

第3章 络合滴定法

Complexation Titrations

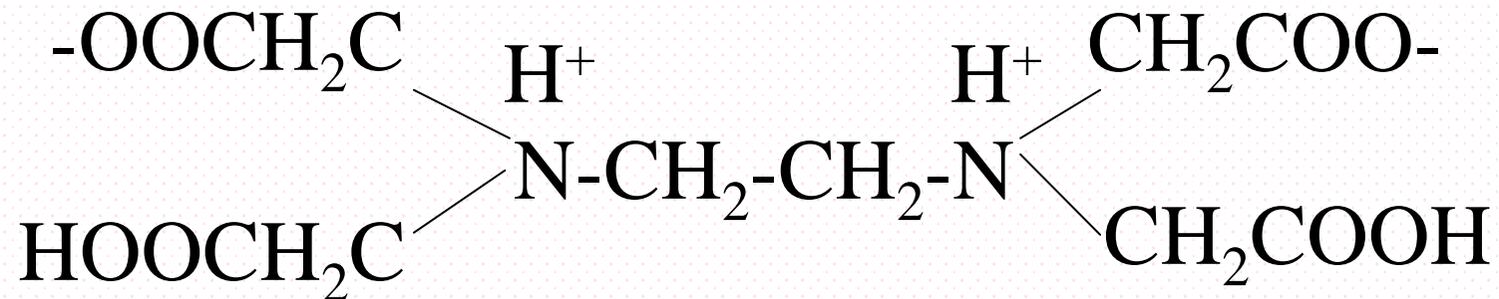
3.1 络合滴定中常用的滴定剂:

乙二胺四乙酸(简称EDTA)

(Ethylenediamine Tetraacetic Acid)

3.1.1 EDTA的结构和性质及标准溶液

1、结构式: 可用 H_4Y 表示



2、性质

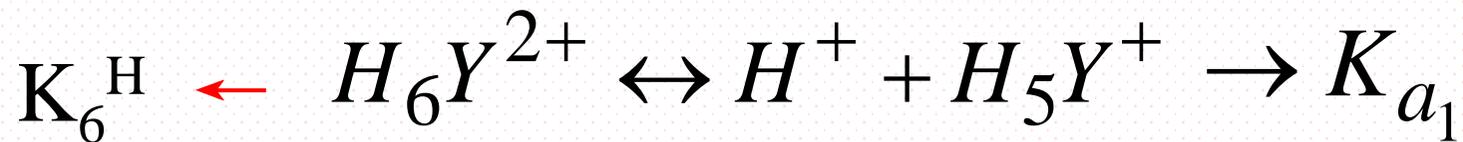
(1)溶解度: H_4Y 0.02 g / 100 g 水(室温)

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 11.1 g / 100 g 水 (22°C)

(2) 在酸度较高的溶液中，两个羧基可再接受 H^+ ，形成 H_6Y^{2+} ，相当于六元酸。

故在EDTA水溶液中， H_6Y^{2+} 有6级解离平衡，7种存在形式。

① H_6Y^{2+} 的离解常数 K_a 和质子化常数 K^H



.....



可以看出

$$K_6^H = \frac{1}{K_{a_1}} \quad K_5^H = \frac{1}{K_{a_2}} \quad \dots \quad K_1^H = \frac{1}{K_{a_6}}$$

② 累积质子化常数 β^H 的定义

$$\beta_1^H = K_1^H$$

$$\beta_2^H = K_1^H \cdot K_2^H$$

.....

$$\beta_n^H = K_1^H \cdot K_2^H \cdot \dots \cdot K_n^H$$

3、标准溶液的配制和标定

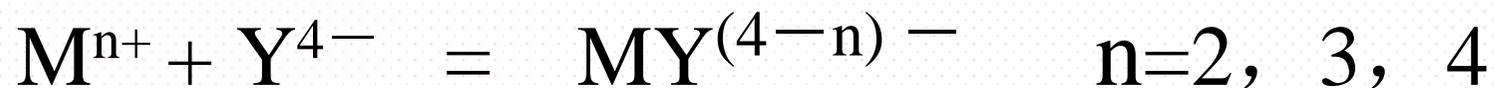
配制：用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

