

专业技 术学 习资 料



络合滴定的理论 和应用

楊 德 俊 編 著



國防工業出版社

专业技术学习資料

絡合滴定的理論和应用

楊德俊編著



國防工業出版社

1965

內 容 簡 介

本书由淺入深系統闡述了絡合滴定的基础理論，有选择有重点地介紹了金屬离子及非金屬离子的測定方法。书中汇集并整理了許多行之有效的冶炼材料、黑色金屬及其合金、有色金屬及其合金、水及表面处理溶液等方面的实用操作規程，并設計了十四個典型实验。通过本书的基础理論学习及典型試驗，有助于讀者認識貫串于絡合滴定中的主要規律，掌握操作中的一些主要关键。

本书可作为絡合滴定短期技术訓練班教材及一般学校分析化学教学参考书，并可供化学分析工作人員参考。

絡 合 滴 定 的 理 論 和 应 用

楊德俊 編 著

國防工業出版社 出版

北京市书刊出版业营业許可証出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092 $1/16$ 印張 27 $3/4$ 648 千字

1965 年 8 月第一版 1965 年 8 月第一次印刷 印数：0,001—4,000 册

統一书号：15034·1001 定价：(科六) 3.40 元

前 言

絡合滴定，又称螯合滴定，或絡量法。它具有准、快、省、簡等特点，应用范围頗广，已成为分析化学中的一个重要分支。在三面紅旗指引下，我国的絡合滴定也有了迅速的发展，目前，应用范围已遍及冶炼材料、黑色金属及其合金、有色金属及其合金、化工材料、火工材料、表面处理溶液等各个方面。

本书共分四篇：

第一篇阐述絡合滴定的基础理論。首先复习了有关絡合滴定的絡合物化学的基础知識；其次研究了絡合物形成的条件及能进行絡合滴定的条件。在此基础上，詳細叙述了滴定过程中金属离子的濃度变化規律，指示剂变色的机理，混合离子測定的原則，并詳細列举了各种指示剂、掩蔽剂的結構、特征、使用方法。此外还简单介绍了各种判断終点的新方法——光度滴定、电位滴定、电流滴定、电导滴定、高频滴定。

第二篇着重介绍了各种元素的測定方法。书中一般地介绍了目前国内外研究过的各种离子的測定方法。对有实用可能性的离子，有选择有重点地举出若干准确度比較高、选择性比較好、操作比較简单的分析方法。这些方法大都验证过，可作为設計分析方法的参考。

第三篇根据国内文献汇集整理了若干行之有效的操作規程。当然，这里整理的只是使用比較广泛的一小部分；还应指出：采用这些規程时，尚需根据当地实际情况加以验证。

第四篇抽出了第三篇中若干典型操作規程及第一篇中若干主要理論問題，安排了十四项实验。这些实验方法中包括了各种最常用的指示剂，最常用的掩蔽剂，也包含了酸效应、掩蔽效应（掩蔽、破蔽、析出、减差）、沉淀效应等若干絡合滴定的基本技术。

本书可作为絡合滴定短技班教材。在教师指导下，理論讲授可以和实验同时并进。用实验的結果和現象来丰富和验证理論，用理論来指导实验和解析实验中发生的現象；从而迅速認識貫串于絡合滴定中的主要規律，掌握技术操作中的一些主要关键。教师可根据学员情况，对基础理論，选择重点进行讲解；对实验项目酌予增删。书末附有計算用表，如能先熟悉其使用法，对計算各种問題，可节约許多時間。

本书亦可供化学分析工作人員自修参考。至于学习方法，可根据自身的条件，而有所不同。对絡合滴定及化学有一定經驗和基础的同志，可依章节次序学习。这一方法可迅速掌握絡合滴定的全貌。对絡合滴定不熟悉的同志，可先学第四篇，再学第九章、第二篇，最后再学第一篇。至于第十至十六章，可根据生产需要情况，随时参閱。

本书初稿写成后，承刘栋同志校閱；实验部分由康厚林、郑孔慧、刘巩貽、張选科、朱清賢、胡才聘等同志进行了复核；插图由廖先崇、楊世瑾等同志协助描制，最后由錢世清、游叔邻、晏东明等同志协助抄写，謹此一并致以謝忱。

