

彭崇慧 张锡瑜 编著

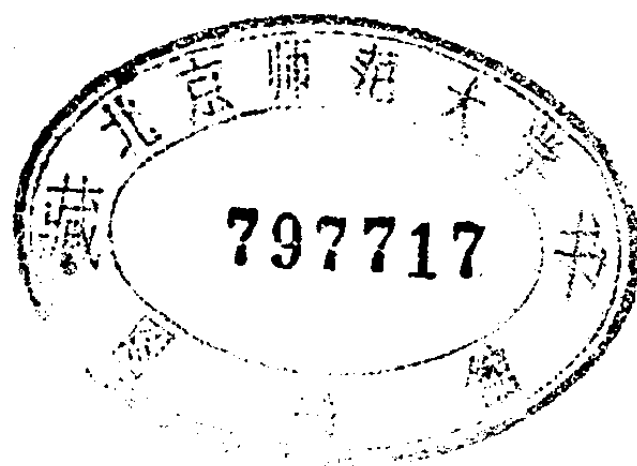
络合滴定原理

北京大学出版社

络合滴定原理

彭崇慧 张锡瑜 编著

JY1181116



北京大学出版社

络 合 滴 定 原 理

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

北京大学印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 $4\frac{1}{4}$ 印张 90千字

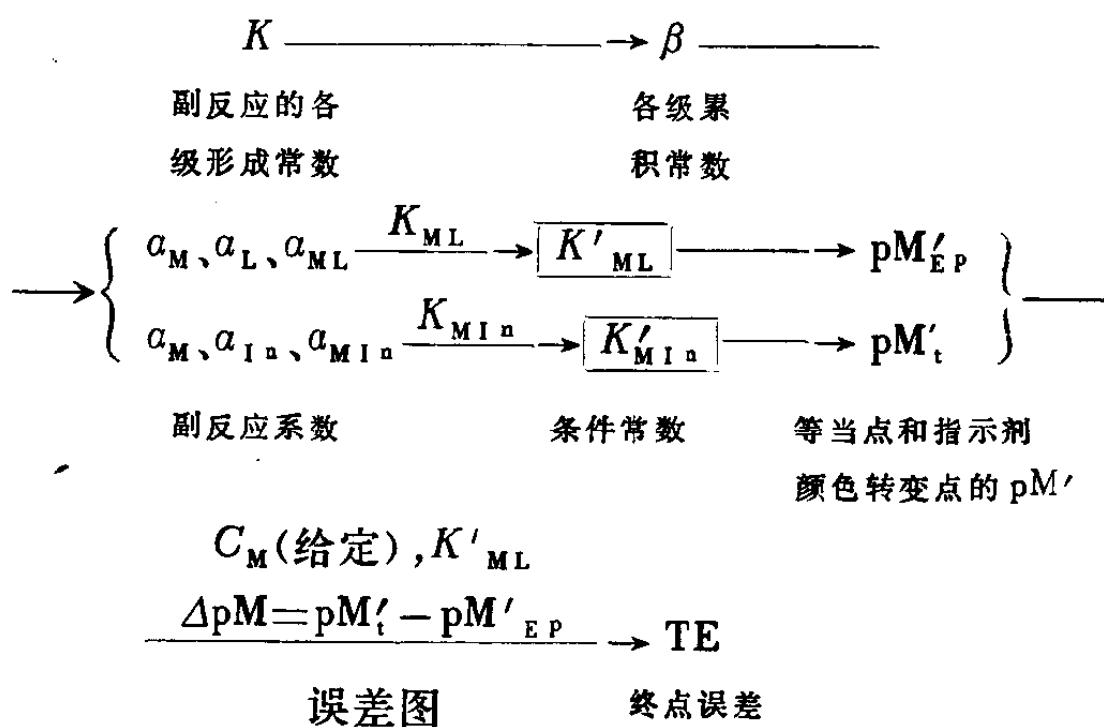
1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷

印数：1—20000册

统一书号：13209·29 定价：0.45元

前言

络合滴定体系包含许多平衡，怎样用简便的方法处理这些平衡而又得到符合分析要求的计算结果是分析化学工作者关心的问题。A. Ringbom^[1]很好地解决了这个问题。处理步骤是：



其中主要步骤是通过副反应系数得到主反应的条件常数，有了它，复杂的问题变得简单了。利用图、表、曲线节约了计算时间。该法巧妙地把干扰离子的影响也作为副反应处理，简化了复杂物质溶液的平衡计算。

本书根据教学特点，对络合滴定中的各个问题作了讨论和说明。对较难理解的问题用图表的方式加以阐明——在讨论目视滴定的准确度时，引用了等当点的 pM' 和指示剂颜

色转变点的 pM' 与 pH 的关系图,表明滴定的最佳 pH [3]; 绘制了终点误差与 pH 的关系图,说明在什么 pH 范围内误差不大于某一限度; 在讨论共存离子的干扰问题时,绘制了配位体的副反应系数 α_L 与 pH 的关系图,指明在什么情况下共存离子可能发生干扰,从而判定有无分步滴定的可能。

上述方法曾在北京大学化学系和有关单位讲述多次,实践证明用这种方法讲述效果是比较好的。本书是在近两年来所编讲义的基础上修改而成的。

本书初稿由北京大学化学系李克安、马崇德同志仔细阅读、参加讨论并提出了很多宝贵意见; 廖一平、刘瑞雯同志参加了抄绘工作,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者实际经验和理论水平有限,谬误不妥之处在所难免,敬祈读者给予指正。

编 者

1980年10月

本书主要符号

K^T	活度 (稳定) 常数 (热力学常数)
K^C	浓度 (稳定) 常数
K^M	混合 (稳定) 常数
f_i	i 离子的活度系数
I	离子强度
β	累积稳定常数
Φ	分布系数 (摩尔分数)
$[M']$	未与滴定剂 L 络合的金属离子 M 各种形式的总浓度
$[L']$	未与金属离子 M 络合的滴定剂 L 各种形式的总浓度
$[(ML)']$	M 与 L 反应所形成的各种产物的总浓度
$\bar{n}$	平均配位体数
α_M	金属离子的总副反应系数
$\alpha_{M(A)}$	金属离子与 A 发生副反应的副反应系数
α_L	络合剂的总副反应系数
$\alpha_{L(H)}$	络合剂与 H^+ 发生副反应的副反应系数
$\alpha_{L(M_{II})}$	络合剂与 M_{II} 发生副反应的副反应系数
α_{ML}	络合物 ML 的总副反应系数
$\alpha_{ML(H)}$	络合物 ML 与 H^+ 发生副反应的副反应系数
K_{MHL}^H	络合物 ML 与 H^+ 形成 MHL 的稳定常数
$K_{M(OH)L}^{OH}$	络合物 ML 与 OH^- 形成 $M(OH)L$ 的稳定常数

$K_{M(NH_3)_Y}^{NH_3}$	络合物 MY 与 NH_3 形成 $M(NH_3)_Y$ 混合络合物的稳定常数
K'_{ML}	络合物 ML 条件稳定常数的一般表示方法
$K_{ML'}$	络合物 ML 的条件稳定常数 (L 发生副反应)
$K_{M'L}$	络合物 ML 的条件稳定常数 (M 发生副反应)
$K_{M'L'}$	络合物 ML 的条件稳定常数 (M 和 L 皆发生副反应)
$K_{M'L'(ML)'}$	络合物 ML 的条件稳定常数 (M、L 和 ML 皆发生副反应)
E_p	等当点
ep	滴定终点
$[M]_{EP}$	等当点时游离金属离子的平衡浓度
$[M']_{EP}$	等当点时未与滴定剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
$[M]_{ep}$	终点时游离金属离子的平衡浓度
$[M']_{ep}$	终点时未与滴定剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
ΔpM	终点与等当点 pM 之差
C_M	等当点时金属离子的分析浓度
K_{Min}	金属-指示剂络合物的稳定常数
pM_t	金属-指示剂颜色转变点的 pM 值
TE	终点误差 (滴定误差)
pH_o	$\alpha_{L(H)} = \alpha_{L(M_{II})}$ 时的 pH

目 录

第一章 绪论

- 1-1 络合反应的普遍性..... (1)
- 1-2 络合物的分类..... (2)
- 1-3 重要的氨羧络合剂, EDTA 及其络合物..... (7)

第二章 络合平衡

- 2-1 络合物的稳定常数与各级络合物的分布..... (14)
 - 一、活度常数、浓度常数与混合常数..... (14)
 - 二、络合物的逐级稳定常数..... (18)
 - 三、络合物的累积稳定常数(总稳定常数)..... (19)
 - 四、各级络合物的分布与络合物的平均配位体数..... (20)
- 2-2 络合反应的副反应系数..... (25)
 - 一、络合剂的副反应系数..... (27)
 - 二、金属离子的副反应系数..... (31)
 - 三、络合物的副反应系数..... (38)
- 2-3 条件稳定常数..... (39)
 - 一、酸度对条件常数的影响(无其他络合剂存在时) ... (41)
 - 二、其他络合剂和酸度对条件常数的影响..... (44)

第三章 络合滴定

- 3-1 滴定过程中 pM' 的变化和等当点 pM' 的计算..... (47)
- 3-2 终点误差..... (52)
 - 一、终点误差公式的导出和误差图的绘制..... (52)
 - 二、终点误差公式和误差图的应用示例..... (55)
- 3-3 指示剂..... (59)

一、金属指示剂的作用原理	(60)
二、金属指示剂颜色转变点的 pM 和终点误差的计算	(61)
三、指示剂的封闭、僵化现象及其消除	(65)
四、常用的金属指示剂	(65)
3-4 单一离子滴定的最佳 pH 范围	(71)

第四章 混合离子的滴定

4-1 分步滴定的可能性与 pH 的控制	(77)
一、 α_L 与酸度的关系	(78)
二、 $K_{M_1L'}$ 与酸度的关系	(79)
三、分步滴定可能性的判断	(81)
四、分步滴定的最佳 pH 范围与最佳 pH 值	(83)
4-2 掩蔽	(86)
一、络合掩蔽法	(86)
1.掩蔽效果的判断 2.掩蔽剂的选择 3.掩蔽条件的控制	
二、其它掩蔽方法	(99)
4-3 滴定剂的选择	(101)

第五章 络合滴定的方法和应用

5-1 直接滴定法	(103)
5-2 返滴定法	(104)
5-3 置换滴定法	(106)
5-4 间接滴定法	(107)
5-5 EDTA 标准溶液的配制和标定	(108)

附录

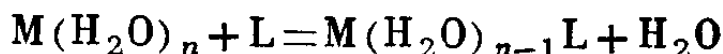
一、金属络合物的稳定常数	(110)
1.金属离子与无机络合剂形成的络合物的稳定常数	(110)
2.金属离子与有机络合剂形成的络合物的稳定常数	(112)
3.金属离子与氨羧络合剂形成的络合物的稳定常数	(113)
二、络合剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 和 $\lg \alpha_{A(H)}$ 值	(116)

1. 络合滴定剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	2. 掩蔽剂、辅助络合剂、 缓冲剂的 $\lg \alpha_{A(H)}$ 值	
三、金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值		(119)
四、金属指示剂的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值 (即 pM_i 值)		(120)
1. 铬黑 T	2. 紫脲酸铵	3. 二甲酚橙
4. PAN	5. 甲基百 里酚蓝	
五、指数加减法表		(123)
1. 指数加法表	2. 指数减法表	3. 指数加减法计算示例
参考书		(126)

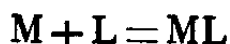
第一章 绪 论

1-1 络合反应的普遍性

络合反应具有极大的普遍性。严格地说，简单离子只在高温气态下存在。在溶液中，由于溶剂化作用，不存在简单离子。因此，水溶液中的金属离子应以 $M(H_2O)_n^{z+}$ 表示。溶液中的络合反应实际上是配位体与溶剂分子间的交换，在水溶液中，

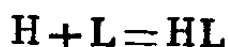


为了简化，写作如下形式：



交换反应可进行到 ML_n 。

酸与金属络合物相似，配位体能与金属离子结合，同样也会与氢离子结合，所以酸可以看作是氢络合物。在络合滴定中，氢离子势必与金属离子争夺配位体。因此，在处理络合滴定的平衡问题时，把酸碱反应（和络合反应一样）也写作形成反应，即



是很方便的。本书即采用这种处理方法。

大多数金属离子均能与不同络合剂形成稳定性不同的络合物。仅碱金属与碱土金属较少形成络合物，特别是 Rb^+ ， Cs^+ 最不易形成络合物。而对阴离子来说，容易质子化的，也往往与金属形成较稳定的络合物。 $HClO_4$ 是最强的酸，

ClO_4^- 也最不易与金属形成络合物（只与 Ce^{3+} 、 Fe^{3+} 等少数金属离子形成稳定性不大的络合物）。因此，常在 HClO_4 及其盐溶液中研究络合物。

1-2 络合物的分类

按配位体所含配位原子的数目，可分为单齿配位体（如： :F^- ， :NH_3 和 :CN^- 等）和多齿配位体（如 乙二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H}_2)$ ）。前者形成**非螯合（单齿）络合物**，后者形成**螯合物**。若形成的络合物中中心离子不只一个，则形成的络合物称为**多核络合物**。

一、单齿配位络合物

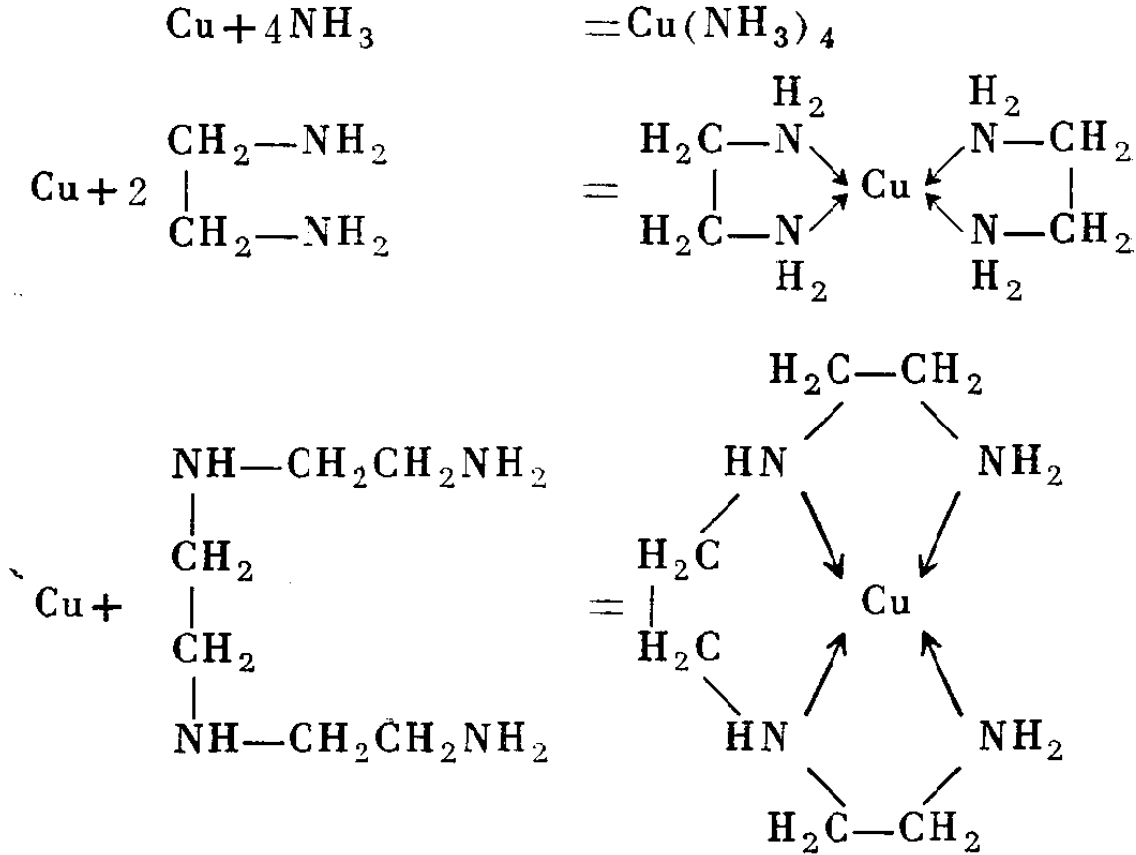
若配位体（L）只含有一个可提供电子对的配位原子，则与金属离子配位时只有一个结合点。若金属离子配位数为 n ，则一个金属离子将与 n 个配位体结合，形成 ML_n 络合物。

与多元酸相似，单齿配位络合物 ML_n 是逐级形成的。一般相邻两级稳定常数比较接近，而且络合物多数不稳定。因此除个别反应（如 Ag^+ 与 CN^- ， Hg^{2+} 与 Cl^- 等反应）外，大多数不能用于滴定。单齿配位络合物在络合滴定中主要用作掩蔽剂和防止金属离子沉淀的辅助络合剂。

二、螯合物

若配位体中含有两个以上的配位原子，则与金属离子配位时，将有两个以上的结合点，这样就形成环状结构。配位体好似蟹钳一样抓住金属离子，因此把这种环状结构的络合

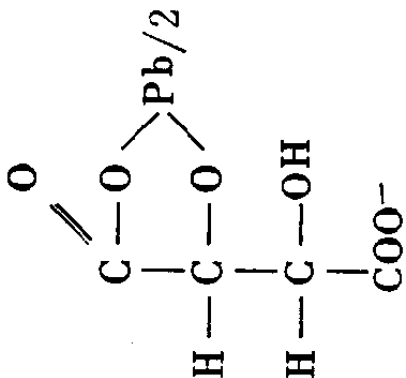
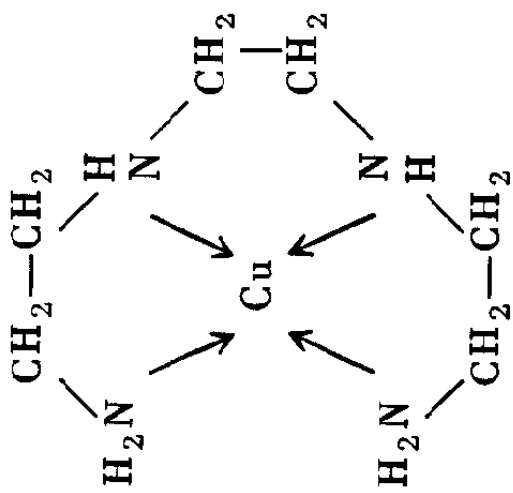
物形象地称为螯合物。螯合物要比同种配位原子所形成的非螯合配位络合物稳定得多，这种因成环而使稳定性增高的现象称为**螯合效应**。比较一下 Cu^{2+} 分别与 NH_3 、乙二胺和三乙撑四胺形成络合物的情况，就很清楚了。

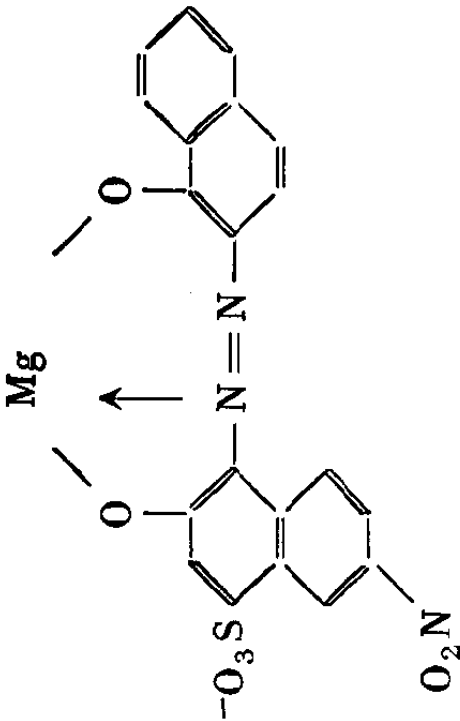
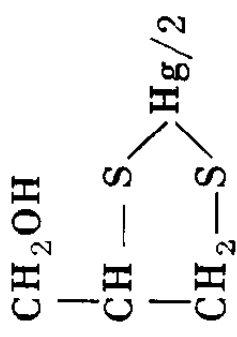
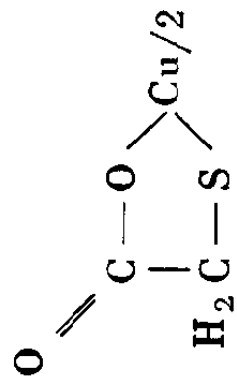
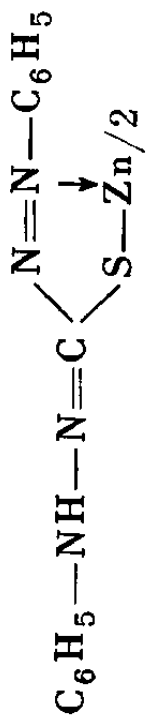


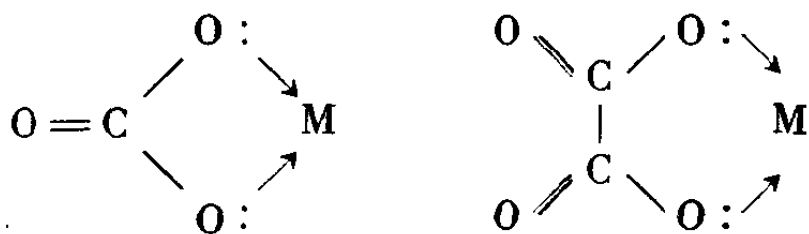
螯合物的稳定性与成环数目有关，当配位原子相同时，环越多螯合物越稳定。氨与 Cu^{2+} 络合不成环，乙二胺与 Cu^{2+} 络合形成两个五员环，三乙撑四胺与 Cu^{2+} 络合则形成三个五员环，故络合物稳定性渐次增加。

螯合物的稳定性还与螯环的大小有关。一般五员环或六员环最为稳定。如 CO_3^{2-} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 皆含有两个配位原子，但前者很难与金属螯合，而后者却能与一些金属离子形成较稳定的螯合物。原因是前者与金属螯合时形成四员环，很不稳定，而后者与金属螯合时形成五员环，比较稳定：

表1 螯合剂类型和应用示例

类型	螯合剂	螯合物	用途
OO型	酒石酸		辅助络合剂
NN型	三乙撑四胺 (trien)		滴定剂

NO型	铬黑 T (EBT)		指示剂
SS型	2,3-二巯基丙醇 (BAL)		掩蔽剂
SO型	巯基乙酸 (TGA)		掩蔽剂
SN型	双硫腙 (打萨宗)		指示剂

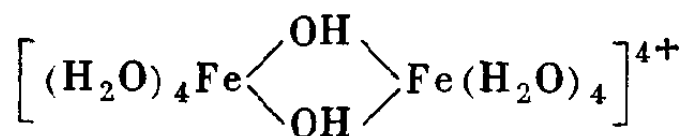


由于一个配位体提供了多于一个的结合点，因此一个金属离子就与较少的配位体结合，甚至仅与一个配位体结合，这样就减少甚至消除了分级络合的现象。这些都有利于络合滴定。

形成螯环的配位原子主要是 O、N、S，按配位原子不同，有 OO、NN、NO、SS、SO 和 SN 诸种类型的螯合剂。在络合滴定中广泛使用螯合剂，表 1 是各种类型螯合剂及其应用示例。

三、多核络合物

前已述及，中心离子多于一个的络合物称为多核络合物，如



就是一个双核络合物。中心离子是两个配位数为 6 的 Fe^{3+} ，它们通过羟桥相互连接起来。

一些金属离子，特别是高价金属离子水解过程中常形成多核羟络合物，这就使得金属离子与络合剂的反应速度减小。例如 Al^{3+} 与 EDTA 的络合反应，若在 $\text{pH} > 3$ 的情况下进行，由于生成多核羟络合物，反应比较缓慢。其他还有多酸络合物等，在此就不加叙述了。