标定：用基准物质 CaCO_3 ,

ZnO , 纯 Zn 等

3.1.2 EDTA与金属离子 M 形成的螯合物 (chelate) 的特点

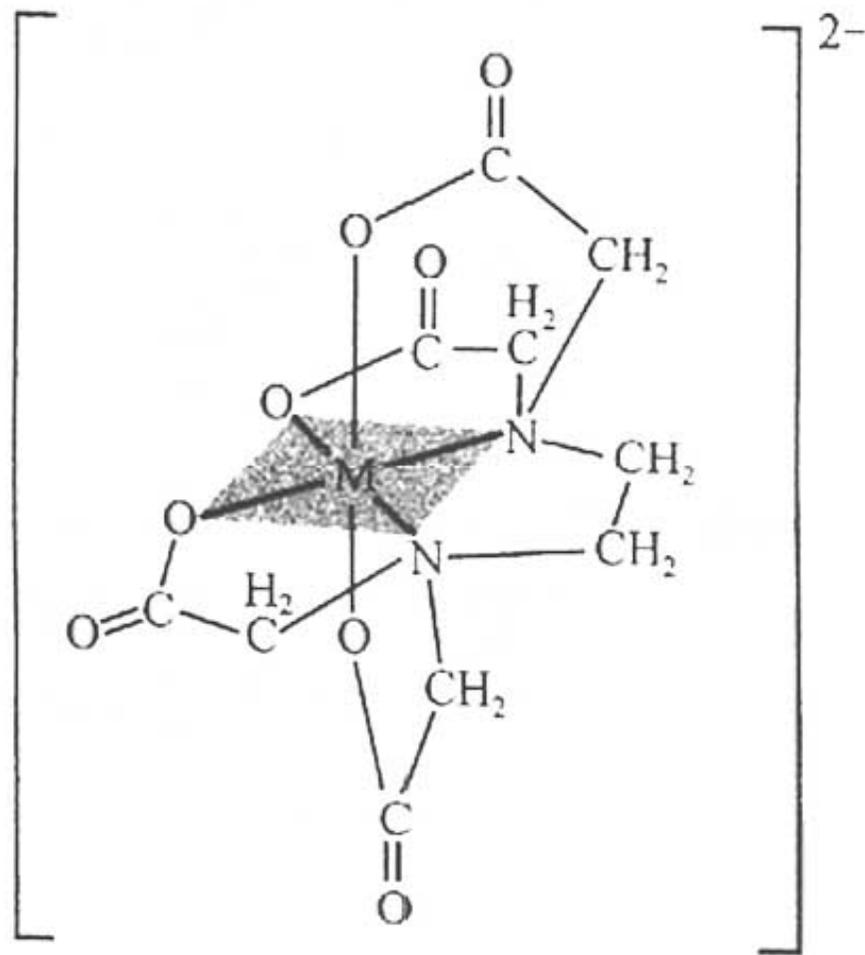
1、络合比一般是 1 : 1



2、稳定:

EDTA的N原子和O原子与金属离子M键合形成的螯合物结构中有多个五员环。

EDTA - M 螯合物的立体结构:



3、可形成酸式或碱式螯合物



4、螯合物的颜色

金属离子

螯合物

实例

无色

无色

ZnY^{2-} , CaY^{2-}

有色

颜色更深

CuY^{2-} (blue)

FeY^- (yellow)

3.2 络合物的稳定常数（形成常数）

3.2.1 EDTA与金属离子 M 形成螯合物 MY 的稳定常数（stability Constant）

当形成反应 (略去电荷) 达平衡时:



K_{MY} 称为稳定常数,

还可表示为 $K_{\text{稳}}$ 或 $\lg K_{\text{稳}}$;

