

络合滴定法



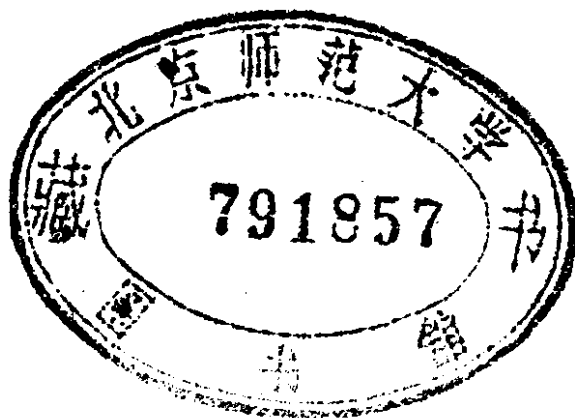
冶金工业出版社

络合滴定法

[瑞士]G.施瓦岑巴赫 著
[美国]H.弗拉施卡

阎大任 译

J41181114



冶金工业出版社

内 容 简 介

本书是德国1965年出版,〔瑞士〕G.施瓦岑巴赫和〔美国〕H.弗拉施卡著《络合滴定法》(Die Komplexometrische Titration) 德文第五版的中译本。

本书讨论了络合滴定的理论和应用,以EDTA为主,也述及其它有关的络合滴定剂。书中较为系统地论述了络合滴定的基本理论,全面介绍了络量法的指示剂和各种指示终点的仪器方法;同时对近60种元素的络合滴定法进行了评述。此外,译者还补充介绍了络合滴定的发展近况。

本书可供冶金、化工、轻工业、医药、卫生、农业等部门从事分析工作的人员及大学、中等技术学校化学专业师生参考。

络 合 滴 定 法

〔瑞士〕G.施瓦岑巴赫 著
〔美国〕H.弗拉施卡

阎 大 任 译

★

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

★

850×1168 1/32 印张 12 3/4 字数 337 千字

1981年5月第一版 1981年5月第一次印刷

印数 00,001~7,600 册

统一书号: 15062·3600 定价 1.60 元

译者的话

络合滴定是采用络合剂来直接或间接定量分析金属元素的。络合剂还可以用来掩蔽对测定有干扰的物质，故它也是掩蔽剂。我国于50年代中开始引用络合滴定法，目前在各行业的分析领域中应用极为广泛。

由瑞士的施瓦岑巴赫与美国的弗拉施卡合著的《络合滴定法》，是一部论述络合滴定理论和应用的较好著作。虽然从该书出版至今络合滴定又有了新的发展，但就总体来看，本书仍不失为一本很有价值的参考书。

译者根据1965年德文版本翻译并参照该书1969年的英译本 (Complexometric Titrations trans by H.M.N.H.Irving methuen & Co Ltd London 1969)，对部分内容、目次作了相应补充和修正。同时为反映近年来络合滴定动向，又加了附篇；篇中介绍了近年来有关络合滴定剂、掩蔽剂、指示剂和指示终点新方法的发展概况。对参考文献作了适当删增。另外，为照顾国内一般使用习惯，对书中某些试剂和符号的必要附注一律改成英文名称。

本稿承中南矿冶学院分析化学教研室赖勋显副教授作技术校对，由冶金部长沙矿冶研究所情报室张履荣同志作文字校对，另外，在翻译过程中还有许多同志曾给予热情支持与指导，在此一并深致谢意！

由于译者外文与专业知识所限，书中谬误之处一定不少，望读者指正。

1978年4月于长沙

目 录

译者的话

第一篇 滴定剂、指示剂和指示终点的仪器方法概论

第一章 以络合剂为滴定剂的滴定法	1
第二章 氨基多元羧酸	6
第三章 络合物的形成和稳定性	11
第四章 络量法的滴定曲线	19
一、单一金属的直接滴定	19
二、两种金属产生的滴定曲线	23
第五章 络量法的颜色指示剂和萤光指示剂	29
一、弱色指示剂	29
二、金属生色指示剂	32
三、萤光指示剂	77
四、氧化还原指示剂	81
五、指示剂的来源,纯度和命名	85
第六章 金属生色指示剂的变色	95
一、pH和pM指示剂	95
二、指示剂常数对pH的依赖关系	97
三、指示剂常数	100
四、变色曲线	103
五、颜色变化的可见度	106
第七章 仪器法指示终点	109
一、光度滴定法	110
二、电位滴定法	116
三、电导滴定法	121
四、高频滴定法	122
五、安培滴定法	123
六、库仑滴定法	126
七、计时电位滴定法	126