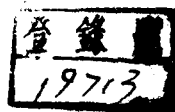
由于本人學識所限，謬誤之处，在所难免，切盼讀者严予指正，以便再版时修訂。

楊德俊謹識 1965.2

专业技术学习資料

絡合滴定的理論和应用

楊德俊編著



國防工業出版社

1965

內 容 簡 介

本书由淺入深系統闡述了絡合滴定的基础理論，有選擇有重点地介紹了金屬离子及非金属离子的測定方法。书中汇集并整理了許多行之有效的冶炼材料、黑色金屬及其合金、有色金屬及其合金、水及表面处理溶液等方面的实用操作規程，并設計了十四個典型实验。通过本书的基础理論学习及典型試驗，有助于讀者認識貫串于絡合滴定中的主要規律，掌握操作中的一些主要关键。

本书可作为絡合滴定短期技术訓練班教材及一般学校分析化学教学参考书，并可供化学分析工作人員参考。

絡 合 滴 定 的 理 論 和 应 用

楊德俊編著

*

国防工業出版社 出版

北京市书刊出版业营业許可証出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/16 印張 27 3/4 648 千字

1965 年 8 月第一版 1965 年 8 月第一次印刷 印数：0,001—4,000册

統一书号：15034·1001 定价：(科六) 3.40 元

前 言

絡合滴定，又称整合滴定，或絡量法。它具有准、快、省、簡等特点，应用范围頗广，已成为分析化学中的一个重要分支。在三面紅旗指引下，我国的絡合滴定也有了迅速的发展，目前，应用范围已遍及冶煉材料、黑色金属及其合金、有色金属及其合金、化工材料、火工材料、表面处理溶液等各个方面。

本书共分四篇：

第一篇阐述絡合滴定的基础理論。首先复习了有关絡合滴定的絡合物化学的基础知識；其次研究了絡合物形成的条件及能进行絡合滴定的条件。在此基础上，詳細叙述了滴定过程中金属离子的濃度变化規律，指示剂变色的机理，混合离子測定的原則，并詳細列举了各种指示剂、掩蔽剂的結構、特征、使用方法。此外还簡單介紹了各种判断終点的新方法——光度滴定、电位滴定、电流滴定、电导滴定、高频滴定。

第二篇着重介紹了各种元素的測定方法。书中一般地介紹了目前国内外研究过的各种离子的測定方法。对有实用可能性的离子，有选择有重点地举出若干准确度比較高、选择性比較好、操作比較簡單的分析方法。这些方法大都驗證过，可作为設計分析方法的参考。

第三篇根据国内文献汇集整理了若干行之有效的操作規程。当然，这里整理的只是使用比較广泛的一小部分；还应指出：采用这些規程时，尚需根据当地实际情况加以驗證。

第四篇抽出了第三篇中若干典型操作規程及第一篇中若干主要理論問題，安排了十四項实验。这些实验方法中包括了各种最常用的指示剂，最常用的掩蔽剂，也包含了酸效应、掩蔽效应（掩蔽、破蔽、析出、减差）、沉淀效应等若干絡合滴定的基本技术。

本书可作为絡合滴定短技班教材。在教师指导下，理論讲授可以和实验同时并进。用实验的結果和現象来丰富和驗證理論，用理論来指导实验和解析实验中发生的現象；从而迅速認識貫串于絡合滴定中的主要規律，掌握技术操作中的一些主要關鍵。教师可根据學員情况，对基础理論，选择重点进行讲解；对实验項目酌予增删。书末附有計算用表，如能先熟悉其使用法，对計算各种問題，可節約許多時間。

本书亦可供化学分析工作人員自修参考。至于学习方法，可根据自身的条件，而有所不同。对絡合滴定及化学有一定經驗和基础的同志，可依章节次序学习。这一方法可迅速掌握絡合滴定的全貌。对絡合滴定不熟悉的同志，可先学第四篇，再学第九章、第二篇，最后再学第一篇。至于第十至十六章，可根据生产需要情况，随时參閱。

本书初稿写成后，承刘栋同志校閱；实验部分由康厚林、郑孔慧、刘巩貽、張选科、朱清賢、胡才聘等同志进行了复核；插图由廖先崇、楊世瑾等同志协助描制，最后由錢世清、游叔邻、晏东明等同志协助抄写，謹此一并致以謝忱。