1-3 重要的氨羧络合剂，EDTA及其络合物

氨羧络合剂是指含有 $-N(CH_2COOH)_2$ 集团的有机化合物。分子中含有氨氮 $\left(\begin{smallmatrix} \cdot\cdot \\ \text{N} \\ \cdot\cdot \end{smallmatrix}\right)$ 和羧氧 $\left(-C \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{smallmatrix}\right)$ 配位原子，前者易与 Co、Ni、Zn、Cu、Cd、Hg 等金属离子络合；后者几乎能与一切高价金属离子络合，而氨羧络合剂兼有氨氮与羧氧的络合能力，所以几乎能与所有金属离子络合。图 1 表明了周期表中能用氨羧络合剂进行滴定的元素。

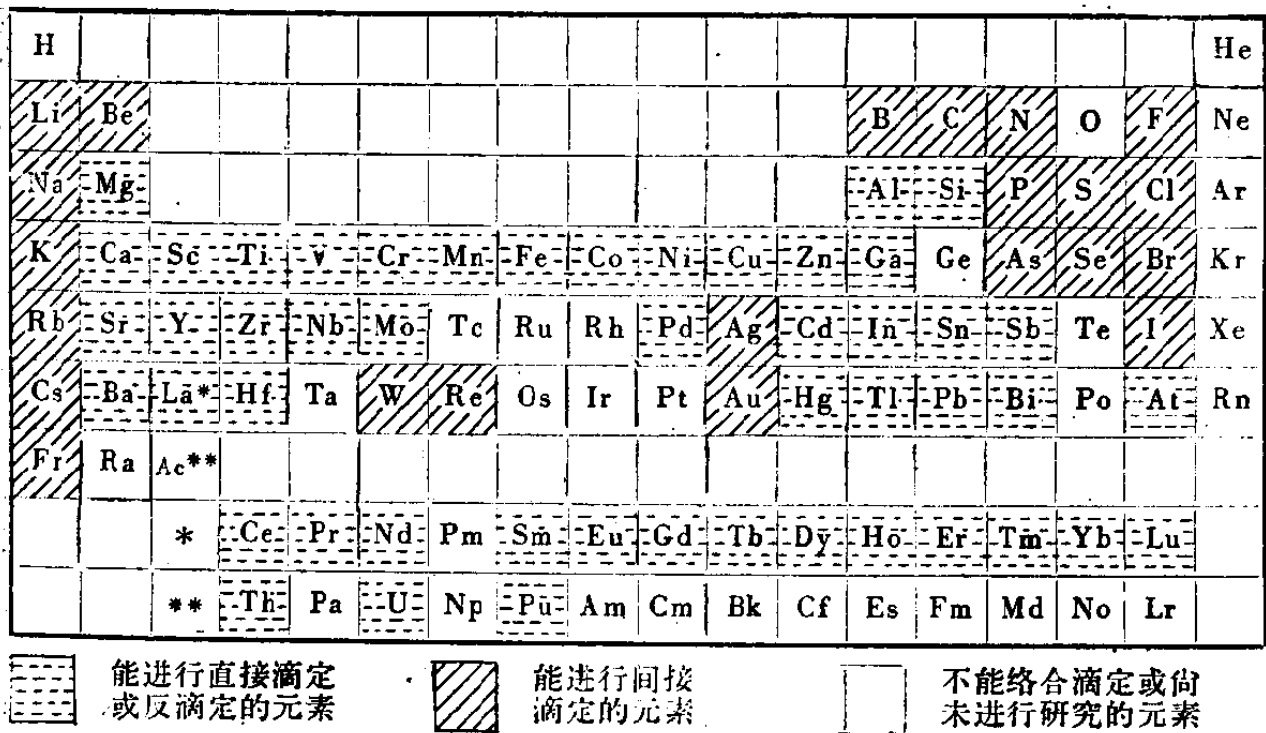


图1. 络合滴定法能测定的元素

目前研究过的氨羧络合剂有好几十种。重要的有：

1. 乙二胺四乙酸 (EDTA) ①，结构式为

① 英文名称为Ethylenediaminetetraacetic acid