八、温度滴定法	127
九、放射滴定法	128
第八章 滴定类型和准确度	129
一、直接滴定法	129
二、返滴定法	131
三、取代滴定法	133
四、总量滴定和选择滴定	135
五、络量法与沉淀反应的联合	138
六、氰化物法	138
七、汞齐法	139
八、碱量-络合滴定法	142
第九章 选择性	143
一、分离	144
二、掩蔽	145
三、解蔽	150
四、连续滴定	151
五、间接分析	154

第二篇 试剂准备与元素的络合滴定方法

第一章 试剂准备	156
一、滴定液	156
二、指示剂的配制	160
三、缓冲溶液	161
四、其它化学试剂	162
第二章 各种元素的络合滴定方法	163
一、锂	163
二、钠	163
三、钾（铷和铯）	165
四、铍	167
五、镁和钙	168
六、钡和锶	187
七、硼	192

八、铝	192
九、钪	201
十、钇和稀土	202
十一、铈	206
十二、钛	207
十三、锆和铪	211
十四、钍	217
十五、钒	221
十六、铌和钽	224
十七、铬	226
十八、钼	231
十九、钨	234
二十、铀	235
二十一、锰	238
二十二、镓	242
二十三、铁	242
二十四、钴	249
二十五、镍	252
二十六、铂系金属	257
二十七、铜	260
二十八、银	266
二十九、金	268
三十、锌	268
三十一、镉	276
三十二、汞	278
三十三、镓	281
三十四、铟	282
三十五、铊	284
三十六、碳	288
三十七、硅	289
三十八、锗	289
三十九、锡	290
四十、铅	293

四十一、氮及其衍生物	298
四十二、磷	299
四十三、砷	304
四十四、锑	305
四十五、铋	306
四十六、氧	310
四十七、硫	310
四十八、硒	315
四十九、卤素	316
五十、其他	319
附篇 络合滴定的发展近况	328
符号说明	348
参考文献	352

第一篇 滴定剂、指示剂和指示终点的仪器方法概论

第一章 以络合剂为滴定剂的滴定法

一种化学反应只有满足下列条件时方能作为滴定法的基础：

1. 反应必须迅速；
2. 反应必须定量进行；
3. 反应的自由能必须足够大。

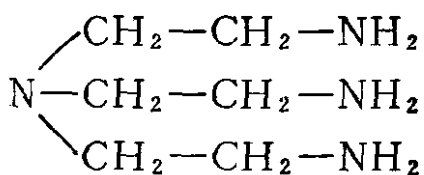
此外还要有一种指示反应终点的方法，例如借助一种指示剂颜色的改变，或者一种指示电极的响应，或者利用导电性或者汞滴电极扩散电流的变化来指示。

金属络合物形成时，一般不能完全符合上述三个条件，这一方面是由于在形成惰性络合物时，特别是钴（Ⅲ）、铬（Ⅲ）和铂系金属形成络合物时，反应进行得缓慢；另一方面，无数的不稳定络合物虽然实际上于瞬间形成，但是通常都结合得不牢，因而不能满足第三个条件。不过 Hg^{2+} 、 Ag^+ 和 Ni^{2+} 则属例外，它们的成络作用，主要是与氰化物的成络作用，早已作为一些滴定方法的基础[1,2]。

普通络合物形成时，一般也不能满足第二条要求。水溶液中金属阳离子水化膜中的水分子被其它配位体（例如 NH_3 或 CN^- ）取代时，往往是分步进行的[3]，因此，这种反应就与多元酸的分步中和情况相似。当连续加入络合剂时，便产生一系列不同的络合物，由于这些级别互相重叠，这些络合物通常都以较大的浓度同时存在于溶液之中。只有加入了一定过量的络合剂之后，成络作用才趋于完全。因此，在这种反应的终点，既不会出现金属离子浓度对数值的急骤降低，也不会发生游离配位体（络合剂）浓度