由于本人学識所限，謬誤之处，在所难免，切盼讀者严予指正，以便再版时修訂。

楊德俊謹識 1965.2

目 录

前 言	3
緒 論	8
§ 0-1 絡合滴定在定量分析中的地位	8
§ 0-2 絡合滴定是近期工厂試驗室主要发展方向之一	9

第一篇 絡合滴定的基础理論

第一章 絡合物概說	11
§ 1-1 化学鍵	11
§ 1-2 絡合物	15
第二章 絡合物的形成	27
§ 2-1 絡合剂在溶液中的酸解离	27
§ 2-2 絡合物的平衡常数	32
§ 2-3 絡合物的酸度状态常数	37
§ 2-4 絡合物的有效稳定常数	45
§ 2-5 絡合物形成中的分支反应及能进行絡合滴定的条件	48
§ 2-6 影响絡合物形成的一些其他因素	52
第三章 滴定方式和滴定过程中金属离子浓度的变化	54
§ 3-1 滴定方式	54
§ 3-2 絡合滴定时金属离子浓度的变化	57
§ 3-3 第一种絡合滴定曲綫	58
§ 3-4 第二种絡合滴定曲綫	62
§ 3-5 第三种絡合滴定曲綫	66
第四章 絡合滴定终点的判断	73
§ 4-1 判断终点方法的种类	73
§ 4-2 指示剂滴定法	73
§ 4-3 光度滴定法	77
§ 4-4 电化学滴定法	79
第五章 金属指示剂	89
§ 5-1 对金属指示剂的要求	89
§ 5-2 金属指示剂的颜色变化	90
§ 5-3 絡合滴定过程中颜色的变化	95
§ 5-4 指示剂的判別式	97
§ 5-5 金属指示剂的结构和分类	99
§ 5-6 邻, 邻'-二羟基偶氮族指示剂	101
铬黑 T (EBT 或 BT)	102
钙试剂 I	104
钙指示剂 (NN)	105
铬蓝黑 B	106
酸性铬蓝 K	106
酸性铬深蓝	106
铬红 B	107
其他邻, 邻'-二羟基偶氮族指示剂	107
§ 5-7 多偶氮族指示剂	108
§ 5-8 吡啶偶氮族指示剂	109
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)	109
4-(2-吡啶基偶氮) 间苯二酚 (PAR)	111
§ 5-9 羟基喹啉偶氮族指示剂	112
§ 5-10 变色酸偶氮族指示剂	112
钍试剂 (SPADNS)	113
邻苯甲酸偶氮变色酸 (CPDNAS)	113
§ 5-11 其他偶氮族指示剂	114
钍试剂 (APANS)	114
铈试剂	114
§ 5-12 羧基酞族指示剂	115
金属酞 (PC)	117
百里香酚酞絡合剂 (TPC)	118
钙黄绿素	118
二甲酚橙 (XO)	119
甲基百里香酚蓝 (MTB)	121
其他羧基酞族指示剂	122
§ 5-13 其他羧基酞类指示剂	123
§ 5-14 邻位酞族指示剂	123

邻苯二酞紫 (PV)	124	§ 5-18 邻位羧酞族指示剂	131
邻苯三酞紅 (PR 或 PGR)	126	磺基水楊酸(SS)	132
溴邻苯三酞紅 (BPR)	126	水楊酸	132
§ 5-15 邻位酞酞族指示剂	127	§ 5-19 其他有机金屬指示剂	132
梔菁	127	紫脲酸銨 (MX)	133
鈦鉄試剂	128	二苯磺脲(H_2Dz)	133
§ 5-16 迫位酞酞族指示剂	128	硫脲	134
茜素 S (ARS)	129	§ 5-20 无机金屬指示剂	134
桑色素	129	碘化鉀(KI)	134
§ 5-17 邻羧酞酞族	130	硫氰酸銨(NH_4CNS)	134
鎔天藍 S	130	§ 5-21 若干常見元素測定時最常用的	
鎔菁 R	131	指示剂及其酸度	135
第六章 混合离子的測定	137		
§ 6-1 絡合滴定中离子的相互干扰和混合		§ 6-4 掩蔽效应公式	147
离子測定的原則	137	§ 6-5 絡合滴定中的沉淀剂	155
§ 6-2 酸效应的利用	140	§ 6-6 常用掩蔽剂	164
§ 6-3 掩蔽效应的利用	145		

