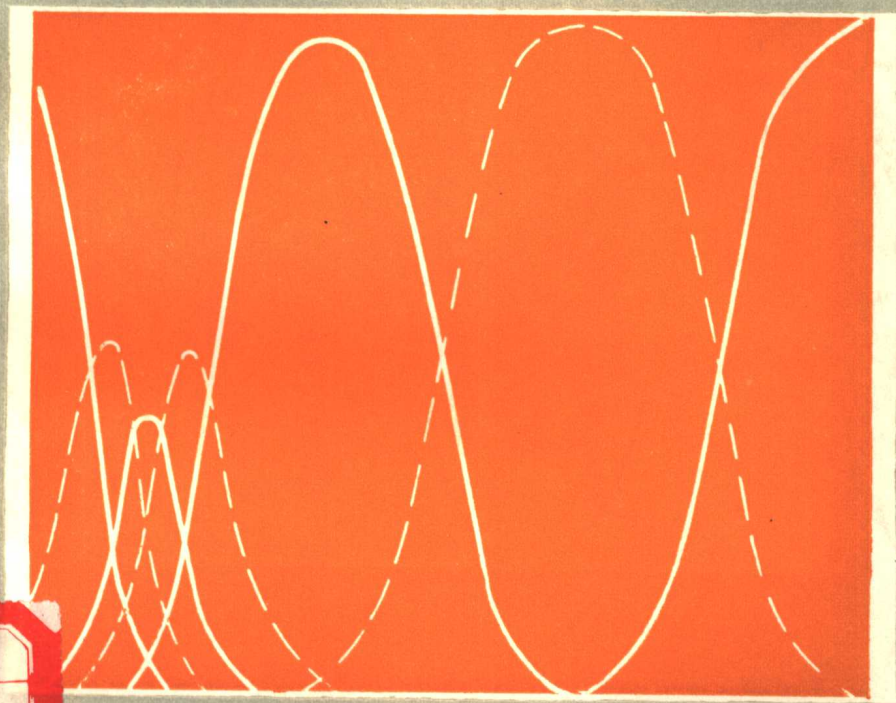


分析化学丛书

第一卷 第五册

络合滴定

陈永兆 著



科学出版社

分析化学丛书

第一卷 第五册

络 合 滴 定

陈永兆 著

科 学 出 版 社

1986

内 容 简 介

络合滴定是四十年代中期发展起来的容量分析方法, 滴定剂主要是乙二胺四乙酸一类的氨羧络合剂。它们的络合能力很强, 甚至对碱土金属在碱性介质中亦能稳定络合, 若配以适当的指示剂和隐蔽剂, 周期表中近六十种元素都能被选择滴定。目前本法已在各部门的实验室中广泛使用。

本书共分十二章: 第一至第六章阐述络合滴定的基本理论; 第七、八章分别介绍金属指示剂和隐蔽剂, 从理论上阐明选择适当试剂的可能性; 第九章介绍利用仪器方法检测终点; 第十章介绍乙二胺四乙酸以外的氨羧络合剂的特性及其应用; 第十一章介绍基本技术; 第十二章综述元素的直接和间接滴定方法。本书参考 1100 多篇国内外文献综合写成, 力求反映络合滴定的新成就。

本书可供高等院校分析专业师生, 科研单位的分析研究人员及冶金、地质、化工、农业等部门的分析工作者参考。

分 析 化 学 丛 书

第一卷 第五册

络 合 滴 定

陈永兆 著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 8 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1986 年 8 月第一次印刷 印张: 11 1/2

印数: 精 1—2,700 插页: 精 2

平 1—2,300 字数: 297,000

统一书号: 13031·3235

本社书号: 4373·13—4

定价: 布脊精装 4.05 元
平 装 3.25 元

《分析化学丛书》

编委会

顾 问	裘家奎	梁树权	
主 编	高小霞		
副主编	曾云鹄	周同惠	高 鸿
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建
	赵藻藩	陈永兆	邓家祺
	陈耀祖	罗文宗	黄贤智
	童沈阳		

