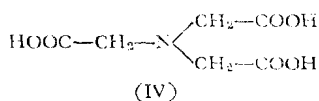
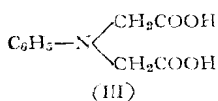
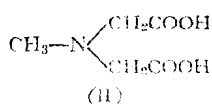
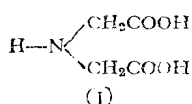
氨羧絡合剂的历史

远在第二次世界大战前已经知道有数种氨基酸如氨三乙酸(IV)与乙二胺四乙酸(V)具有惊人的能力,能在碱性介质中与钙和镁化合成为十分易溶且难离解的络合物。因此,这两物质可用水的软化和皮革的脱钙等等,其制造方法业已获得专利权。德国 I. G. Farben 公司介绍这类商品到市场上,用特里龙 A (Trilon A) 和特里龙 B 作为商品名称。

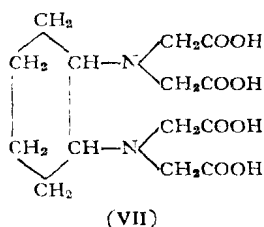
1945 年瑞士 G. 许伐辰巴赫 (Schwarzenbach) 教授与其共同工作者进行有关这些物质的较广泛的研究,特别着重于从其物理化学性质的观点进行研究,他们称这类物质为“氨羧络合剂”。它们几乎能与所有的阳离子在溶液中形成难离解的络合物,以致使用一般的分析反应往往不能检出这些阳离子。

根据许伐辰巴赫所创的定义,氨羧络合剂这名词是一组由与另一羧甲基 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) 与氮相连的 α -氨基酸。所以,它们的特征是至少具有一 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 基团。它们之中最简单的是氨二乙酸(I),其衍生物有甲基氨二乙酸(II),苯基氨二乙酸(III),氨三乙酸(IV),乙二胺四乙酸(V)和氨基丙二酰脲-N, N-二乙酸(VI)。

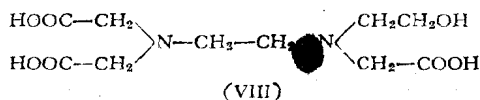
在这期间曾制备了许氨羧络合剂,并经许伐辰巴赫与其学派详细研究了其物理化学性质。由此,建立了可靠的理论基础,而

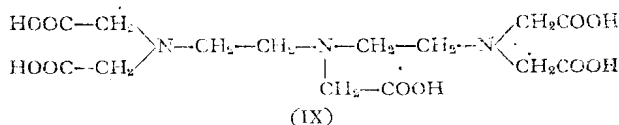


便于研究其他新的氨羧络合剂。较详细研究过的有苯基氨二乙酸(III)的衍生物,如各种在邻位、间位和对位的取代物,以及脂族多亚甲基二胺或环亚甲基二胺衍生物,1,2-环己二胺-N, N, N', N'-四乙酸(VII)。

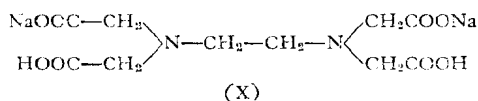


近年来,美国马萨诸塞州(Massachusetts)克拉克(Clark)大学的马特耳(Martell)教授及其共同工作者对氨羧络合剂也寄予很大的关注;他的学派合成了新的氨羧络合剂如N-羟乙基乙二胺三乙酸(VIII),二乙三胺五乙酸(IX),以及另外几种化合物,例如乙二胺四丙酸,乙二胺二丙酸二乙酸等等。





無論如何，氨羧絡合劑中最重要的還是乙二胺四乙酸或其二鈉鹽(X)，也是在本文中主要講述的化合物。



乙二胺四乙酸及其二鈉鹽在化學工藝和分析實驗室中逐漸增長的重要性，可由其產量的擴大得到證明，在目前這些物質已成為普通的化學藥品。世界上生產乙二胺四乙酸的有瑞士卓達根(Zofingen, 地名)的 B. Siegfried 公司，在二次世界大戰後一直據首要地位，並且是第一家介紹此酸及其二鈉鹽以化學純的形式到市場上，註冊名稱分別是氨羧絡合劑 II 和氨羧絡合劑 III。目前分析化學家們是知曉的(上述公司稱氨三乙酸為氨羧絡合劑 I)。其他公司在生產這些基本的氨羧絡合劑也不落後。其中著稱於化學市場上者如：

Versene [美國費明翰 (Framingham) 城的 Versene 公司]，
 Sequestren [美國羅茲島 (Rhode Island) 城的 Alrose 公司]，
 Sequestrol [英國曼徹斯特 (Manchester) 城的 Geigy 公司]，
 Titriplex [德意志聯邦共和國達姆施塔特 (Darmstadt) 城 Merck 公司] 以及其他。

在捷克斯洛伐克，國營 Kralupy 試劑公司生產的氨羧絡合劑命名為螯合劑 2 (Chelaton 2) 和螯合劑 3 (Chelaton 3)，它們完全適於分析的使用，並且在捷克斯洛伐克還製造一種此氨羧絡合劑四鈉鹽的強鹼性溶液，命名為“Syntron B”。

乙二胺四乙酸具有於瞬息之間在水溶液中形成非常難離解的絡合物的能力，乍視之頗令人驚訝。這類物質是完善的容量滴定劑，它的重要性的應用範圍深堪注意，而非一般其他容量滴定劑所可比擬的。

許伐辰巴赫于其研究工作开始时即重視这些事实，他也叙述了最早的用絡合滴定法测定阳离子，其中鈣和鎂的测定曾引起全世界专家的兴趣，这样，他創建了現代容量分析的一支——絡合滴定。

捷克斯洛伐克学派建議并使用“整合滴定 (chelatology)”一辞，合意較為广泛。此名詞包括所有基于形成內絡合物(螯合物)的容量测定，因此，容量滴定剂不仅限于氨羧絡合剂一类。

二. 絡合滴定的原理

定义：“絡合滴定”在狭义上說是用乙二胺四乙酸二鈉(整合剂 3)作为标准溶液的容量测定。为易于明了其類为简单的原理起見，讓我們簡單討論乙二胺四乙酸的物理化学行为。

乙二胺四乙酸(整合剂 2, 氨羧絡合剂 II, 特里龙 B, Versene, EDTA, ENTA, $C_{10}H_{16}O_8N_2$ ——分子量 292.10) 亦可用 H_4Y 表示，为白色物质，几不溶于水，不溶于无水乙醇、丙酮和苯。其鈉盐(从 NaH_3Y 至 Na_4Y) 溶于水而稍溶于乙醇。中和时，乙二胺四乙酸的

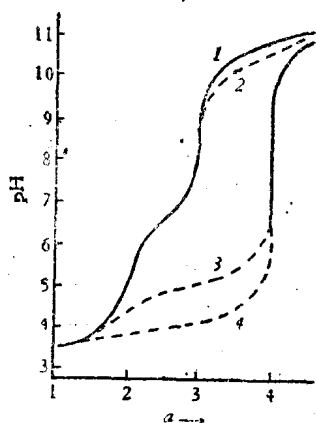
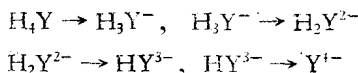


图1 用0.1N 氨氧化四甲
銨溶液中和乙二胺四乙酸
1. 无任何阳离子; 2. 有过
量鈉离子; 3. 有过量鎂离
子; 4. 有过量鈣离子。

行为恰如強的二质子酸(二元酸)，其第三当量的碱尚可用电位滴定記录(图1, 曲线1)。許伐辰巴赫和阿克曼(Ackermann)^[1]由此曲线导出相应的离解常数; 在0.1N 硝酸鈉溶液中，温度 20°C 时的 pK 常数值如下：

$$pK_1 = 2.0, \quad pK_2 = 2.67, \\ pK_3 = 6.16, \quad pK_4 = 10.26$$

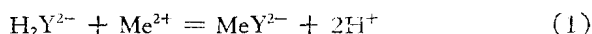
相应于：



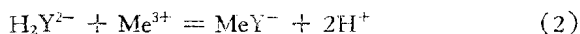
(这些符号代表相应的乙二胺四乙酸的阴离子。)

