

络合平衡的分析应用

(匈)J. INCZÉDY

刘士斌 译

许宏鼎 校



吉林大学出版社

络合平衡的分析应用

(匈)J. INCZÉDY

刘士斌 译
许宏鼎 校

吉 林 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书以统一的处理方法讨论了络合平衡和其它平衡问题, 讨论了络合物稳定常数和质子化常数的测定方法, 以及络合平衡和质子转移平衡在分析工作中的各种实际应用。

本书可作为大学生、研究生、大学教师和化学分析工作者的自学用书或参考书。

ANALYTICAL APPLICATIONS OF COMPLEX EQUILIBRIA

J. INCZÉDY, D.Sc.

络合平衡的分析应用

刘士斌 译 许宏鼎 校

*

吉林大学出版社出版 长春市第九印刷厂印刷
吉林省新华书店发行

*

850×1168 大32开 12.5印张 311 000字
1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷
印数, 1—1 200册

ISBN 7-5601-0050-3/O·9

统一书号: 13323·28 定价: 2.70元

译 者 的 话

《络合平衡的分析应用》一书是由匈牙利 Veszprém 化学工程大学的分析化学教授 J. Inczédy 科学博士所著，在1976年被译成英文版，收做为 Ellis Horwood 的分析化学丛书中的一部。

本书以络合物平衡为主线将分析化学上各种平衡问题贯通起来，正像作者所说的“酸碱、络合、沉淀和氧化还原反应都可以用类似的术语来论述，按照同一途径来处理”，使得整个有关平衡问题合为一体，简明易懂，作者还列举了大量例题可供自学。所以本书在这方面是有特色的，

本书对于平衡常数的测定，特别是络合物稳定常数和酸碱平衡的质子化常数的测定方法、数据处理等作了比较详细地讨论、并举了大量实例来说明，这对于分析化学工作者来说是十分有意义的。因为，分析过程最佳条件的拟定，对实验条件的效果作出预测，都离不开各种平衡常数。反过来说，分析工作者为拟定分析方案所做的各种条件试验又常常包含着各种化学平衡的信息。过去这方面的信息往往被分析工作者浪费掉了，尽管近些年来这种情况已在国内分析化学方面的文献中有了很大改观，但作为一本适于分析化学工作者可用的系统介绍平衡常数测定的书，迄今还没有。本书可以填补这一空白。

在过去，平衡常数测定常常是物理化学家的事，但随着研究兴趣的转移，这种工作已不得不由分析工作者自己来承担，所以这方面的理论与实践已是分析化学工作者，特别是从事湿法分析方面的工作者所不可缺少的了。把这本书介绍给大家想必是有益的。

络合平衡（包括质子转移平衡）与各种湿法分析手段有着密切的联系，对于滴定法的准确度，共存组分的分离与掩蔽，分辨率的提高等无不都要与它们发生关系。本书介绍了它们在各方面的实际应用。着重地讨论怎样选择最佳条件，这部分对于分析的实际工作是十分有益的。

本书可以作为大学生、研究生、大学教师和分析工作者的自学用书或参考书。

由于译者水平有限，译文中难免会有文不达意之处，热忱希望读者批评指正。

吉林大学 许宏鼎 1985年8月

前 言

在过去的几年里，纯科学取得了新的发展，基础研究取得了大量的新成果，改变了包括工程科学在内的应用科学的方法，经验关系正在越来越多的为理论关系所代替。尤其是配位化学的发展，为分析化学带来了相当大的变化。

1963年，林邦 (Ringbom) 在其名著《分析化学中的络合作用》一书中，创造性地提出了“条件常数”这个术语，并以许多例证，说明了利用副反应 α 函数进行络合平衡计算的优越性。利用副反应 α 函数，可以对各式各样的分析问题的解决做出预测，而且，在实验之前，即可很容易地计算出最佳条件（溶液的组成，pH值等等）。

合理选择分析方法和正确安排实验条件，是非常重要的，特别是在进行仪器分析时，尤其如此。这样，可以避免冗长的，有时甚至是毫无成果的实验工作，从而更加有效地投放精力，充分发挥仪器的效用。