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,进而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

序 言

络合滴定又称螯合滴定，是本世纪四十年代中期开创的容量分析方法。本法的滴定剂以氨基多羧酸为主，如氨三乙酸、乙二胺四乙酸等。远在第二次世界大战之前，就知道它们具有惊人的络合能力，在碱性介质中能与钙和镁形成易溶而又难离解的络合物，可作为水的软化剂和皮革的脱钙剂等。络合滴定法的创立首先应归功于瑞士许伐辰巴赫（G. Schwarzenbach）教授等人。他们称这类氨基多羧酸为氨羧络合剂，并详细研究其物理化学特性，建立了可靠的理论基础。1945年他们根据金属离子与氨羧络合剂络合后释放出氢离子而进行酸碱滴定。1947年他们发现紫脲酸铵可作为钙的金属指示剂，在1948年又提出铬黑T作为测定水的硬度的指示剂，从而奠定了络合滴定法的基础。此后，许多金属指示剂的合成和引进及隐蔽剂的采用，使滴定的灵敏度和选择性得以提高。目前，有六十多种元素可作直接或间接滴定，有些方法已成为日常的快速而又准确的分析规程。此外，络合滴定的发展也应归功于捷克的蒲希比（R. Přibil）、美国的佛拉许卡（H. Flaschka）、芬兰的林旁（A. Ringbom）等学者，后者用络合反应阐述络合滴定的基本理论，其概念简单而明确。本书的理论部分将采用他的观点。

我国在五十年代中期开始引用络合滴定法，并进行了不少研究工作，目前在各行业的分析部门中应用极为广泛。

本书共分十二章。前六章为基本理论，第七章和第八章分别介绍金属指示剂和隐蔽剂。第九章为利用仪器方法检测终点，对光度法和电位法终点阐述较为详细。第十章主要介绍乙二胺四乙酸以外的氨羧络合剂的特性和应用。第十二章综述近六十种元素的直接或间接滴定。根据英国《分析文摘》的记载，截至1980年络

合滴定的文献有 2000 多篇;我国的研究成果登载于国内刊物的有 100 多篇。本书选用国内外各类文献 1000 多篇,在叙述络合滴定基本理论的基础上着重介绍络合滴定的新技术、新成就、新进展,以供读者选择、参考。

本书承蒙梁树权教授、赵藻藩教授和彭崇慧、童沈阳副教授审阅,提出许多宝贵意见,谨此致谢。

由于作者水平所限,缺点和错误在所难免,切望读者批评指正。

作者

符 号 表

K_a	离解常数
K^H	质子化常数、酸度常数或酸的形成常数
K_{MY}	稳定常数
$K_{MY'}$	取决于酸效应的表观稳定常数
$K_{M'Y}$	取决于络合效应的表观稳定常数
$K_{M'Y'}$	取决于酸效应和络合效应的表观稳定常数
K_{MH}^H	酸式络合物的稳定常数
$K_{M(OH)Y}^H$	碱式络合物的稳定常数
$K_{M'(OH)Y'}$	取决于酸效应和羟基络合效应的表观稳定常数
$\alpha_{Y(H)}$	酸效应系数,即络合剂与 H^+ 反应的副反应系数
$\alpha_{M(Z)}$	络合效应系数,即金属离子与络合剂 H_nZ 发生副反应的副反应系数
$\alpha_{M(OH)}$	羟基络合效应系数,即金属离子与 OH^- 发生副反应的副反应系数
$\alpha_{MY(H)}$	形成酸式络合物的副反应系数
$\alpha_{MY(OH)}$	形成碱式络合物的副反应系数

《分析化学丛书》总目

第一卷

- 第一册 化学分析原理
第二册 分析化学中的离子平衡
第三册 分析化学中的多元络合物
第四册 分析化学中溶剂萃取
第五册 络合滴定
第六册 无机痕量分析
第七册 分析化学中的数理统计方法