第二篇 元素分析各論

第七章 金屬离子的絡合滴定	175		
§ 7-1 Ag	175	§ 7-19 Na	195
§ 7-2 Al	175	§ 7-20 Nb	195
§ 7-3 Au	177	§ 7-21 Ni	195
§ 7-4 Ba 及 Sr	177	§ 7-22 Pb	196
§ 7-5 Be	179	§ 7-23 Pd	198
§ 7-6 Bi	179	§ 7-24 Pu	198
§ 7-7 Ca	180	§ 7-25 稀土及 Y	198
§ 7-8 Cd	183	§ 7-26 Sb	199
§ 7-9 Co	184	§ 7-27 Sc	200
§ 7-10 Cr	185	§ 7-28 Sn	200
§ 7-11 Cu	186	§ 7-29 Th	201
§ 7-12 Fe	188	§ 7-30 Ti	202
§ 7-13 Ga 及 In	189	§ 7-31 Tl	202
§ 7-14 Hg	190	§ 7-32 U	203
§ 7-15 K (Rb, Cs, NH_4^+)	191	§ 7-33 V	203
§ 7-16 Mg	192	§ 7-34 Zn	204
§ 7-17 Mn	193	§ 7-35 Zr 及 Hf	206
§ 7-18 Mo	194		
第八章 阴离子的間接絡合滴定	207		
§ 8-1 F	207	§ 8-5 C 及 Si	212
§ 8-2 Cl, Br 及 I	208	§ 8-6 B	213
§ 8-3 S 及 Se	208	§ 8-7 Cr, Mo 及 W	213
§ 8-4 P 及 As	210	§ 8-8 其他阴离子	214

第三篇 应用技术

第九章 基本技术操作	215		
§ 9-1 蒸馏水的制取和质量检查	215	§ 9-6 金属-EDTA 络合物的配制	225
§ 9-2 EDTA 标准溶液的配制和标定	216	§ 9-7 镍氰化钾的配制	226
§ 9-3 金属离子标准溶液的配制和标定	219	§ 9-8 络合滴定中一般应注意的若干问题	227
§ 9-4 常用指示剂配制法	220		
§ 9-5 PH 的调整及缓冲溶液的配制	222		
第十章 冶炼材料络合滴定法	230		
§ 10-1 概论	230	§ 10-6 石英砂、锆石英、硅砖、白泡石分析法	249
§ 10-2 铁矿及烧结矿分析法	230	§ 10-7 高岭土、耐火粘土、高铝磚、型砂及一般硅酸盐分析法	252
§ 10-3 锰矿分析法	237	§ 10-8 黑色冶金炉渣分析法	254
§ 10-4 石灰石、白云石、菱镁矿、镁砂、镁磚分析法	243		
§ 10-5 萤石分析法	246		
第十一章 黑色金属络合滴定法	268		
§ 11-1 铁合金分析法	268	§ 11-3 普通钢及合金钢分析法	278
§ 11-2 铸铁分析法	276	§ 11-4 磁性材料分析法	284
第十二章 铝、镁、锌及其合金的络合滴定法	288		
§ 12-1 金属铝分析法	288	§ 12-5 镁合金分析法	297
§ 12-2 金属镁分析法	289	§ 12-6 特种铝镁合金分析法	299
§ 12-3 金属锌分析法	290	§ 12-7 锌合金分析法	300
§ 12-4 铝合金分析法	292		
第十三章 铅、锡、铋及其合金络合滴定法	304		
§ 13-1 金属铅分析法	304	§ 13-6 含钙铅基合金分析法	312
§ 13-2 金属锡分析法	306	§ 13-7 锡铋合金及锡基合金分析法	314
§ 13-3 金属铋分析法	307	§ 13-8 复杂铅基、锡基合金分析法	315
§ 13-4 锡铅焊料分析法	308	§ 13-9 低熔点合金分析法	319
§ 13-5 铅铋合金及铅基轴承合金分析法	309		
第十四章 铜及铜合金络合滴定法	324		
§ 14-1 概论	324	§ 14-5 锡青铜分析法	334
§ 14-2 金属铜分析法	324	§ 14-6 无锡青铜分析法	338
§ 14-3 简单黄铜分析法	326	§ 14-7 铜镍合金分析法	343
§ 14-4 多组份黄铜分析法	328	§ 14-8 特殊铜合金分析法	348
第十五章 其他金属及合金络合滴定法	353		
§ 15-1 硬质合金分析法	353	§ 15-2 金属镍分析法	355
第十六章 水及表面处理溶液络合滴定法	357		
§ 16-1 概论	357	§ 16-7 氰化镀铜锡锌合金液分析法	364
§ 16-2 水分分析法	357	§ 16-8 碱性镀锡液分析法	365
§ 16-3 酸性镀铜液分析法	360	§ 16-9 光亮镀镍液分析法	366
§ 16-4 氰化镀黄铜液分析法	361	§ 16-10 酸性镀锌液分析法	369
§ 16-5 氰化镀铜液分析法	361	§ 16-11 镀铬溶液分析法	371
§ 16-6 氰化镀锌或氰化镀镉液分析法	363	§ 16-12 铝氧化液分析法	374