计算结果的可靠性，既取决于理论关系的可靠性和数据的准确，也取决于进行计算的人所掌握的知识 and 判断能力，因为进行计算时，必须对各种因素就其重要性加以估量。不过，只要考虑周全，总可以得到实验所能证实的计算结果。

虽然各种刊物采用数学的方法对大量的理论关系进行了阐述，但是，就其应用而言，还远没有像所预想的那么广泛，人们还不大情愿进行此类计算。早些年，缺乏足够的必要的数据，而且，数据的可靠性也不令人满意，这就是产生这种情形的原因之一。然而，数据的数量日益增加，其可靠性也在日益提高。本书末尾给出的可供分析化学工作者使用的的数据，仅仅是文献报道的浩如烟海的数据的一部分。

本书的宗旨是指导和帮助工业和研究实验室的分析化学工

作者解决日常工作中所遇到的问题，并借助于解决一些典型的问题，说明了如何利用计算尺（或其它的简单工具）迅速地进行探索性的计算。

酸碱反应、络合反应、沉淀反应以及氧化还原反应均可以同样的术语来描述。之所以采用这种统一的方法，其目的则是使计算更加简便和易于理解。只要稍加努力，即使尚未进行过此类计算的人，也可以在短期内就获得利用质子化常数、沉淀形成和氧化还原平衡常数进行计算的经验。

在实际当中，分析化学工作者经常需要自己测定络合稳定常数和质子化常数。为此，本书还论述了基本的测定方法，并给出了某些操作规程。

本书之英文版与匈牙利版相比，有了一些修改。在英文版中，为了便于英语读者的参考，列出了一些众所周知的专著和教科书。此外，3.10节论述了电泳法，这是原匈牙利文本所没有的。最后，我还修正了本书末尾列出的平衡常数，使之更加适应需要。

我以感激之情缅怀已故教授Lószló Erdey博士（匈牙利 布达佩斯）。正是在他的研究所里，我和我的合作者一起，完成了大量的实验工作，这正是本书之基础。我十分感激和尊敬已故教授林邦，感谢他允许我采用他所提出的计算方法以及非常恰当的“条件常数”这个术语，感谢他对本书匈牙利文本提出了有益的意见和建议。

此外，我还要感谢 Páll-Hrabéczy 哲学博士把本书从匈牙利文版译成英文版，感谢 Ellis Horwood 公司的分析化学丛书的总编辑 R. A. Chalmers 理学博士提出了有益的建议，促进了本书的撰写工作。

最后，我还要对参加本书实验工作的全体同事和学生表示感谢。

János Inczédy （理学博士）

本书所用符号

a ;	滴定度(方程式 (2.7) 式); 色谱柱的空穴分数
a_M ;	组分M的活度
A^- ;	带负电荷的碱
$A_{M(L)}$;	金属离子M同配位体L的络合形成函数((2.34) 式)
b ;	浓度梯度 (在色层中) (摩尔/毫升) ((3.193) 式)
B ;	中性碱组分
C_L ;	配位体L的总(分析)浓度(摩尔/升) ((1.16) 式)
C_L^0 ;	配位体L的起始总浓度 (摩尔/升)
C_M ;	金属离子M的总(分析)浓度 (摩尔/升) ((1.14) 式)
d_A ;	组分A的分配常数 (分配系数) ((2.94) 式)
D_A ;	物质A的分配系数((2.95) 式)
e ;	电子
E ;	吸光度; 电位 (伏)
E^0 ;	标准电极电位或氧化还原电位 (伏)
f_A ;	组分A的活度系数
F ;	法拉第常数 (23.06千卡/电化当量伏)
ΔG^0 ;	标准自由焓改变
h ;	色谱柱的塔板高 (厘米)
ΔH ;	焓改变
i ;	电流密度; 组分数
i_d ;	极谱中的扩散电流
I ;	离子强度