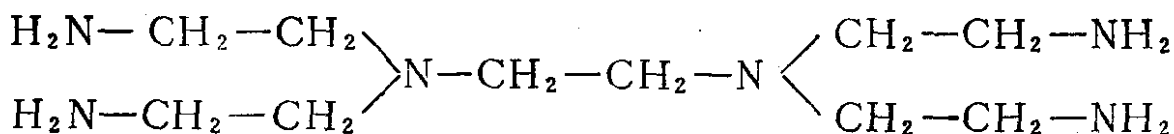
对数值的急骤增加。它和一种很弱的多元酸（如多元酚）的中和过程一样，具有类似拖延的终点[4]。

倘若把金属阳离子所需要的配位体互相连接起来，情况就会得到改善，例如我们对金属阳离子提供一种有机多元胺来代替很多单个的氨分子与其进行反应，这种多元胺的碱式氮原子处于碳骨架的适当位置，可使成络过程中建立起五元或六元螯合环[5、6]。现以下列结构的四胺和六胺为例，并以缩写符号“tren”和“penten”表示[7、8]：



“tren”（四胺； β, β', β'' 三氨基三乙胺）

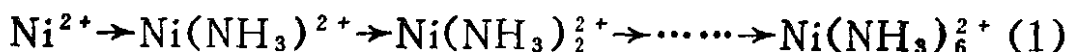
$$\text{p}K'_s = 10.29; 9.69; 8.56$$



“penten”（六胺；四-（ β -氨基乙基）-乙二胺）

$$\text{p}K'_s = 10.20; 9.70; 9.14; 8.56$$

应用这种类型的螯合剂[6]，一方面可以简化络合过程的化学计量问题，从而消除了分级反应[5、6]，这是因为金属阳离子，此时不再需要四个或六个单个的氨分子



而只需要一个多元胺分子



另一方面，尚可同时获得所谓螯合效应[9、10]，就是说，螯合物的稳定性要大于简单配位体的相应络合物的稳定性。例如，反应（1）和（2）的平衡常数分别为

$$K_6 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]}{[\text{Ni}][\text{NH}_3]^6} = 3 \times 10^8 \text{ 和 } K_{\text{MZ}} = \frac{[\text{Ni}(\text{penten})]}{[\text{Ni}][\text{penten}]} = 2 \times 10^{19} \quad (3)$$

此例的螯合效应可从两种反应的平衡常数比值的对数求出：

$$\text{螯合效应} = \log K_{\text{MZ}} - \log \kappa_6 = 10.8 \quad (4)$$

正如此例的数字所表明的那样，螯合效应是大得惊人的。如表 1 所示，不仅镍是这样，而且适合于所有的情况。这种螯合效应的基本特点在于它是一种熵效应，而与有关金属阳离子配位键的稳定性无关 [9、10、11、12]。表 1 中第 2 栏至第 7 栏是该阳离子 M 的单个氨络合物 $\text{M}(\text{NH}_3)_i^{n+}$ 的形成常数：

表 1 氨络合物的形成常数
(适于 20°C 和介质离子强度为 0.1 [13、14])

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
阳离子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$	$\log \kappa_4$	$\log \kappa_6$	$\log K_M$ (tren)	$\log K_M$ (penten)
Co^{2+}	2.1	1.6	1.1	0.8	0.2	-0.6	5.6	5.2	12.8	15.8
Ni^{2+}	2.8	2.2	1.7	1.2	0.7	0.0	7.8	8.5	14.8	19.3
Cu^{2+}	4.1	3.5	2.9	2.1	—	—	12.6	—	18.8	22.4
Zn^{2+}	2.3	2.3	2.4	2.1	—	—	9.1	—	14.7	16.2
Cd^{2+}	2.6	2.1	1.4	0.9	-0.3	-1.7	6.9	4.9	12.3	16.8
Hg^{2+}	8.8	8.7	1.0	0.8	—	—	19.3	—	—	—
Ag^+	3.2	3.8	—	—	—	—	—	—	7.8	—

$$K_i = \frac{[\text{M}(\text{NH}_3)_i]}{[\text{M}(\text{NH}_3)_{i-1}][\text{NH}_3]} \quad (5)$$