§ 16-13 电抛光溶液分析法.....	376	§ 16-15 钝化液分析法.....	380
§ 16-14 磷化溶液分析法.....	376	§ 16-16 去油溶液分析法.....	381

第四篇 实验

实验一 EDTA 标准溶液的配制和标定.....	383
实验二 磷化溶液中锌、锰的测定.....	385
实验三 镀锌溶液中镍、镁、硫酸根的测定.....	387
实验四 镀黄铜溶液中铜、锌及游离氰根的测定.....	390
实验五 碱性炉渣中铁、铝、锰、钙、镁的测定.....	394
实验六 铝合金中锌、铜、铁、镁、锰、铝的测定.....	401
实验七 铜合金中铜、锡、铅、锌的测定.....	409
实验八 锡铅合金中锡、铅的测定.....	413
实验九 磁钢中铝、镍、钴的测定.....	417
实验十 金属铝中铝的测定.....	421
实验十一 指示剂的封闭、氧化和僵化作用.....	423
实验十二 络合滴定中的酸效应.....	425
实验十三 使用络合剂作掩蔽剂的选择滴定.....	427
实验十四 使用沉淀剂作掩蔽剂的选择滴定.....	430
附录一 普通对数表及反对数表.....	432
附录二 加法对数表.....	436
附录三 减法对数表.....	437
附录四 负对数表及反负对数表.....	438
附录五 络合滴定当量及其对数值.....	439
络合滴定常用参考书	440
参考文献	440

緒 論

§ 0-1 絡合滴定在定量分析中的地位

在經典的定量分析中，滴定法具有非常重要的地位。滴定法具有下列优点：

(1) 測定結果相当正确，一般誤差在 0.2~0.3% 左右；在精密操作下，誤差可达 0.1% 以內。能滿足一般生产上日常分析的需要。

(2) 用測量标准溶液体积的方法代替重量分析的称量，測量方便迅速，設備簡單。

但是，作为滴定基础的化学反应必須符合下列条件：

(1) 反应必須定量进行；

(2) 反应必須有足够大的自由能，在反应終点时有离子濃度的突跃；

(3) 反应必須迅速进行。

其次，必須有正确确定反应終点的方法，当然，可以利用物理化学方法来确定終点，但最方便实用的仍是利用指示剂的顏色变化来确定終点。

此外，此化学反应最好应具有选择性，以避免其他元素对測定的干扰，减少分离手續。

酸碱中和反应一般反应迅速。在一定 PH 下能等当量地化合。除弱酸弱碱間的反应自由能小，終点不易确定，不能用于滴定外，一般均可用作滴定基础。指示剂的种类也足能满足使用要求，对有色溶液还可使用电位滴定和电导滴定，可是，酸碱中和反应在水溶液中实际表现为 H^+ 和 OH^- 的結合，对元素分析缺乏选择性，通常只适用于測定酸度和碱度。当然用双指示剂或非水溶液有时可以同时測定若干种强弱不同的酸，但这只能在少数情况下有用。

氧化还原反应也有許多反应是符合上述要求的，反应迅速、定量进行、反应終点有离子濃度的突跃及电位的变化。用于氧化还原反应的指示剂相当多，有的本身就是一种指示剂，也可以用电位法来确定終点；根据氧化还原电位的不同，可以使用不同的氧化还原剂来增加选择性，在元素分析方面应用很广。由于是許多元素不具有各种不同氧化还原态的离子，不能利用氧化还原反应进行定量；有时，即使可以利用某些定量沉淀进行間接滴定，但制备这些沉淀时又非常費时。

沉淀反应虽具有較高的选择性，而且許多反应都能定量进行，但大部分反应速度很慢，不容易找到适当的指示剂，因之实际使用范围不广。除了 Ag、Hg 的 卤 族沉淀外，一般使用不多。

普通絡合反应也很难滿足上述条件的要求。有的絡合速度慢，有的絡合作用分步形成，在終点时缺乏离子濃度的突变；只有少数 CN^- 及 F^- 的絡合反应可用来 滴定 Ag、Al 等元素。

虽然滴定的方法具有很大的优越性，經典的滴定法已有了很大的发展，可是对很多元素來說，滴定仍是困难的。許多常見元素如 Ca、Mg、Sr、Ba、Zn、Cd、Ni、Co、Pb、Al

等都不容易进行滴定，許多試驗室中仍采用麻煩的重量法。

使用氨羧絡合剂的絡合滴定解决了这方面的問題。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															
		*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		**	Th	Pa	U	Np	Plu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