k_2	离解常数
K_2	稳定常数
K'_2	条件稳定常数
K_d	分离因子
K_e	萃取常数
K'_e	条件萃取常数
$K_{\pm}$	氧化-还原常数
$K'_\pm$	条件氧化-还原常数
K_{sp}	沉淀形成常数
K'_sp	条件沉淀形成常数
$K^{\pm}$	离子交换常数
$K^{x'}$	条件离子交换常数
L_2	配位体
$[HL]$	水溶液中HL组分的浓度 (摩尔/升)
(HL)	有机相或离子交换树脂相中HL组分的浓度 (摩尔/升)
m_1	酸的质子数
m_A	物质A的质量
M_1	金属离子
n_2	配位体数
$\bar{n}_2$	平均配位体数或质子化数 ((1.17) 式)
N_2	最大配位体数
N_1	色谱柱的理论塔板数
p_1	常数参数
P_1	标准化的恒定参数
Q_1	离子交换树脂的容量 (克当量/升)
R_1	气体常数 (1.987×10^{-3} 千卡/摩尔·度)
R_f	保留因子 (在纸上色层法中)
s_1	中性络合物的配位体数:

S_0 :	溶度积
ΔS :	熵改变
T :	温度 (K)
$V_{m \cdot x}$:	保留体积 (毫升)
V :	体积 (毫升)
V_0 :	色谱柱的空穴体积 (毫升)
x :	独立变量; 色谱柱体积 (毫升)
X :	标准独立变量; 色谱柱的总体积 (毫升)
y :	变量
Y :	螯合形成配位体; 标准化的变量
z :	离子电荷数; 变量
$\alpha_{L(H)}$:	在与 H^+ 反应时, 组分L的副反应函数
$\alpha_{M(L)}$:	在与配位体L反应时, 组分M的副反应函数
β_n :	组成为 ML_n 的络合物的总络合形成常数
β'_n :	络合物 ML_n 的总条件络合形成常数
$\beta_{m \cdot n}$:	络合物 M_mL_n 的总络合形成常数 ((1.25) 式)
γ_n :	第 n 个总络合形成常数
$\Delta\%$:	测定的百分误差
θ :	分离效率比 ((3.165) 式)
σ :	色谱柱的柱密度 (克/毫升)
Φ_{ML} :	组分ML的摩尔分数

目 录

译者的话.....	1
前 言.....	3
本书所用符号.....	5
第一章 络合物及其性质.....	1
1.1 络合物的化学要素.....	1
1.2 平衡.....	6
1.2.1 络合平衡.....	6
1.2.1.1 单核络合物的平衡.....	9
1.2.1.2 多核络合物的平衡.....	15
1.2.2 酸碱反应的平衡: 配位体的质子化作用.....	17
1.2.3 氧化还原反应平衡.....	22
1.2.4 平衡计算的实用指南.....	26
1.2.5 例题.....	29
1.3 条件平衡常数.....	34
1.3.1 氢离子浓度在络合形成中的作用.....	42
1.3.2 例题.....	47
1.4 影响络合物形成的因素.....	50
1.4.1 中心离子的类别.....	52
1.4.2 配位体的性质.....	54
1.5 络合反应的动力学.....	58
1.6 与络合物形成反应相关的能量变化.....	60
1.6.1 由热力学数据求平衡常数.....	61
1.6.2 平衡常数与温度的关系.....	62
1.6.3 例题.....	64
1.7 平衡常数与溶剂的关系.....	68
第二章 平衡常数的测定.....	71
2.1 质子化常数的测定.....	71
2.1.1 电位法.....	71
2.1.1.1 实验指南.....	80

2.1.2	分光光度法	83
2.1.2.1	实验的注意事项	85
2.1.3	例题	86
2.2	单核络合物稳定常数的测定	93
2.2.1	电位法	94
2.2.1.1	直接法	94
2.2.1.2	以测量 pH 为基础的方法	98
2.2.1.3	例题	108
2.2.2	分光光度法	118
2.2.2.1	连续变化法	118
2.2.2.2	摩尔比法	122
2.2.2.3	Bjerrum 法	123
2.2.2.4	其它方法	124
2.2.2.5	例题	124
2.2.3	极谱法	128
2.2.3.1	实验上的有关事项	133
2.2.3.2	例题	134
2.2.4	萃取法	137
2.2.4.1	例题	145
2.2.5	离子交换法	146
2.2.5.1	例题	151
2.2.6	混合配位络合物稳定常数的测定	154
2.2.6.1	例题	158
2.3	多核络合物稳定常数的测定	161
第三章	分析应用	162
3.1	重量分析法	162
3.1.1	例题	166
3.2	酸碱滴定法	173
3.2.1	氢离子浓度的计算	173
3.2.2	酸和碱的测定	177
3.2.3	用酸碱滴定法间接测定成络离子	185
3.2.4	例题	186
3.3	沉淀滴定法	190
3.3.1	第二类电极和膜电极	193