第二卷

- 第一册 近代有机定性分析
第二册 近代有机定量分析

第三卷

- 第一册 色谱理论基础
第二册 气相色谱法
第三册 高效液相色谱法
第四册 无机色谱
第五册 纸色谱和薄层色谱

第四卷

- 第一册 分光光度分析
第二册 光度分析中的有机试剂
第三册 原子吸收及原子荧光光谱
第四册 现代发射光谱分析

第五卷

- 第一册 电分析化学导论
第二册 离子选择性电极
第三册 电解与库仑分析
第四册 极谱电流理论
第五册 极谱催化波
第六册 方波和脉冲极谱
第七册 溶出伏安法

第六卷

- 第一册 放射化学分析
第二册 热量分析
第三册 金属中的气体分析
第四册 分析化学中的电子技术

目 录

第一章 络合滴定的螯合剂	1
§ 1-1 螯合剂的性能	1
§ 1-2 EDTA 及其同类物	3
第二章 EDTA 的性质及其螯合物的稳定性	9
§ 2-1 EDTA 的性质	9
§ 2-2 EDTA 的螯合物	10
§ 2-3 稳定常数	12
§ 2-4 表观稳定常数	12
§ 2-4-1 酸效应与酸效应系数	13
§ 2-4-2 络合效应与络合效应系数	15
§ 2-4-3 水解效应	21
§ 2-4-4 酸式和碱式络合物	24
第三章 滴定曲线	28
第四章 滴定误差	31
第五章 有共存离子时金属的滴定与连续滴定	34
第六章 滴定方法	40
§ 6-1 直接滴定	40
§ 6-2 回滴法	41
§ 6-3 置换滴定	45
§ 6-4 间接滴定	45
第七章 金属指示剂	47
§ 7-1 利用金属指示剂确定终点的理论基础	47
§ 7-2 金属指示剂的类型及其应用	52
§ 7-3 偶氮化合物	53
§ 7-3-1 邻,邻-二羟基偶氮化合物.....	53
§ 7-3-2 邻羟基偶氮化合物.....	64

§ 7-3-3 吡啶基偶氮化合物·····	73
§ 7-3-4 噻唑基偶氮化合物·····	77
§ 7-4 酞类、磺酞类和其他氨基络合剂·····	81
§ 7-4-1 酞类氨基络合剂·····	81
§ 7-4-2 磺酞类氨基络合剂·····	82
§ 7-4-3 其他氨基络合剂·····	88
§ 7-5 金属荧光指示剂和化学发光指示剂·····	90
§ 7-6 磺酞类和酞类化合物·····	97
§ 7-7 其他染料·····	101
第八章 隐蔽剂·····	115
§ 8-1 隐蔽作用·····	115
§ 8-1-1 控制 pH·····	115
§ 8-1-2 利用氧化或还原的隐蔽作用·····	116
§ 8-1-3 利用沉淀反应的隐蔽作用·····	116
§ 8-1-4 利用隐蔽剂·····	116
§ 8-2 隐蔽剂的应用·····	121
第九章 利用仪器方法检测终点·····	147
§ 9-1 光度滴定·····	147
§ 9-1-1 不用金属指示剂的光度滴定·····	147
§ 9-1-2 利用金属指示剂的光度滴定·····	152
§ 9-2 电位滴定·····	162
§ 9-2-1 铂电极·····	162
§ 9-2-2 汞电极·····	163
§ 9-2-3 银电极·····	166
§ 9-2-4 离子选择电极·····	166
§ 9-3 安培滴定·····	168
§ 9-4 库仑滴定·····	169
§ 9-5 电导滴定·····	170
第十章 氨基络合剂的应用·····	172
§ 10-1 氨三乙酸 (NTA)·····	172
§ 10-2 羟乙基二胺三乙酸 (HEDTA)·····	174