能进行直接滴定
或反滴定的元素

能进行間接
滴定的元素

不能絡合滴定或尚
未进行研究的元素

图0-1 能进行絡合滴定的元素

1945年后，許多国家的分析化学工作者在这方面进行了大量的研究工作。目前大部分元素都能順利地用絡合滴定进行测定，形成了分析化学中一个重要的新领域，使滴定法扩展了非常广泛的应用范围。

目前有关絡合滴定的文献每年約发表 500 篇以上。有近五十种元素能进行直接滴定或反滴定，二十余种元素能进行間接滴定。在常見元素中，除了氨氧外，几乎都在此法测定范围之內。

§0-2 絡合滴定是近期工厂試驗室主要发展方向之一

工厂中化学分析的任务，大部分是配合生产或科研进行原材料、半成品、成品及生产工艺过程的控制分析。工厂試驗室对化学分析方法的基本要求是准、快、省、簡。現在就絡合滴定在工厂中的适用性作一討論：^{[1][2]}

(1) 准 絡合滴定的精度一般可达到 0.2~0.5%，适用于测定 1~95% 含量的一般元素。在精密操作下，絡合滴定的精度可达到 0.1% 左右^[3]，可用于某些合金中高含量組份或某些 99% 左右的金属及化工材料的純度的测定。在一定情况下，也可以用来测定含量 0.2% 左右的元素。

(2) 快 絡合滴定具有快的优越性。一般絡合滴定采用掩蔽、破蔽、析出、减差等方法，采用不同的酸度、不同的氨羧絡合剂、不同的指示剂来避免干扰元素的影响，不需分离，只要几分钟、几十分钟即可测出結果；对組份复杂的样品，即使經過一次分离手續，在二、三小时內也能报出結果。例如：炉渣中的 Fe、Al、Mg、Ca 改用絡合滴定后提高工效 2~8 倍。电镀溶液改用絡合滴定后提高效率 2~8 倍。有色金属合金中 Cu、Sn、Pb、Zn、Mg 改用絡合滴定后提高效率 2~8 倍。化工材料中 Ba、Sr、Ca、Mg 改用絡合滴定后提高效率 4~16 倍，等等。

(3) 省 絡合滴定因操作手續减少不仅可以节约时间、劳动力、样品、药品及仪器

消耗（某些絡合滴定指示剂、掩蔽剂虽較貴，但用量甚少），而且由于縮短了样品分析周期，还可以节约流动資金。

（4）簡 絡合滴定一般不需分离或只需分离一次，就能得出結果。它也像普通滴定一样易于掌握，較某些反复分离的重量法、容量法还易掌握。更不像其他仪器分析，操作檢修都需要較高的技艺。

目前絡合滴定已广泛应用于黑色金屬、有色金屬、硬质合金、耐火材料、硅酸盐、炉渣、矿石、化工材料、水、电鍍溶液、磷化溶液、低溫盐浴及鋼絲鍍层等各个方面。不仅經常用于常量元素的測定，而且还用于測定某些低含量元素（如球墨鑄鉄中的鎂、鋼鉄中的殘余鋁、鋁合金中少量鎂、鉛合金中少量鈣等）及高含量的元素（如金屬鋁中 99% 左右的鋁，金屬鉛中 99% 左右的鉛及金屬錫中 99% 左右的錫等）的測定。

近几年的实践証明，絡合滴定完全符合我国社会主义建設总路綫的精神，是近期工厂試驗室主要发展方向之一。

絡合滴定的历史还太短，理論上还没有一套完整的、方便使用的体系，許多指示剂、掩蔽剂、破蔽剂还不理想，一些絡合物特性及絡合常数还不清楚，积累的参考資料也不多，因之，絡合滴定也具有有一些缺点，这些缺点大致可归納成三个方面：

（1）絡合滴定干扰的元素比較多：滴定过程中虽然可以采用掩蔽、破蔽、析出、減差等方法，采用不同酸度、不同氨羧絡合剂、不同指示剂来避免干扰，但一般說来，絡合滴定的选择性仍不如普通定量分析。

（2）絡合滴定要求試驗条件严格：絡合滴定一般都用氨羧絡合剂进行絡合，而氨羧絡合剂本身是缺乏选择性的。因之，在滴定时完全依靠控制被滴定溶液的条件，来測定这样或那样离子，这就要求严格控制溶液的酸度，輔助絡合剂、掩蔽剂、破蔽剂濃度及溫度等一系列的条件。这些条件比一般分析方法要求严格。