式中 i 为从 1 到最高配位数 n 的所有数据。这些单个稳定常数反映了一种与氨逐级络合的概念。这些单个稳定常数的乘积就是我们感兴趣的络合物的所谓总形成常数 κ_i ：

$$\kappa_i = \frac{[\text{M}(\text{NH}_3)_i]}{[\text{M}][\text{NH}_3]^i} = K_1 \times K_2 \times K_3 \cdots \cdots \times K_i = \prod_{i=1}^i K_i \quad (6)$$

表 1 中第 8 栏和第 9 栏包含了 $i=4$ 和 $i=6$ 时 κ_i 的数值。如果要计算螯合效应，就将常数 κ_4 和 κ_6 同有机四胺和六胺的形成常数 $K_M(\text{tren})$ 和 $K_M(\text{penten})$ 相比较。

图 1 给出了滴定过程中螯合物形成效应的概念。仍以镍为例，一种是用氨，另一种则用六胺“penten”来对镍进行滴定。

用横坐标表示对每个 Ni^{2+} 所加入的氨氮原子数，而以纵坐标表示 pNi 值 ($\text{pNi} = -\log[\text{Ni}]$)，后者相当于碱量滴定法中的 pH 值。

当然，将胺碱加入到非缓冲性的金属盐溶液中时，不仅会引起镍浓度的改变，而且引起 pH 的改变，甚至一度生成氢氧化镍沉淀，倘于大量过量的氯化铵存在下进行滴定，这种沉淀即可避免。氯化铵能使(滴定过程中) pH 值缓慢地升高。

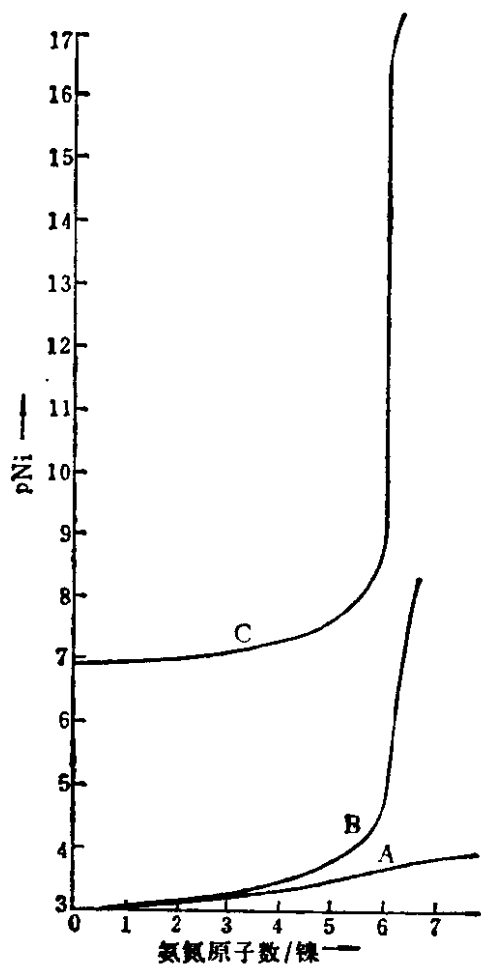


图 1 镍的滴定

A—在 $0.1\text{M}\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在下，用氨滴定 Ni 的情况；

B—在 $0.1\text{M}\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在下，用六胺“penten”滴定 Ni 的情况；

C—在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($C = 0.1$)、 NH_4Cl ($C = 0.1$) 存在下用六胺滴定 Ni 的情况

图 1 所规定的滴定条件中，待滴定的金属离子始终保持其总浓度为 $[\text{Ni}]_t = 10^{-3}\text{M}$ 。

曲线 A 在等当点 $a = 6$ 克分子氨/升时，游离的镍离子浓度仅

下降到原值的五分之一。因此这一点不能通过pNi的突跃表示出来，只是在加入了大量过量的氨之后，络合物的形成才渐趋完全。

曲线B则迥然不同，我们得到了明显的pNi突跃，但这并不准确位于等当点，而是在稍后出现。一俟所有的镍被络合之后，pH值也开始迅速升高，因而“六胺”络合物的稳定性也随之提高。

采用螯合剂进行滴定时，选择这种高的pH值并保持恒定是颇为适宜的。曲线C在pH=9.3的氨-氯化铵缓冲溶液中，使镍转变为镍氨络合物，从而使pNi值提高，所以滴定曲线不是从pNi=3而是从6.9开始。在滴定过程中镍氨络合物转变成“penten”络合物，最终出现了pNi的突跃，这次正好是在等当点，此时具有整整六个单位，而且比起用氢氧化钠滴定盐酸时所得到的pH突跃来说还要大些^①。

图1的例子表明，应用有机多元胺作为滴定液来进行滴定事实上是可行的。但是这种方法仅限于那些易与氨性原子进行配位结合的那些金属，主要是铜、镍、钴、锌、镉和汞。多元胺尚有另一缺点，就是它的络合物对酸很敏感，因为该络合剂可以加合好几个质子，例如六胺“penten”在pH=7时已呈现为四铵离子 $H_4penten^{4+}$ ，所以金属阳离子在与其络合时必须释出四个质子：



与反应式(2)相比较，在pH=7时我们得到的是(7)式，并且得到的不是常数 K_{Mz} (公式3)，而是一种小得多的络合物表观稳定常数，在pH=7时，其稳定常数值为

$$K_{Ni(penten)'} = \frac{[Ni(penten)]}{[Ni][penten]'} = 4.9 \times 10^9$$

式中 $[penten]'$ 数值——未与镍结合的络合剂总浓度。

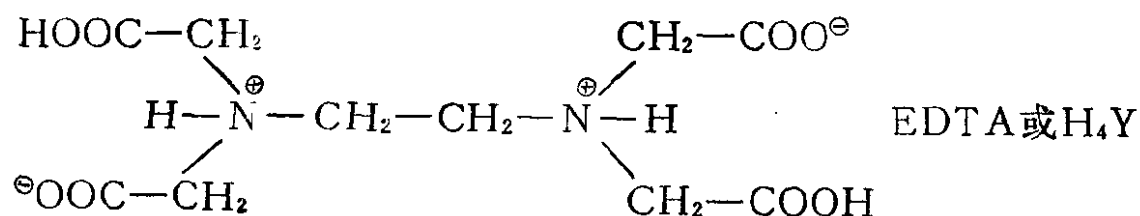
① 图1的曲线是根据表1的常数按公式计算出来的，它类似于第四章的滴定曲线。

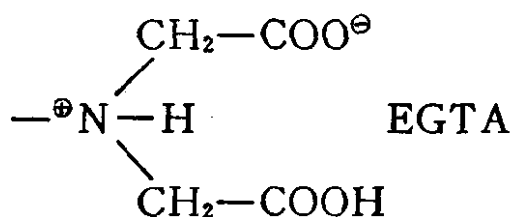
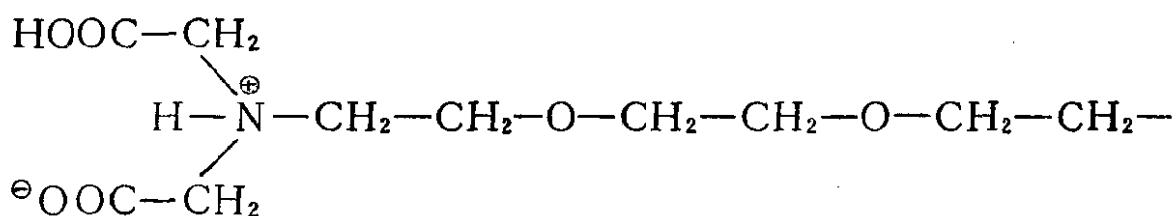
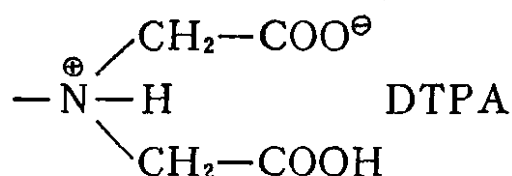
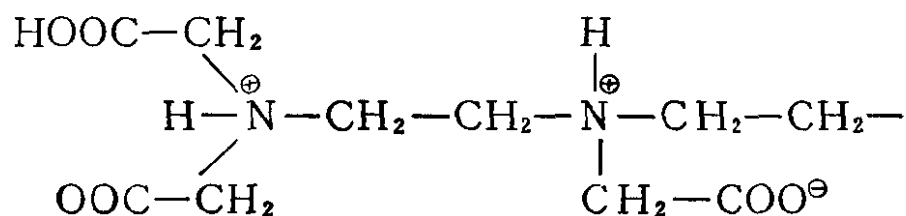
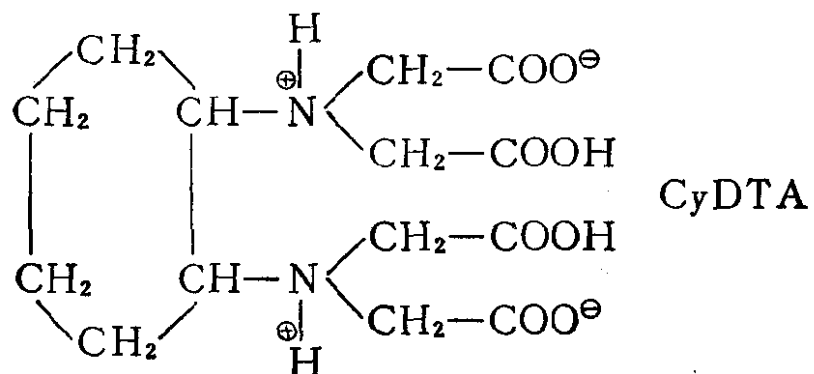
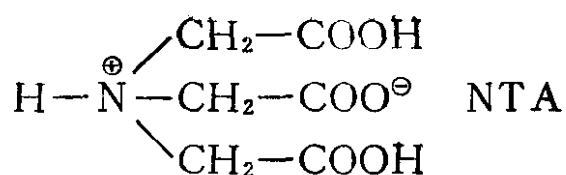
$$[\text{penten}]' = \sum_{j=0}^4 [\text{H}_j \text{penten}]$$

尽管如此，多元胺对于络合滴定来说，仍是令人感兴趣的物质，应用多元胺可以进行一系列选择性的滴定。只可惜至今还难得到完全的纯品，所以作为滴定物质还研究得不多[15、16、17、18]。

第二章 氨基多元羧酸

目前，在络合滴定中，氨基多元羧酸几乎是唯一能够应用的络合剂，它亦称络合胺，乙二胺四乙酸EDTA是其中最重要的一种。其阴离子具有4，6和8个可与金属阳离子进行配位并形成五元螯合环的原子。这种特性是由于配位原子的大多数是羧基氧原子所致。我们如果从外形上将碱“tren”和“penten”端部的一 $\text{CH}_2\text{—NH}_2$ 用羧酸根取代，便会产生NTA和EDTA的阴离子。这种由羧基作为金属阳离子配位体的能力，可根据醋酸性能予以推断。醋酸络合物的确是不稳定的，但它实际上却能与所有的多价金属离子形成络合物。当这种普通的成络作用通过螯合效应而加强时，就像氨基多元羧酸阴离子的情况那样，必然会产生出一种选择性较小的强络合剂，它几乎能与任何一种金属离子发生反应。如果说氨和多元胺只能与过渡金属和副族金属(d^{10} 阳离子)生成络合物，那么氨基多元羧酸还能与主族阳离子(d^0 阳离子)络合，例如铝、稀土、碱土，甚至尚能与 Li^+ 和 Na^+ 轻微地络合。





我们以 Y^{4-} 表示EDTA的阴离子，另用符号 $\text{Z}^{\lambda-}$ 表示其它任一螯合剂的阴离子，例如多元胺 ($\lambda=0$)，或者NTA ($\lambda=3$)，CyDTA ($\lambda=4$)，DTPA ($\lambda=5$) 和EGTA ($\lambda=4$) 的阴离子。

大约95%以上的络合滴定是用EDTA进行的。在某些不再采用的碱量-络量法中唯有氨三乙酸 (NTA) 还有某些可取之处

[19、20、21]，它同时还可作为辅助络合剂。相当昂贵的反 1,2-二氨基环己烷四乙酸 (CyDTA) 通常比 EDTA 形成更稳定的络合物 (见表 2)，亦为惰性络合物，就是说其形成和分解均较缓慢，这在一定条件下是有好处的。二乙基三乙氨五乙酸 (DTPA) 能与要求 8 个配位数的金属离子结合，较之 EDTA 更好，因此在滴定大的金属离子，尤其是镧系、锕系时，优点更为明显。但是实际上仍少采用。双-(氨乙基)-甘油醚 N,N,N',N'-四乙酸饶有兴味，因为其镁络合物与其重碱土金属钙、锶、钡络合物相比；稳定性有很大的差别 (见表 3)。

在表 2 和表 3 中，列出了上述五种络合剂的 1:1 络合物的稳定常数，常数的定义由 (8) 式给出

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]} \quad (8)$$

应该注意在质量作用公式中所采用的是反应参与物的浓度 (方括号)，而不是活度。这就是所谓浓度常数。严格说来，这种常数仅在规定的介质中当离子强度 $\mu = 0.1$ 时才适用 (英文术语以“条件常数”表示)。这种常数的测定不仅比热力学常数的测定要容易，而且也更为实用，因为待测溶液中总会含有某些电解质。尤其是在络合滴定时，由于必须加入缓冲物质，离子强度一般都达到了 0.1 左右。而热力学常数仅当活度系数为已知时才能应用，因此是不切实际的。然而在应用“条件常数”时须知，离子强度小于 0.1 的溶液中， K_{MZ} 要比表中所给数值为大，而在 $\mu > 0.1$ 的溶液中，络合物较不稳定。倘若电解质含量很高，例如在盐水中进行滴定时，则滴定规程甚至失灵。而如果加入了亲水性的有机溶剂如乙醇、丙酮或 1,3-二噁烷，则络合物的稳定常数当然也会改变，此类添加物将会引起络合物稳定常数的增大。此外，表 2 和表 3 中的常数还与温度有关。除少数情况外 (如 Mg-EDTA)，一般都随温度的升高而减少 [12]，但由于络合物形成反应的热焓变化小，所以温度系数不大，约为每度 $0.01 \sim 0.02 \log K_{MZ}$ 单位。

表 2 EDTA和CyDTA络合物稳定常数的对数 $\log K_{Mz}$
适于 $\mu = 0.1$ 和 20°C (22、23、13、24、14、25、26、27、
28、29、30、31、32、33、34、35)

阳 离 子	EDTA	CyDTA	阳 离 子	EDTA	CyDTA
$H^+J=1$	10.26	12.35	V^{2+}	12.7	
2	6.16	6.12	V^{3+}	25.9	
3	2.67	3.52	VO^{2+}	18.8	20.1
4	2.0	2.4	VO_2^+	18.1	
5	1.6				
6	0.9		Mn^{2+}	13.8	17.4
Be^{2+}	~ 9		Fe^{2+}	14.3	
Mg^{2+}	8.7	11.0	Fe^{3+}	25.1	29.3
Ca^{2+}	10.7	13.2	Co^{2+}	16.3	19.6
Sr^{2+}	8.6	10.5	Ni^{2+}	18.6	
Ba^{2+}	7.8	8.6	Pd^{2+}	18.5	
Ra^{2+}	7.1		Cu^{2+}	18.8	22.0
Al^{3+}	16.1	18.3	Ag^+	7.3	
Sc^{3+}	23.1		Zn^{2+}	16.5	19.3
Y^{3+}	18.1	19.8	Cd^{2+}	16.5	19.9
La^{3+}	15.5	16.9	Hg^{2+}	21.8	25.0
Eu^{3+}	17.0	19.3	Ga^{3+}	20.3	23.6
Eu^{2+}	7.7		In^{3+}	24.9	
Lu^{3+}	19.8	22.2	Tl^+	5.3	
UO_2^{2+}	~ 10		Tl^{3+}	21.5	
U^{4+}	25.5		Sn^{2+}	22.1(?)	
Pu^{3+}	18.1		Pb^{2+}	18.0	20.3
Am^{3+}	18.2		Bi^{3+}	27.9	
Ti^{3+}	21.3				
TiO^{2+}	17.3				
Zr^{4+}	29.5				
Hf^{4+}	19.1(?)				

在此，氢离子也列入表内阳离子中。五种络合胺的每种阴离子 Z^{1-} 能结合好几个质子，相应的电离级别 HZ^{1-1} 、 H_2Z^{2-1} ……以通式 $H_j Z^{j-1}$ 表示。所列数值表示该“质子络合物”形成常数