3.3.2	例题	195
3.4	络合滴定法	196
3.4.1	以螯合剂作为滴定剂的络合滴定理论	196
3.4.2	终点的检测	200
3.4.3	金属混合物的分析	203
3.4.4	例题	205
3.5	氧化还原滴定法	208
3.5.1	例题	215
3.6	极谱法	222
3.6.1	例题	223
3.7	分光光度法	226
3.7.1	例题	229
3.8	液-液萃取法	232
3.8.1	简单的或离子-缔合络合物的萃取平衡	233
3.8.2	螯合物的萃取平衡	234
3.8.3	选择性和萃取率	338
3.8.4	例题	240
3.9	离子交换分离法	243
3.9.1	阳离子交换平衡	244
3.9.1.1	金属离子在阳离子交换柱上的色谱分离	246
3.9.1.2	有机碱在阳离子交换柱上的色谱分离	251
3.9.2	阴离子交换平衡	254
3.9.2.1	阴离子和有机酸在阴离子交换树脂柱上的分离	255
3.9.2.2	金属离子在阴离子交换树脂柱上的色谱分离	256
3.9.3	两种以上带相同电荷离子的分离	258
3.9.3.1	分段改变淋洗剂的分离法	258
3.9.3.2	梯度淋洗分离法	258
3.9.4	液体离子交换剂的萃取	261
3.9.4.1	阳离子交换平衡	262
3.9.4.2	阴离子交换平衡	263
3.9.5	离子交换纸上色谱法	268
3.9.6	例题	268
3.10	电泳法	284
第四章	平衡常数表	288

4.1	质子化常数和络合物形成平衡常数.....	288
	附录：有机络合剂中英文对照.....	340
4.2	沉淀形成常数表.....	344
4.3	氧化还原平衡常数表.....	350
4.4	萃取常数表.....	354
4.5	离子交换平衡常数表.....	359
参考文献.....		362

第一章 络合物及其性质

1.1 络合物的化学要素

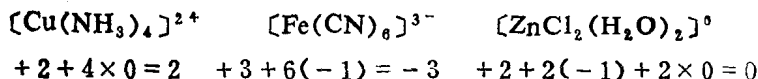
“络合物”通常被看作是由本身也能独立存在的简单离子或分子的结合所形成的组成复杂的化合物。

然而，应当注意到，简单离子本身存在的非常少（只有在气相中），这是由于在溶液中它们常常被溶剂化了。溶剂的分子不同程度地被牢固地结合到这些离子上。溶剂化层的最里边的分子整齐地排列着。因此，溶液中的这些离子同溶剂分子形成溶剂化络合物（在水溶液中形成水化络合物）。围绕一个离子的溶剂分子的数目与取向，由该离子的体积和电荷密度以及溶剂分子的空间要求来确定。

因此，溶液中的络合形成反应可按溶剂分子被配位体置换来处理



其中， M 为中心金属离子， L 为配位体。在金属络合物中，中心离子是一个金属离子或可能是一个质子，配位体是某种有机的或无机的阴离子或中性分子。在络合反应形成的过程中，围绕中心离子的溶剂分子可依次被其它配位体离子或分子所交换，最终得到络合物 ML_n 。其中 n 表示络合物中配位体的数目。如果配位体在一个点位上与中心离子结合，则配位体的数目就等于配位数（请看下面），所形成的络合物的电荷数可与原来溶剂化离子的电荷数不同。该络合物的电荷数和符号由组成络合物的离子的电荷的代数和给出。例如：



络合物的化学式表示出构成络合物的金属离子和配位体的数目及其电荷数。在某些金属离子的情况下，在所形成的络合物中，配位数是该种金属离子所特有的。就像Co(Ⅲ), Pt(Ⅳ)和Cr(Ⅲ)的络合物的配位数总是6。配位数取决于金属离子的氧化态，但也常取决于配位体的属性。例如Pd(Ⅳ)形成的络合物的配位数为6，而Pd(Ⅱ)通常配位数为4。在镍-氰络合物中，Ni(Ⅱ)的配位数为4，而在镍-氨络合物中，配位数则为6。

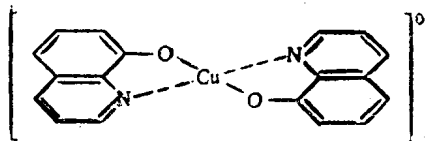
为简便起见，在研究电解质溶液时，将把溶剂化了的金属离子当作自由金属离子来考虑，并用 M^{++} 来表示。但是，应当注意，在水溶液中，只有为数很少几种金属的盐才完全以水合离子的形式存在。大部分阴离子具有络合能力并与大多数金属离子形成络合物。例如，通过稀的硫酸镍和高氯酸镍溶液的颜色差别，表明在简单离子的稀水溶液中也有络合物的形成问题。阳离子中的碱金属离子，阴离子中的高氯酸根离子最不容易形成络合物。因此，高氯酸盐在络合物的研究中具有极大的重要性。常常把含有络合物的溶液的性质同高氯酸盐溶液的性质相比较。但是，也必须注意到高氯酸盐离子同几种离子〔例如Hg(Ⅱ)，Fe(Ⅲ)〕也能形成络合物。

通常用路易斯(Lewis)酸碱理论来处理络合形成反应。根据该理论，酸是接受电子对的离子或化合物，即它们是电子接受体。而碱是能够给出电子对的离子或分子，即它们是电子给予体。金属离子可看作是缺乏同最大配位数相当的电子对的多元酸，因此，它能结合碱。酸的强度随价数而增加。被结合的碱(配位体)的数目取决于配位数和可利用的空间。电子给予体碱都是含有某种电负性基团(或多种基团)的中性分子或离子。

水溶液中质子总是同水分子结合即以水合氢离子(H_3O^+)

的形式存在(较准确但不常用的表示式为 H_2O_4^{+})。根据布朗斯台德(Brønsted)理论可把它们看作是水溶液中最强的酸。当把质子结合到其它分子或离子上时,便形成一种较弱的酸。如果研究含有不同离子水溶液中某金属离子的行为时,也可以说,水合金属离子是最强的酸,而且,随着水合水分子被碱性较水强的离子或分子所取代时,酸的强度逐渐降低。高氯酸盐是一种很弱的碱,并较水弱。因此,在水溶液中通常不能形成高氯酸盐络合物。就像用pH来表征布朗斯台德酸度那样,同样也可以用pM来表征溶液的路易斯酸度。通过一个电子对结合到中心离子上的配位体称为单配位基的配位体,如 H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^- 。某些分子或离子含有一个以上的可置换水合水分子或其它配位体的基团。这种类型的配位体称作多配位基的配位体。在多配位基的配位体的络合物中,可形成环。这种类型的络合物叫做螯合物。形成螯合物的多配位基配位体在一个分子内可含有多个中性的和带负电荷的基团。所形成的络合物的电荷可根据其组分电荷的代数和计算出来。

中性的不带电荷的所谓内络合物通常都难溶于水,例如,二8-羟基喹啉-铜(II)络合物。



具有多配位基配位体的络合作用,可产生除金属离子和配位体外还含有质子的络合物。称这些络合物为质子化络合物。例如,Fe(III)同EDTA不仅能形成组成为 FeL ,而且还能形成组成为 FeHL 的络合物。

含有一个以上中心离子的络合物称为多核络合物。当可充当桥的配位体存在时或者若一个多配位基配位体的孤对电子数大于金属离子的配位数时,则主要形成这种类型的络合物。第