（3）絡合滴定的某些終点不易掌握：絡合滴定的終点現象和某些酸碱滴定相似，但就其机理來說，則有很大不同。因之絡合滴定的指示剂有时产生封閉、僵化、氧化等現象。这些現象有时使絡合滴定要掌握在一定時間內完成，有时又需要慢慢滴定。有时是由于滴定条件不恰当使指示剂終点不明显，有时是由于指示剂本身的灵敏度不够理想。

当然，只有部分絡合滴定法具有这些缺点，随着絡合滴定的发展，通过化学分析工作者的努力，这些缺点和困难必将不断地得到減免和克服。

思 考 題

- （1）絡合滴定在定量分析中占有怎样的地位？
- （2）为什么說絡合滴定是近期工厂試驗室主要发展方向之一？
- （3）为什么說絡合滴定的缺点是局部的暫时的？怎样对待这些缺点？

第一篇 絡合滴定的基础理論

第一章 絡合物概說

§1-1 化学鍵

原子在形成化合物时，原子和原子間必須有互相結合的化学力。这个化学力比化合物在液态或气态下分子間的引力大得多。

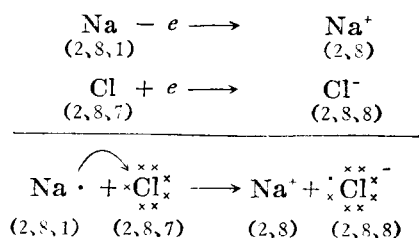
我們用化学鍵来标记化合物中原子和原子間的这种化学力。

除了金屬晶体中特有的金屬鍵外，一般化学鍵主要有三种：离子鍵、共价鍵和配位鍵。

离子鍵及离子化合物

惰性气体是最稳定的元素，其原子結構具有最稳定的电子排列，其他元素在形成化合物时容易失去或获得电子使它們和最接近的惰性气体具有相同电子排列的傾向。

金屬元素有失去电子的傾向，金屬失去电子后即成一个帶阳电荷的离子——阳离子；非金属离子有获得电子的傾向，非金属获得电子后即成一个帶阴电荷的离子——阴离子。阳离子和阴离子互相吸引的庫倫力，就形成了离子鍵。例如鈉(Na)的电子排列为 2、8、1，氯(Cl)的电子排列为 2、8、7。Na 最外层的一个电子如轉移給氯，則变成最稳定的氖的結構(2、8)而氯变成最稳定的氩的結構(2、8、8)了



电荷相反的离子， Na^+ 和 Cl^- ，借靜电引力而形成化合物 NaCl 。

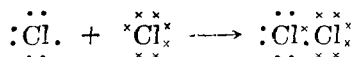
阳离子和阴离子的吸引，形成了离子鍵，这类借离子鍵結合的化合物叫离子化合物。

离子化合物由于离子間的引力很大，因此一般熔点和沸点都較高。一般易溶于极性溶剂(如水中)，在极性溶剂中或在熔化状态的离子化合物均能傳导电流。不論在晶体、极性溶剂或熔化状态下，离子化合物均解离成离子状态存在。

共价鍵及共价化合物

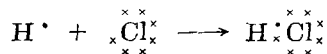
如果二个原子本身結構中有着未成对的电子，那么当它們充分靠近时，二个自轉方向相反的单电子能配成一对，圍繞二个原子的共同軌道旋轉；这样，这二个原子就发生吸引的作用，使二个原子鍵合。这种形成共有电子对的鍵合称共价鍵。

例如氯原子的外层，有一个未成对的电子，因此氯原子能和氯原子相互鍵合：



这样，每一个氯原子都具有稳定的惰性元素的结构。

当然，这种键合，不一定限于同一元素的原子，例如氢原子和氯原子亦是借共价键结合成氯化氢分子的



共价键是有方向性的。

完全对称的化合物没有极性，共有电子对偏在某一方面时就有极性。

$\text{H}:\text{H}$, $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ 的共有电子对完全处于对称的地位，所以是非极性的。

$\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$ ，由于这对共有电子比较偏在氯原子方面，因此是极性的。