§ 10-3	环己烷二胺四乙酸 (DCTA, CDTA 或 CyDTA)···	175
§ 10-4	乙二醇二乙醚二胺四乙酸 (EGTA)·····	181
§ 10-5	二乙三胺五乙酸 (DTPA)·····	186
§ 10-6	三乙四胺六乙酸 (TTHA)·····	189
§ 10-7	四乙五胺七乙酸 (TPHA)·····	194
第十一章	基本技术 ·····	198
§ 11-1	水·····	198
§ 11-2	EDTA 标准溶液·····	199
§ 11-3	EDTA 溶液的贮存·····	199
§ 11-4	EDTA 溶液的标定·····	200
§ 11-5	调节酸度和缓冲溶液·····	202
§ 11-6	金属指示剂溶液的配制·····	206
§ 11-7	金属-EDTA 络合物溶液的配制·····	206
第十二章	各种元素的滴定方法 ·····	208
§ 12-1	锂·····	208
§ 12-2	钠·····	208
§ 12-3	钾·····	210
§ 12-4	铷和铯·····	211
§ 12-5	铜·····	213
§ 12-6	银·····	216
§ 12-7	金·····	217
§ 12-8	铍·····	217
§ 12-9	镁和钙·····	218
§ 12-10	锶·····	222
§ 12-11	钡·····	224
§ 12-12	锌·····	226
§ 12-13	镉·····	229
§ 12-14	汞·····	231
§ 12-15	硼·····	233
§ 12-16	铝·····	233

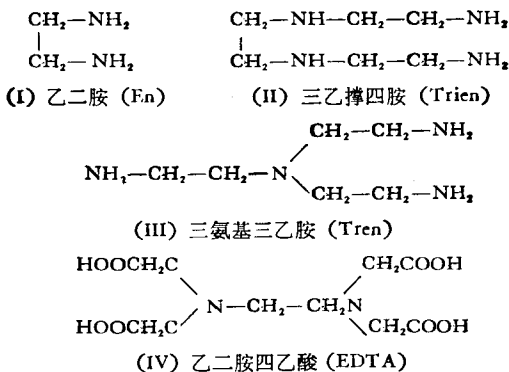
§ 12-17	镓	237
§ 12-18	铟	238
§ 12-19	铊	240
§ 12-20	铋	242
§ 12-21	钪和镧系元素	243
§ 12-22	钍	247
§ 12-23	铀	250
§ 12-24	钚和镎	251
§ 12-25	碳	252
§ 12-26	硅	253
§ 12-27	锗	253
§ 12-28	锡	254
§ 12-29	铅	256
§ 12-30	钛	258
§ 12-31	锆(铪)	261
§ 12-32	氮及其化合物	265
§ 12-33	磷(磷酸根)	266
§ 12-34	砷(砷酸根)	268
§ 12-35	锑	269
§ 12-36	铋	270
§ 12-37	钋	272
§ 12-38	铟和铊	274
§ 12-39	氧	275
§ 12-40	硫	275
§ 12-41	硒和碲	279
§ 12-42	铬	280
§ 12-43	钼	283
§ 12-44	钨	284
§ 12-45	氟	285
§ 12-46	氯、溴、碘	286

§ 12-47	锰	288
§ 12-48	铈	290
§ 12-49	铁	290
§ 12-50	钴	293
§ 12-51	镍	296
§ 12-52	钯	299
§ 12-53	铂	300
§ 12-54	钨	301
附表		319
人名索引		350
主题索引		351

第一章 络合滴定的螯合剂

§ 1-1 螯合剂的性能

氨与铜离子形成相当稳定的络合物 ($\lg K_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} = 12.6$)，似乎可用氨滴定铜离子。但是，络合物是分步形成，没有明显突跃，无法判断等当点。如果采用螯合剂，情况就大不相同，从乙二胺 (I)、三乙撑四胺 (II) 与 β, β', β'' -三氨基三乙胺 (III)^[1] 及乙二胺四乙酸 (IV) (简称 EDTA，代表氨基络合剂) 与一些金属离子络合就可以说明。



乙二胺 (En) 的配位价为 2，与金属离子络合成 $[\text{Me}(\text{En})]^{2+}$ 时，仅有 1 个五元环，络合成 $[\text{Me}(\text{En})_2]^{2+}$ 时有 2 个五元环，且后者的稳定性高得多。三乙撑四胺与三氨基三乙胺的配位价均为 4，以 1:1 的比值与金属螯合，形成 3 个五元环。从图 1-1 可以看出它们的稳定性。EDTA 是一个 6 价络合剂，以 1:1 的比值与金属螯合，可形成 5 个五元环，螯合物的稳定性比上述螯合剂更高（铜和汞例外，见附表一）。因此螯合剂的配位价愈高，络合比值愈小，

形成的五元环愈多,螯合物的稳定性愈大。

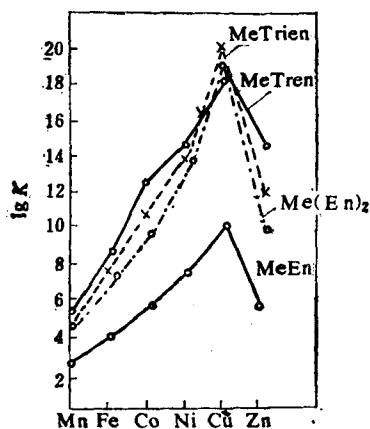
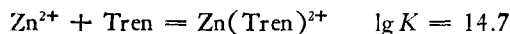
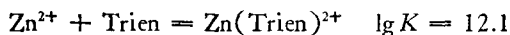
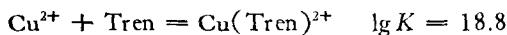
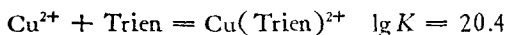


图 1-1 MeTrien, MeTren, Me(En) 和 Me(En)₂ 的 $\lg K$
Me = Mn, Fe 等过渡元素。

从图 1-1 看出, 锰、铁、钴、镍和锌的三乙撑四胺络合物不及三氨基三乙胺的稳定, 但铜是例外。这与空间排列有关。铜离子与三乙撑四胺络合成一平面结构, 虽然三氨基三乙胺的配位价仍为 4, 由于空间排布, 铜离子与四个氮型氮配位很难保持平面结构, 而产生一些张力, 使螯合物的稳定性降低。锌离子不同, 能与它形成四面体结构, 处在稳定状态而有较高的稳定性^[2]。下列数据可以说明:



螯合剂的螯合能力是受多方面影响的, 其中心离子的键合能力有很大关系^[3,4]。铜、镍、钴、锌、汞、镉等离子与螯合剂的氮型氮键合比与氧键合为强。例如, 在氨性溶液中它们能形成稳定的氨合物, 可是与碱土金属、稀土元素、铝、铋、铁、钪、铅等或不络合, 或成沉淀。因此, 多胺类螯合剂与金属离子螯合是有限度的(见附表一)。

§ 1-2 EDTA 及其同类物

The diagram shows a cobalt complex with two nitrogen atoms (N) coordinated to a central cobalt atom (Co). The ligands include a methyl group (Me), a carbonyl group (CO), a methylene group (CH₂), and a dimethylamino group ((CH₂)₂N). The structure is complex, with multiple bonds and coordination sites indicated by lines connecting the atoms.

$n=2$, 五元环 $\lg K=10.5$
 $n=3$, 六元环 $\lg K=7.1$
 $n=4$, 七元环 $\lg K=5.0$
 $n=5$, 八元环 $\lg K=4.6$

$$\begin{array}{c}
 \text{HOOCH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\
 \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad | \quad \quad \quad \diagup \\
 \quad \quad \quad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{N} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad | \quad \quad \quad \diagdown \\
 \text{HOOCH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}
 \end{array}
 \quad (\text{V})$$

• 3 •