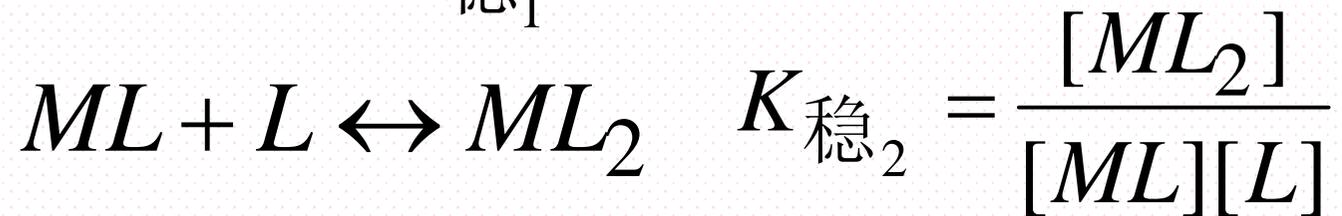
常用的 $\lg K_{MY}$ 值列在附录表 9(P329)中。

3.2.2 其它配位体L (Ligand) 与 M 形成 逐级络合物 ML_n 的稳定常数

(1) 逐级稳定常数



$$[ML] = K_{\text{稳}_1} \cdot [M][L]$$



$$[ML_2] = K_{\text{稳}_2} \cdot [ML][L]$$

$$\text{即 } [ML_2] = K_{\text{稳}_1} \cdot K_{\text{稳}_2} \cdot [M][L]^2$$

如此逐级络合一直到形成 n 级络合物



$$K_{\text{稳}_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$[ML_n] = K_{\text{稳}_n} \cdot [ML_{n-1}][L]$$

同理可得

$$[ML_n] = K_{\text{稳}_1} \cdot K_{\text{稳}_2} \cdots K_{\text{稳}_n} [M][L]^n$$

(2) 逐级累积稳定常数 β_n

(cumulative stability constant)

定义 $\beta_1 = K_{\text{稳}1}$

$$\beta_2 = K_{\text{稳}1} \cdot K_{\text{稳}2}$$

.....

$$\beta_n = K_{\text{稳}1} \cdot K_{\text{稳}2} \cdots K_{\text{稳}n} = K_{\text{总稳}}$$