CCl_4 ，虽然 C-Cl 间是不对称的极性键，但是它的四个氯原子，对称地排列在 C 的四周，形成一个四面体，四个 C-Cl 的极性互相抵消，就没有极性了。

H_2O ，由于二个共同键不在一直线上 ($104^\circ 40'$)，因此，分子阳电荷重心和阴电荷重心不能符合，而是极性化合物。

共价化合物的熔点和沸点总是比较低。非极性共价化合物一般不溶于极性溶剂，不解离，不导电。极性共价化合物一般只溶于极性溶剂，不解离或只有微弱的解离。

配位键及配位化合物

原子间正常的共价键，其共有电子对系由二个原子各供给一个电子组成。但有时其共有电子对的二个电子均系由一个原子供给，这样的键合就和正常共价键有所不同，称为配位键。

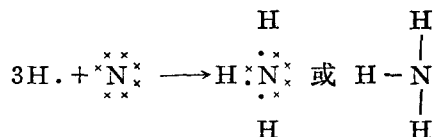
三种不同的键合可以分别用符号表示：

离子键： $\text{A}\cdot + \cdot\text{B} \longrightarrow \text{A}^+\text{B}^-$ ，可用 A^+B^- 表示。

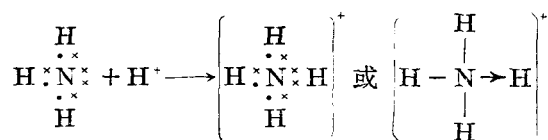
共价键： $\text{A}\cdot + \cdot\text{B} \longrightarrow \text{A}\cdot\text{B}$ ，可用 $\text{A}-\text{B}$ 表示。

配位键： $\text{A}:\text{B} + \text{B} \longrightarrow \text{A}:\text{B}$ ，可用 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 表示。

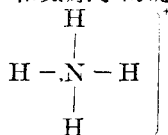
在配位键中，电子对原来为 A 所有，现在变成了 A 和 B 所共有。A 叫做电子对给予体或配位体，B 叫做电子对接受体。例如氨 (NH_3) 系由一个氮原子和三个氢原子共价键键合而成：



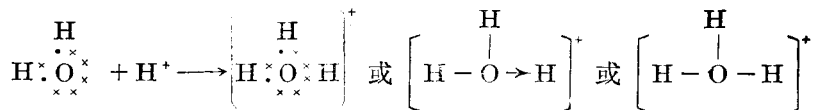
氮原子还空着未键合的电子，它遇到了 H^+ 就形成了配位化合物：



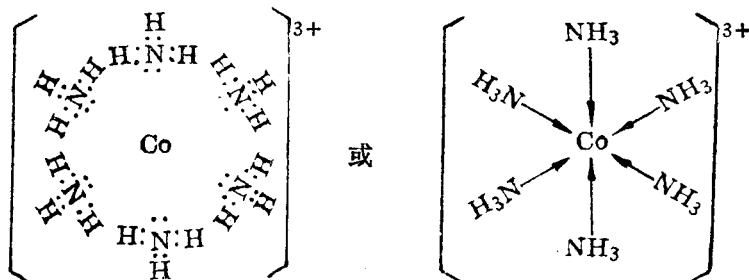
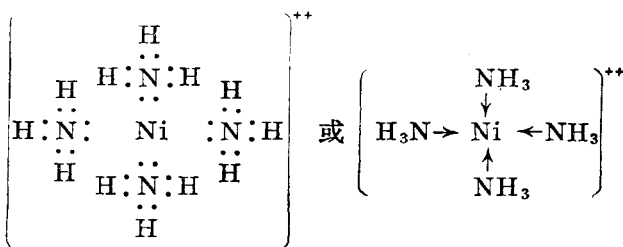
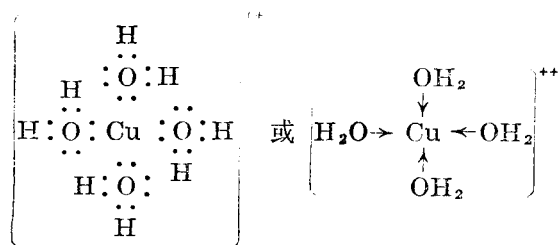
这样可以說銨离子中有三个共价鍵和一个配位鍵。但是所有的电子都是一样的,我們不能想像第四个氢原子和其他三个氢原子和氮原子的鍵合有什么差別,所以我們也可以写作:



水分子中的氧亦有二对未鍵合的电子对, 和 H^+ 能形成 H_3O^+ 离子:



許多金属离子是良好的电子对接受体, 如 Cu^{++} 、 Ni^{++} 、 Co^{3+} 能形成 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 等配位化合物:



至于配位体, 則可以是上述的中性分子, 也可以是离子。例如 Fe^{3+} 能 F^- 形成配位化合物 FeF_6^{3-} , Fe^{++} 能和 CN^- 形成配合化合物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 等:

