

錯合物分析法

林德培 合譯
謝春夏

總經銷：大學圖書供應社

錯合物分析法

林德培
謝春夏

合譯

總經銷：大學圖書供應社

版權所有翻印必究

登記證爲局版台業字 0226 號

錯合物分析法

譯 者：林德培 謝春夏 合譯

發行人：林 平 南

出版社：國彰出版社

地 址：台中市文華路 73 號

總經銷：大學圖書供應社

地 址：台中市文華路 73 號

郵政劃撥：中字 23123 號

電 話：(042) 240273 號

印刷廠：久和美術印刷廠

地 址：台中市港路惠來里惠來巷 114 號

電 話：(042) 201809 號

中華民國六十六年九月初版

定價：新台幣 50 元

作者序

藉助螯合劑 (chelating agent) 和指示劑來滴定金屬之可行性乃 Schwarzenbach, Zurich 教教授首先所揭示者。他奠立了實際應用和提出可行方針之基石，後來學者於是在此方面繼續發揚光大。故時下利用螯合劑 (特別是 EDTA 雙鈉鹽) 之滴定已屬分析實驗室相當基本和必需之一部分。

適合於金屬滴定之螯合劑主要者有：nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid 和普遍使用的 disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid 及 cyclohexanediamine-(1,2)-tetraacetic acid, 吾人通稱這四物質為 "Titriplex"。G. Schwarzenbach 在其代表作 "Die Komplexometrische Titration" (Die Chemische Analyse, Vol. 45, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957) 中對這些新方法之理論部分已有詳細之介紹。又 R. Pribil 所著一書 "Komplexe in der Chemischen Analyse" (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961) 亦提供了相當完全之禪述。故此本小冊不擬再作詳細之理論說明而僅著重在滴定之基本方法 [特別是在 Control 實驗室 (G. Hamann 博士之分析實驗室) 已試驗過之操作步驟]。基此，本冊乃分析者在實際操作方面之參考讀物。由於材料之限制，故僅將代表性之測定法列出，至於滴定溶液之取量 10 ml 在大部分情況下足敷應用。

所需試劑列於每一測定法之底端，而所有試劑之一覽表則見於本書末頁。

Darmstadt

Merck

譯者序

本書譯自“Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex” Merck 可供專科及職校化工，大學相關科系學生之參考。由於操作簡便，故使用在工廠之實際分析亦甚允當。

本書着重在操作過程，學者若能事先了解有關錯合物滴定之基本原理則愈能發揮相得益彰之效果。全書計分四大部份：(一)一般性介紹 (二)陽離子測定法 (三)陰離子測定法 (四)混合陽離子測定法。本書測定法下所列試劑部分，原著重複甚多，在譯文中斟酌予刪除。學者可自行參閱前述。 本書謬誤之處，敬希學界不吝指正。

目 錄

緒論.....	1
使用 Titriplex 和金屬指示劑之滴定.....	2
直接滴定.....	3
取代滴定.....	3
逆滴定.....	4
間接滴定.....	4
標準溶液.....	5
金屬指示劑.....	6
緩衝溶液.....	13
陽離子測定.....	15
鋁.....	15
砷.....	16
鎂.....	17
鉛.....	18
鎘.....	20
鈣.....	21
鉍.....	27
鐵.....	28
鎳.....	30
金.....	31
鈷.....	32
銅.....	35
.....	37

鎂.....	38
錳.....	38
鈉.....	39
鎳.....	41
鈹.....	42
汞(水銀).....	43
銀.....	45
鋇.....	45
鉈.....	46
釷.....	47
鈾.....	48
鋅.....	50
錫.....	52
鉛.....	53
陰離子之測定.....	55
氰化塩.....	55
氟化塩.....	56
鉬酸塩.....	56
磷酸塩.....	57
硫酸塩.....	58
錳酸塩.....	59
釋放氫離子之滴定過程.....	61
鹼量法.....	
碘量法.....	63
混合陽離子測定法.....	64
鋁—鈣—鎂.....	65

鉍—鉛.....	67
鋈—汞.....	67
鈣—鎂.....	68
鋁—鐵.....	69
鐵—錳.....	70
鉛—鈣—鈷.....	71
鉛—銅.....	72
鉛—鋅.....	73
銀—鋅.....	74
鋅—銅.....	75
鋅—鐵.....	76
鋅—鎂.....	76
鋅—鎂(鈣).....	77
水總硬度之測定.....	78
試劑 (REAGENTS merck FOR COMPLEXOME TRY)	

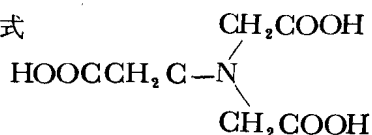
緒 論

金屬離子化合物以 Titriplex 使其形成水溶性離子錯鹽（螯形化合物）並以容積分析法測定其含量。此法在實用價值上比一般分析法簡捷並具相當精確度，尤其是分析金屬離子之成分。

下列四種最常見的 Titriplex 可與金屬元素形成 chelate（螯形化合物）。

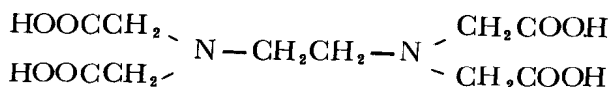
Titriplex I : Nitrilotriacetic acid 六級醋酸胺

MW : 191.14 化學式



Titriplex I 是一種白色粉末，不易溶於水中，但可溶於鹼性溶液中。

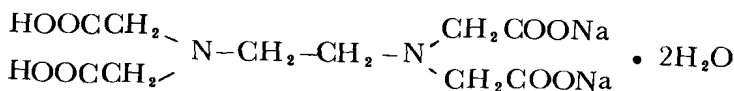
Titriplex II : Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)



MW : 292.25

Titriplex II : 是一白色粒狀粉末，不易溶於水中，易溶於鹼性溶液內。

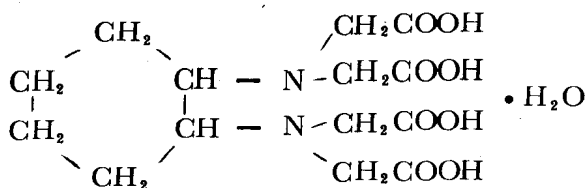
Titriplex III : disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid .



MW : 372.24

Titriplex III : 是一白色粒狀的粉末，易溶於水中，而其水溶液呈酸性反應。

Titriplex IV : cyclohexanediamine-(1,2)-tetraacetic acid
MW : 364.36



Titriplex IV 是一白色粉末，不易溶於水，但易溶於鹼性溶液中。與 Titriplex II 之性能相似但具較大之錯塩形成能力。

以 Titriplex 滴定含金屬之溶液在原則上有兩種不同的測定法。第一種是在溶液中加入適當的金屬指示劑後，以 Titriplex III 或者 Titriplex IV 滴定使在當量點產生顏色變化。第二種是先含金屬的溶液加入 Titriplex I 或者 Titriplex III，在形成 chelate 之同時所生相當量之氫離子，再以傳統分析法（像鹼容積滴定法）測定之。後者方法較不重要，故只在本篇結論中扼要提之。

使用(Titriplex)和金屬指示劑之滴定

滴定之標準溶液通常取 0.1M Titriplex III 或 0.1M Titriplex IV 的溶液，至於所採用的金屬指示劑有溶液及固體粉末。

金屬指示劑首先與溶液中之金屬離子形成一配位錯塩化合物，指示劑錯合物與指示劑的顏色不同；此外，指示劑錯合物的 chelate 結合鍵比 Titriplex chelate 結合鍵弱。當滴入 Titriplex 溶液後指示劑會被游離，在達到當量點時則呈指示劑的顏色。在滴定時其整個反應過程如下：首先加入指示劑於被滴定的溶液中，則部分的金屬離子與指示劑形成錯合物（complex compound），溶液呈指示劑錯合物之顏色（當保持在一定的 pH 範圍內）。以 Titriplex 當量溶液（normal-solution）滴定，首先與游離之金屬離子生成 Titriplex-chelate，然後，再與指示劑錯合物之金屬離子反應而

將指示劑游離出來，當達到滴定終止點 (titration end point) 時則呈指示劑的顏色。

以 Titriplex 及指示劑滴定有四種不同的方法。

A. 直接滴定 Direct Titration

B. 取代滴定 Substitution Titration

C. 逆滴定: Back-Titration

D. 間接滴定 Indirect Titration

(A) 直接滴定: 此測定的金屬陽離子於緩衝溶液中 (大部分在鹼性溶液中)，並選擇適當的指示劑，直接以 Titriplex III 溶液滴定 (以 Titriplex III 溶液滴定為最普遍)。下列金屬可用此法測定之：

鎂 (Mg) 鋅 (Zn) 鎘 (Cd) 指示劑: Eriochrome black T ;

鈷 (Co) 鎳 (Ni) 銅 (Cu) 指示劑: Murexide ;

鐵 (Fe) 銅 (Cu) 指示劑: Chromazurol S ;

鐵 (Fe) 指示劑: Sulfosalicylic acid 或者 Tiron ;

鉛 (Pb) 指示劑: Methylthymol blue ;

鈣 (Ca) 指示劑: Calcein, Calcon 或 Calcon carboxylic acid ;

鋇 (Ba) 銦 (Sr) 指示劑: Phthalein-purple 。

鉍 (Bi) 釷 (Th) 指示劑: Xylenol orange 或 Pyrocatechol violet ;

鋅 (Zn) 指示劑: 3,3'-Dimethylnaphthidine 。

(B) 取代滴定: 此法是利用各種不同金屬離子對 Titriplex 所形成錯合物，以鍵的強弱來測定其含量。如有許多金屬離子與 Titriplex III 形成比鎂、鋅更強的 chelate 化合物，則鎂和鋅之 Titriplex III 錯合物中的鎂和鋅將被別的金屬離子取代或游離，然後再用 A 法滴定

。此法最大的優點是：若欲測定某金屬離子時，找不到適當的指示劑或該金屬在滴定时由於溶液須保持一定的 pH 值致發生沉澱的現象。此類溶液須從實驗開始就以 Mg-Titriplex 或 Zn-Titriplex 加入，而在溶液中被游離的鎂 (Mg) 或鋅 (Zn) 量再以 Titriplex III 與 Eriochrome black T 金屬指示劑來滴定。取代滴定經常藉 Indicator Buffer Tablet Merck 來做滴定。例如鈣、鎂測定，藉用 Eriochrome black T 或 Indicator Buffer Tablets Merck。

(C) 逆滴定：以 Mg 或 Zn 與 Titriplex 所形成較不穩定的 chelate (螯形錯鹽) 為基礎來滴定。即加入過量而知其容積的 Titriplex III 溶液，再以與其分子濃度相同的硫酸鎂或硫酸鋅溶液逆滴定過量的 Titriplex III。此法使用在下列情況較佳，即某些金屬陽離子與 Titriplex III 形成非常穩定的錯合物，而不與已知的指示劑起反應；或因與指示劑形成非常穩定的結合而消失其指示劑的作用。(例如：鈷、鎳與指示劑 Eriochrome black T 化合，鋁與 dithizon 化合)。

(D) 間接滴定：此法適用於四種不同的情況：

1. 滴定過量的可沉澱的陽離子，例如測定硫酸鹽類。首先以飽合的氯化鋇 (BaCl_2) 溶液使含硫酸根的陰離子形成硫酸鋇沉澱 (BaSO_4)，再滴定未反應的鋇。

2. 滴定未形成陽離子錯合物之過量金屬離子，例如測定氰離子 (CN^-)。先以過量之鎳 (II) 鹽溶液使其形成穩定的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯合物，則過量的鎳再以錯鹽滴定法滴定之。

3. 滴定共同沉澱物中某一陽離子之量，例如測定鈉金屬的含量。鈉溶液以產生鈉鋅二氧化鈾醋酸沉澱，然後，滴定沉澱物中鋅的含量。

4. 滴定錯合物取代物中之陽離子。例如測定銀離子的含量，此法

是基於銀離子與氰化鎳錯合物反應而釋放鎳，再滴定游離鎳的含量。
(Standard Solution) 標準溶液：

(a) 0.1 M Titriplex III 溶液：取 37.224 g Titriplex III 溶於一公升水的量瓶中。儲存時，不可盛於玻璃瓶中，宜保存在聚乙烯瓶中。

(b) 0.1 M Titriplex IV 溶液：取 36.436 g Titriplex IV 先溶於含 200 ml (1N NaOH) 溶液中。然後，加蒸餾水至 1 公升量瓶上的刻痕爲止。

(c) 0.1 M 硫酸鎂溶液：取 24.648 g 之硫酸鎂溶於 1 公升水之量瓶中。

(d) 0.1 M 硝酸鈦溶液：取 48.006 g 無水硝酸鈦溶於含 1 公升水之量瓶中。溶液的濃度可以 0.1 M Titriplex III 溶液並藉 xylenol orange 指示劑校正之。

(e) 0.1 M 硫酸鋅溶液：取 28.754 g 硫酸鋅溶於含 1 公升水之量瓶中。

金屬指示劑 (Metal Indicators)

1,2-Dihydroxybenzene - 3,5-disulphonic acid
disodium salt (Tiron) :

此一指示劑溶液之製備爲：2 g Tiron 溶於 98 ml 水。此溶液具安定性，滴定之顏色變化由藍綠到黃色。像 sulfosalicylic acid 一樣，該指示劑於酸性溶液 ($\text{pH} = 2 - 3$) 爲測定鐵之特殊指示劑。

Pyrocatechol violet : (Pyrocatechol sulfophthal-
ein) :

配製此指示劑溶液爲：0.1 g Pyrocatechol violet (merck) 溶於 100 ml 蒸餾水。該溶液具安定性，Pyrocatechol violet 主要爲在酸性溶液中 ($\text{pH} = 2 - 3$)，作爲測定鈹和鈦之特殊指示劑。在鹼性溶液中，亦可測定鎢、鈷、銅、鎂、錳、鎳和鋅等。

Calcein { 2'7' - Bis [bis (carboxymethyl) - am-
inomethyl] - fluorescein } :

本指示劑爲：Calcein 和硝酸鉀依 1 對 99 比例研磨而成。在鎂共存下之氫氧化鈉溶液中，Calcein 可作鈣選擇性之滴定。指示劑和鈣構成綠螢光錯化合物，但本身爲橙色粉末。因 Calcein 之敏感度較優於 Calcon carboxylic acid，故特別應用在鈣微量之測定。因螢光在終止點時之消失非常明顯，故若有一適當光源，則亦可在有色液中進行滴定。利用 Calcein 混合研末（比例爲 0.2 g calcein 對 0.12 g thymolphthalein 對 20 g 硝酸鉀）當指示劑，可產生相當明顯之顏色變化。在滴定終點，溶液綠螢光消失而轉變成

沒螢光性之紫紅色。

Calcon [2-Hydroxy-1-(2'-hydroxynaphthyl - 1' - azo) naphthalene - sulfonic acid - (4) sodium salt] :

指示劑溶液爲 0.4% Calcon 的甲醇溶液，該溶液可安定幾週而不虞。本指示劑於 pH 約 12.5 (dimethylamine (二甲胺) 當緩衝液) 時，爲一在鎂共存下，測定鈣之特殊指示劑。滴定終止點時之顏色變化由淡紅到純藍。

Calcon carboxylic acid [2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthyl-azo) - 3 - naphthalene - carboxylic acid] (HHSNN) :

指示劑溶液爲 0.4% Calcon carboxylic acid 的甲醇溶液。該溶液有限制的安定性。Calcon carboxylic acid 和無水硫酸鈉之 1% 研末已證明爲一有效之指示劑。

類似 Calcon，此指示劑具測定鈣之特殊性。亦可於大量鎂存在下，而溶液 pH 12 以上時測定鈣。顏色變化：酒紅 (鈣錯化合物) 到純藍。另加入 0.5% 甲基橙 (methyl orange) 於 Calcon carboxylic acid 和氯化鈉研末之指示劑，可產生紅 (鈣錯化合物) 到綠之顏色變化。

Chromazurol S (3'-Sulfo-2'', 6''-dichloro-3, 3'-dimethyl-4-hydroxy-fuchsone-5, 5'-dicarboxylic acid sodium salt) :

Color Index 43825, Schultz Color Tables No. 841。

指示劑溶液爲：0.1—0.4g Chromazurol S 溶於 100 ml 蒸餾水，在一以醋酸鈉緩衝之溶液中，此指示劑可測定鐵和銅。

3, 3'-Dimethylnaphthidine [4, 4'-Diamino-3, 3' (1, 1'-dimethylbinaphthyl)] :

此一指示劑溶液配製爲：1 g 3, 3'-dimethylnaphthidine 置入 100 g 醋酸 (99—100 %) 約 1.05 G.R. 內。測定時，約在 pH 5 而有少量鐵氰化鉀 (potassium ferricyanide) 存在下進行之。此指示劑可在鎂或鹼土金屬存在下，測定鎘和鋅。

Dithizon (Diphenylthiocarbozone) :

指示劑溶液是 0.025—0.05 % Dithizon 的甲醇或無水乙醇溶液，該溶液的安定度有一定的限制。此指示劑應用在可和其構成錯化合物 [meHDz] 之金屬，特別是鋅、鎘和鉛之測定。但其它金屬像鋁和錫等亦可利用加入過量 Titriplex III 溶液，然後，以硫酸鋅標準溶液作逆滴定。

Eriochrome blue SE [(4-Chlorophenol) - < 2 azo 2 > - (1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid) disodium salt] :

Color Index 16680.

此指示劑可配製爲 0.1—0.4% Eriochrome Blue SE 的水溶液或甲醇溶液。其和 Naphthol Green B 之混合指示劑更能顯示滴定終止點。該研末配法如下：0.1g Eriochrome Blue SE 和 0.17 g Naphthol Green B 及 20 g sodium chloride (氯化鈉) 。此指示劑已被應用在生理上鈣之測定。

文 獻

H. Flaschka, A. A. Abd. EL Raheem, F. Sadek, Hoppe Seyler's Ztschr. f. physiolog. Chem. 310, 97 (1958) ; G. S. Kova'cs, K. F. Ta'rnoko, Ztschr. innere Med. 14, 887 (1959) .

Eriochrome blueblack B [1-(1-Hydroxy-2-naphthylazo) - 2-naphthol-4-sulfonic acid sodium salt] :

Color Index 14 640 ; Schulz Color Tables No. 239 .

Eriochrome blueblack B之使用爲0.2 - 0.4%的甲醇溶液。另外，亦可構成如下組成之指示劑溶液：於1ml n-碳酸鈉溶液（取自Titrisol sodium carbonate Merk），30 ml isopropanol（異丙醇）Erg. B. 6 和 60 ml 水之混合溶液內，置入0.5 g Eriochrome blueblack B。此指示劑可測定蔗糖汁液中之鈣。

文 獻

F. Schneider, A. Emmerich, Zucker - Beihefte, 1, 53, 6 (1951) , Prospectus E. Merck : " Härtebestimmungen im Zucker - Labor mit Titriplex " 。

Eriochrome black T [1-(1-Hydroxy-2-naphthylazo) - 5-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid sodium salt] :