最后一级累积稳定常数又称为总稳定常数。

因此，各级络合物的平衡浓度可表示为

$$[ML] = \beta_1 \cdot [M][L]$$

$$[ML_2] = \beta_2 \cdot [M][L]^2$$

⋮

$$[ML_n] = \beta_n \cdot [M][L]^n$$

一些逐级络合物的 $\lg \beta_n$ 列在附录表8中。

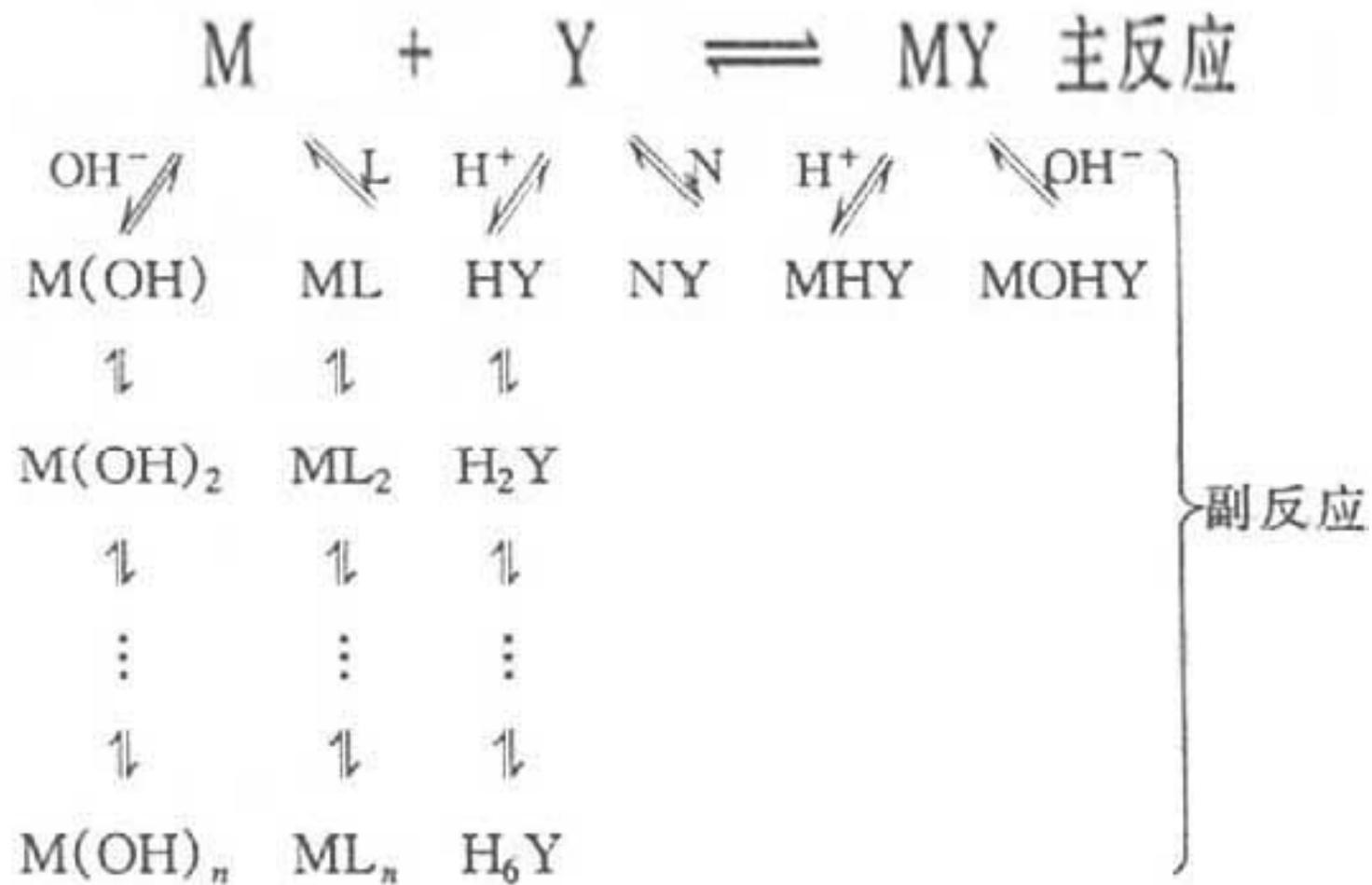
3.3 副反应系数

(side reaction coefficient)

和条件稳定常数

(conditional stability constant)