1. 絡合物的原始和結構:

如果有碱土金属离子共存时进行中和乙二胺四乙酸, 其行为完全不同(图 1, 曲线 3, 4). 我們可以当作强的四元酸滴定該酸. 这是由于具有弱酸性质 ($pK = 6.1$) 的阴离子 H_2Y^{2-} 参与絡合物的形成, 同时释出二质子(氢离子):

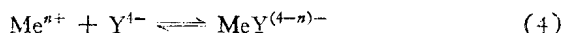


同理, 我們也可解释与四价和三价阳离子絡合物的形成:



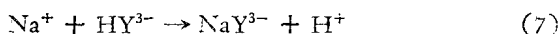
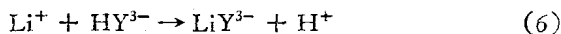
当形成絡合物时, 常常释出二当量的氢离子, 不論元素的价数. 实际上, 上述三反应式表示了絡合滴定的基本原理.

用数学分析方法处理乙二胺四乙酸的中和曲线, 在过量阳离子存在下, 許伐辰巴赫推导出相应的絡合常数以表示此平衡反应:



$$K_{MeY} = \frac{[MeY]^{(4-n)-}}{[Me^{n+}][Y^{4-}]} \quad (5)$$

这些絡离子的数值见表 1, 对于計算絡合物的稳定度非常重要. pK 值 (K_{MeY} 的負对数) 愈高, 絡合物愈稳定, 而能在較低的 pH 数值才离解. 对于所有二价至三价的阳离子除稍有例外, 上式是有效的. 一价阳离子和螯合剂 2 所形成的絡合物非常弱, 或者根本不形成絡合物. 从中和曲线 2 (图 1) 可以看出它与鈉形成絡合物的傾向非常小. 这些絡合物的形成仅在遵照下式允許形成 HY^{3-} 的 pH 范围之内:



同样, 由高频滴定的曲线或极谱研究可証明在中性溶液中与銀, 或在碱性溶液中与一价鉍能生成弱的絡合物.

除正常絡合物外, 有些阳离子在不同酸度下能与之形成酸式

表1 絡合物穩定常數

阳离子	絡合物	log K_{MeY}	阳离子	絡合物	log K_{MeY}
*Na ⁺	NaY ³⁻	1.66	Al ³⁺	AlY ⁻	16.13
*Li ⁺	LiY ³⁻	2.79	Y ³⁺	YY ⁻	18.09
Ag ⁺	AgY ³⁻	7.2	La ³⁺	LaY ⁻	15.50
*Mg ²⁺	MgY ²⁻	8.69	Ce ³⁺	CeY ⁻	15.98
Ca ²⁺	CaY ²⁻	10.96	Pr ³⁺	PrY ⁻	16.40
*Sr ²⁺	SrY ²⁻	8.63	Nd ³⁺	NdY ⁻	16.61
*Ba ²⁺	BaY ²⁻	7.76	Sm ³⁺	SmY ⁻	17.14
Mn ²⁺	MnY ²⁻	14.04	Eu ³⁺	EuY ⁻	17.35
*Fe ²⁺	FeY ²⁻	14.33	Gd ³⁺	GdY ⁻	17.37
Fe ³⁺	FeY ⁻	25.1	Tb ³⁺	TbY ⁻	17.93
Co ²⁺	CoY ²⁻	16.31	Dy ³⁺	DyY ⁻	18.30
Ni ²⁺	NiY ²⁻	18.62	Ho ³⁺	HoY ⁻	18.74
Cu ²⁺	CuY ²⁻	13.80	Er ³⁺	ErY ⁻	18.85
*Zn ²⁺	ZnY ²⁻	16.50	Tm ³⁺	TmY ⁻	19.32
Cd ²⁺	CdY ²⁻	16.46	Yb ³⁺	YbY ⁻	19.51
Hg ²⁺	HgY ²⁻	21.80	Lu ³⁺	LuY ⁻	19.83
Pb ²⁺	PbY ²⁻	18.04	Sc ³⁺	ScY ⁻	23.1
V ²⁺	VY ²⁻	12.7	Ga ³⁺	GaY ⁻	20.3
V ³⁺	VY ⁻	25.9	In ³⁺	InY ⁻	24.9
VO ²⁺	VOY ²⁻	18.77	Th ⁴⁺	ThY ⁻	23.2

* 0.1M KCl.

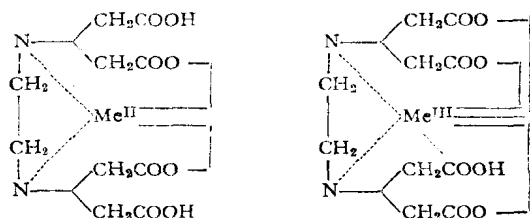
絡合物 (MeHY 型) 或碱式絡合物 (MeOHY)。不过, 它們的穩定度低于正常絡合物頗多。所以現不拟加以討論。

無論如何, 絡合物穩定常數的測定不是就如上述那样簡單。尤其对于絡合平衡, 根据式(1)—(3), 趨向右方的是非常穩定的絡合物, 簡單分析其中和曲綫是不夠的。我們只有采用比較复杂的方法。关于此点, 讀者可閱讀許伐辰巴赫近年发表在瑞士化学会会志 (Helvetica Chimica Acta) 上的論文, 或本人所著的“氨羧絡合剂在化学分析上的应用”^{*}。

从式(1)—(3), 我們也能間接推断这些氨羧絡合剂的結構, 形

* “Komplexony v chemické analyse”, 捷克文, 1957 年出版——編校者註。

成絡合物时往往是二价阳离子取代两氢离子；它以主价連至羧基上。配位价連到氮原子。四价和三价阳离子的情况相似。所以我们相信这些絡合物的結構如下：



2. 絡合物的性質：

二价和三价阳离子与乙二胺四乙酸(或其盐)生成的絡合物是絡阴离子 (MeY^{2-} 或 MeY^-)。四价金属与氨羧絡合剂形成不带电荷的絡合物 (MeY)。某些氨羧絡合剂盐(如鈉盐或鉀盐)及其酸式盐(如 $\text{H}_2\text{C}_5\text{Y}$)能制成固体。

目前，固体氨羧絡合剂盐中以氨羧絡合剂鎂鉀盐 ($\text{K}_2\text{MgY} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，亦称为鎂絡合物)在分析上最重要；瑞士齐格非公司已制造此絡合物。为不同的工业用途，美国 Versene 公司也推銷到市場上几种类似的物质，例如 Na_2CuY ， Na_2MnY ， Na_2CoY (称为 Versenates)。氨羧絡合剂的二价鉄盐的农业用途是能医治树木的鉄萎黄病，特別用于橘树；而氨羧絡合剂的鈣盐 (Na_2CaY) 是一种独特的解毒注射剂，用在鉛中毒的病例中，等等。

所有这些絡合物較氨羧絡合物本身更能溶于水，因此不易制成固体。通常須加过量乙醇使之自溶液中析出。

无色阳离子的絡合物也是无色的。有色阳离子的絡合物往往顏色加深。如二价鎳或銅的絡合物是藍色的，鈷是紅色，等等。三价鉻、鈷和錳的絡合物是深紫至寶石紅，可用于作这些元素的比色測定。

氨羧絡合物的特点是对碱性分析試剂的作用。氨不能沉淀氨羧絡合剂盐中的二价和三价金属。鎳、鈷、錳和鋅在氨羧絡合剂存在下不与硫化氢生成沉淀。同样，鈣在碱性溶液中不与草酸盐形

成沉淀，鋇也不為硫酸根沉淀，和鉛也不為碘化鉀沉淀；在微酸性溶液中鐵不和硫氰酸鉍或亞鐵氰化鉀起反應，同樣地能隱蔽對有機試劑的反應。當氨羧絡合劑存在時，鎳不能用丁二肟檢出，鈷也不能用 α -亞硝基- β -萘胺檢出。

即使非常靈敏的試劑如二巯脲在氨羧絡合劑存在下也只能與汞和銀起正反應——其餘的重金屬全部為氨羧絡合劑所隱蔽而不與二巯脲起反應。同樣，氨羧絡合劑鹽的高度溶解量是依賴於形成絡合物，在氨羧絡合劑的鹼性溶液中能很易溶解全部金屬氫氧化物、磷酸鹽、鎢酸鹽等等。甚至新生成的硫酸鋇沉淀也很易溶解於氨羧絡合劑的氨溶液中。

在各類分析中利用金屬氨羧絡合物對無機和有機試劑的不同反應，例如在重量法、比色法、定性分析中等等。螯合劑3能應用在極譜以及紙電泳中。有關這問題的個別報告是收集於上述的一書“氨羧絡合劑在化學分析上的應用”的第二版。此書由捷克斯洛伐克科學院出版（參考第六頁註）。

在總結本節時，我們可以說，由於許伐辰巴赫和馬特耳及其共同工作者的經典工作，目前氨羧絡合劑化學的理論基礎已經很豐富，至於詳細解釋氨羧絡合劑化學的理論原理是超出本書的範圍，讀者們可閱讀各原始工作報告或上述一書。

三．絡合滴定的指示劑

當絡合滴定到達終點時，離子從溶液中突然消失，能指示此終點的物質即稱為絡合滴定的指示劑。雖然在分析化學中，已知有大量極靈敏的反應，鑑於指示劑的特殊條件，故其選擇較為困難。最先，指示劑與個別陽離子或一組陽離子必須能呈明顯的顏色。顏色反應必須立刻開始，而所形成的有色產物必須易溶解於水中，再者，這種有色產物的顏色必須與指示劑的顏色顯著不同（即顏色的變化敏銳）。特別是它必須與容量試劑迅速作用。

因此欲求優良的絡合滴定指示劑，須有一類物質，其基團能與陽離子迅速形成可溶性的有色內絡物（螯合物），而其絡合基團應

連接于整个分子的适宜共振体系上，而此体系須对于生色和顏色改变負責。絕大部分已有的指示剂同时具酸-碱指示剂的特性，而具不同顏色的形式并非偶然。已知的酸碱指示剂的顏色随 pH 而变化。用作絡合滴定指示剂时，我們希望指示剂顏色改变是在阳离子的影响之下产生。换言之，一种酸碱指示剂的分子必須也能够与阳离子作用，当然，这只有当它含絡合基团时才有可能。目前的酸碱指示剂不能用作絡合滴定的指示剂，因为它不能满足形成絡合物的条件。另一方面，我們也明白，虽然絡合滴定指示剂具酸碱指示剂的性质，但由于各种原因（有些型不稳定等等）而不采用于酸碱滴定。

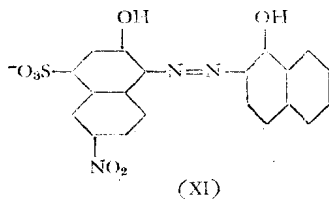
这里要強調的是絡合滴定指示剂的理論仍然进展很慢，而且大为落后于成功的絡合滴定。目前絕大部分常用的指示剂或多或少是偶然而选作絡合滴定指示剂，虽然这些物质本身的物理化学性质已作过充分的检查（絡合常数的測定、絡合物結構、吸收光譜，等等）。

近来，我們企图建立一种可能使人接受的“絡合滴定指示剂的原则”^[1b]，而我們的考虑，虽然还值得討論，但是适合作为合成具有重要性质的新型指示剂的綫索^[2]。

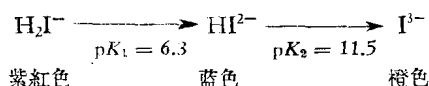
再者，各种絡合滴定的指示剂将根据它們的重要性的应用范围加以詳述，并且也列出它們的性质。

1. 铬黑 T (Eriochrom Black T):

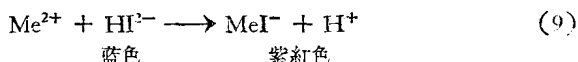
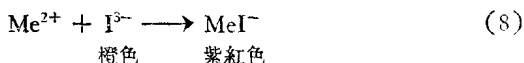
铬黑 T 亦名茜素-铬黑 (Alizarin-Chrome Black) [列在舒尔次-累曼 (Schultz-Lehmann) 表中，編号为 F241]，属于邻、邻-二羟基萘类。其化学成分为 1-羟基-2-萘基-偶氮-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸 (XI) 的鈉盐。



在水溶液中，此指示剂的性质象一种有三种颜色的酸碱指示剂。大约在 pH 6 时，从紫色变为深蓝色，而大约在 pH 值高于 11 时，则变为橙色^[3]，颜色改变是由于两个酚基的氢质子的逐渐电离。于是这染料就形成更多的有色阴离子。如果我们以 H_2I^- 代表这指示剂的阴离子，则其颜色的改变可表示如下：

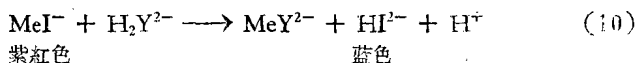


于碱性溶液中， I^{3-} 和 HI^{2-} 两种阴离子与一些阳离子形成极深色的络合物。



在 pH 8—10 的碱性缓冲溶液中 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)，有色络合物 MeI^- 的形成可称完全。而指示剂的颜色从紫紅色变为蓝色在这种介质中最敏锐。铬黑 T 与一些阳离子的反应很灵敏。例如，在每升中含 10^{-6} 到 $10^{-7} M$ 的镁溶液中，加入指示剂仍能产生明显的紅色。而由鈣所形成的颜色就不及上述的深 (10^{-4} 到 $10^{-5} M$)。

与指示剂所形成的络合物较与络合剂所形成的络合物为弱，因此，当滴定至终点时就释出有色的阴离子 HI^{2-} ：

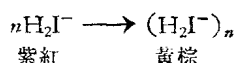


所释出的氢离子立即为滴定液的碱性介质所中和。在这种滴定中，颜色从紫紅色变蓝色极敏锐，并且能与最好的酸碱指示剂的变化相比拟。

指示剂的应用：铬黑 T 可称为一种“万用指示剂”，虽然其应用仅限于碱性介质中。铬黑 T 应用于镁、锌、镉、锰、钙的滴定。然而有些阳离子不与指示剂形成足够颜色的络合物（汞、铅、铊、鈣）。在这些例子中，我们采用间接测定（例如，用镁盐返滴定过量的络合剂）。其他阳离子如钴(II)、镍(II)、铜(II)、铝(III)、铁(III)形

成的絡合物太稳定,而不与氨羧絡合剂作用。实际上,这已由它的顏色不可逆而証明。这些阳离子当然不可能用氨羧絡合剂直接滴定,而且如有这些离子时,也不可能进行其他离子的測定。我們称这指示剂受到阻塞 (blocked)。在这些例子中,我們既可以进行間接測定,亦可用适宜的絡合剂将这类元素隐蔽。

指示剂溶液: 固体铬黑 T 极为稳定。但其水溶液則只能稳定数日,这指示剂与其他这种类型的染料相似,均趋向于聚合。



聚合体当然不适于作指示剂,但这聚合作用进行緩慢(如同在碱性介質中受空气氧化),故得在加入固体指示剂之后,就可以进行滴定。但由于生色能力很强(染色),因此不宜直接应用固体作指示剂。通常使用氯化鈉混合物(1:100 到 1:400)。如能保存于密闭的棕色瓶中,則此混合物将无限稳定。有时会遇到所加入的固体指示剂的量不精确所产生的影响,但这方面的反对意見并不成熟,这是因为这种固体指示剂已經是高度稀释,每一百毫升滴定液应加一、二百毫克的固体混合物。也有人推荐用指示液浸过的紙条^[4]。

虽然有些作者喜用铬黑 T 的碱性溶液,另一种含 4.5% 盐酸羟胺之 0.5% 指示剂乙醇液亦有人用。根据另一些作者,指示剂溶液的制备是以 1 克指示剂溶于 30 毫升水中,于加入 1 毫升 10% 碳酸鈉溶液之后,再用丙醇稀释至 100 毫升。这些溶液似乎不够稳定。铬黑 T 在三(羟乙基)胺溶液中似最为稳定^[5-6](配制 1% 溶液須加熱)。

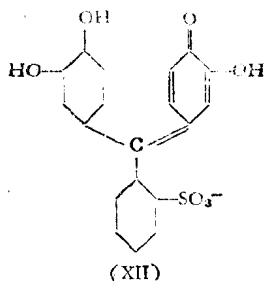
各种混合物的稳定程度可用下列事实說明: 即溶液中含痕量金属(例如銅、鉄)而加速铬黑 T 的聚合作用,但由于还原(羟胺)或形成絡合物(三羟乙基胺)而消除其促进聚合的作用。痕量元素的存在(例如蒸餾水和化学藥品中的杂质)对于終点变化的敏锐性极为重要。即使有痕量的鉄、鋁、銅、鎳,实际上已使这指示剂变为无用。这一点須牢記。例如当測定水的硬度时,必須以适当的方法

防止这些痕量元素的干扰（用硫化物或二乙胺基二硫代甲酸鈉等等）。

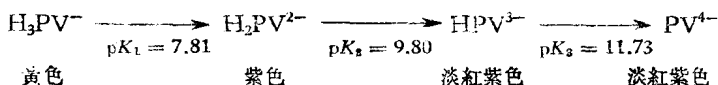
虽然这指示剂在終点时其顏色变化很敏锐，还是有些改进的建議。例如有人推荐使用含 0.5 克铬黑 T 和 0.125 克甲基黄于 100 毫升最純的三(羥乙基)胺中的指示剂溶液，此时，顏色由紅色变为深綠色(补色)。其他混合指示剂的例将在下面提及。

2. 磷苯二酚紫 (Pyrocatechol Violet):

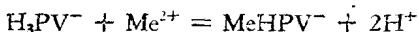
邻苯二酚紫属于磺酞染料类，其化学成分为 3, 3', 4'-三羥基二苯基醌基甲烷-2''-磺酸(XII)。最先由伏达克 (Vodák) 和累民格 (Leminger)^[7] 制得极純品，繼由修克 (Suk) 等^[8] 建議作为絡合滴定的指示剂。



邻苯二酚紫溶于水呈黄色，是强酸性溶液，其中含阴离子 H_3PV^- 。本指示剂于碱性溶液中呈紫色到淡紅紫色，其顏色随酚基的氢原子的逐級离解而改变。



邻苯二酚紫能与許多阳离子依下式形成絡合物。



其顏色由深藍色到紅色。用氨羧絡合剂进行滴定时，其顏色的变化依酸度强弱从藍色或从紅色变黄色，或从藍色变为淡紅紫色。

使用范围：本指示剂可用于碱性介質中，以測定多种阳离