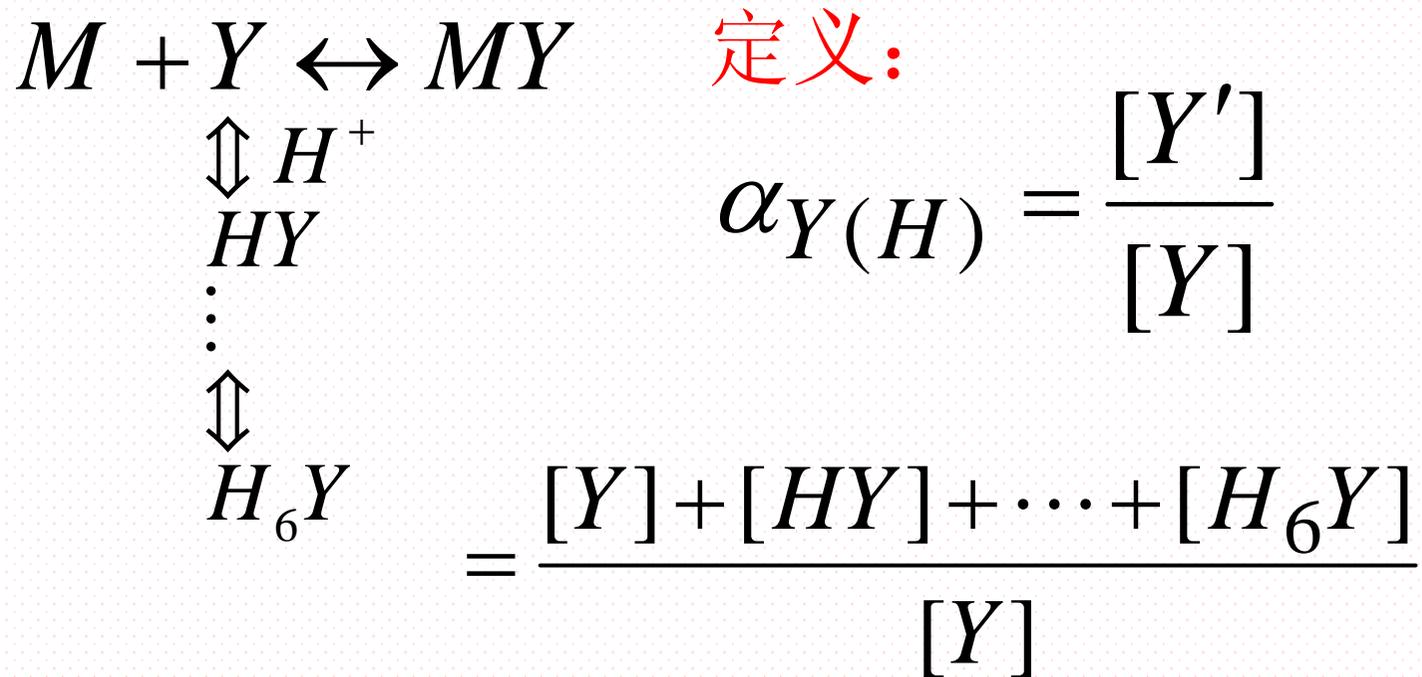
3.3.1 络合滴定中的主反应和副反应



3.3.2 副反应系数及计算

1、络合剂EDTA的副反应及副反应系数

(1) EDTA的酸效应与酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$



定义式为

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]}$$

式中 $[Y']$: 表示EDTA未与M络合的其它存在形式(即不包括MY)的总浓度。

式中 $[Y]$: 表示EDTA酸根Y的平衡浓度。

计算式的推导

$$\begin{aligned} \text{由 } \alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]} \\ &= 1 + \frac{[HY]}{[Y]} + \frac{[H_2Y]}{[Y]} + \cdots + \frac{[H_6Y]}{[Y]} \quad (1) \end{aligned}$$

根据 $HY \leftrightarrow H^+ + Y$

$$K_{a_6} = \frac{[H^+] \cdot [Y]}{[HY]}$$

由 $K_{a_6} = \frac{[H^+] \cdot [Y]}{[HY]} \rightarrow \frac{[HY]}{[Y]} = \frac{[H^+]}{K_{a_6}}$ (2)

因为

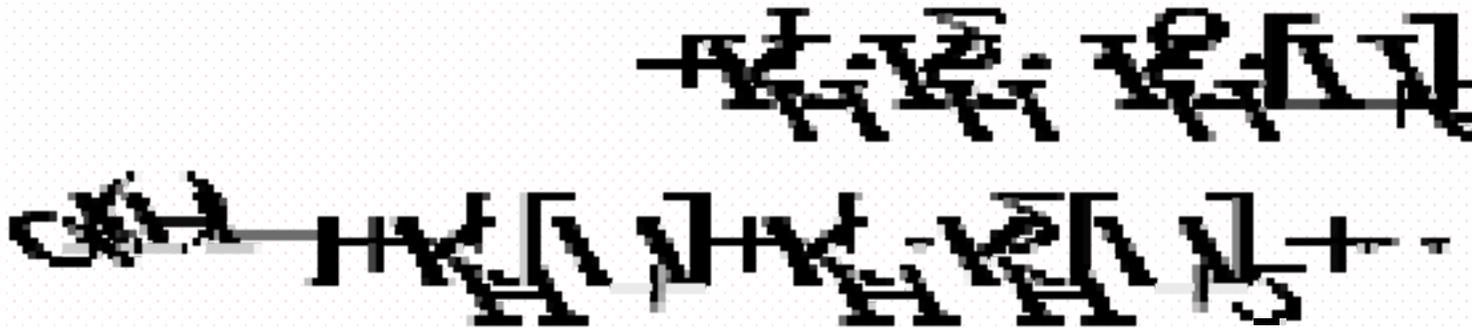
$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[HY]}{[Y]} + \frac{[H_2Y]}{[Y]} + \dots + \frac{[H_6Y]}{[Y]} \quad (1)$$

所以(1)式中的第 2 项可用(2)代入，
同理可将(1) 式中其它各项用 H^+ 和 K_a
代入，即得计算公式。

计算公式:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_6} \cdot K_{a_5}} + \dots$$
$$+ \frac{[H^+]^6}{K_{a_6} K_{a_5} \cdots K_{a_1}}$$

或



或
$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 + \dots + \beta_6^H \cdot [H^+]^6$$

推广到任何 n 元酸 H_nL

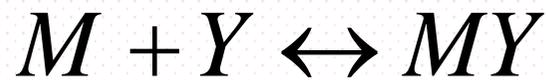
$$\alpha_{L(H)} = 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 + \dots + \beta_n^H [H^+]^n$$

可表示为
$$\alpha_{L(H)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^H [H^+]^i$$

由于EDTA的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 的大小与 $[H^+]$ 有关，并且取其对数值使用较为方便。

因此，EDTA在不同 **pH 值** 时的 **lg $\alpha_{Y(H)}$** 可从 **附录表10** 中查到。

(2) 共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$



定义式: $\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]}$

推导计算式:

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = 1 + \frac{[NY]}{[Y]}$$

即

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + \frac{[NY]}{[Y]} \quad (1)$$

因为



所以

$$\frac{[NY]}{[Y]} = K_{NY} \cdot [N] \quad (2)$$

(2)代入(1)式得

计算式: $\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} \cdot [N]$

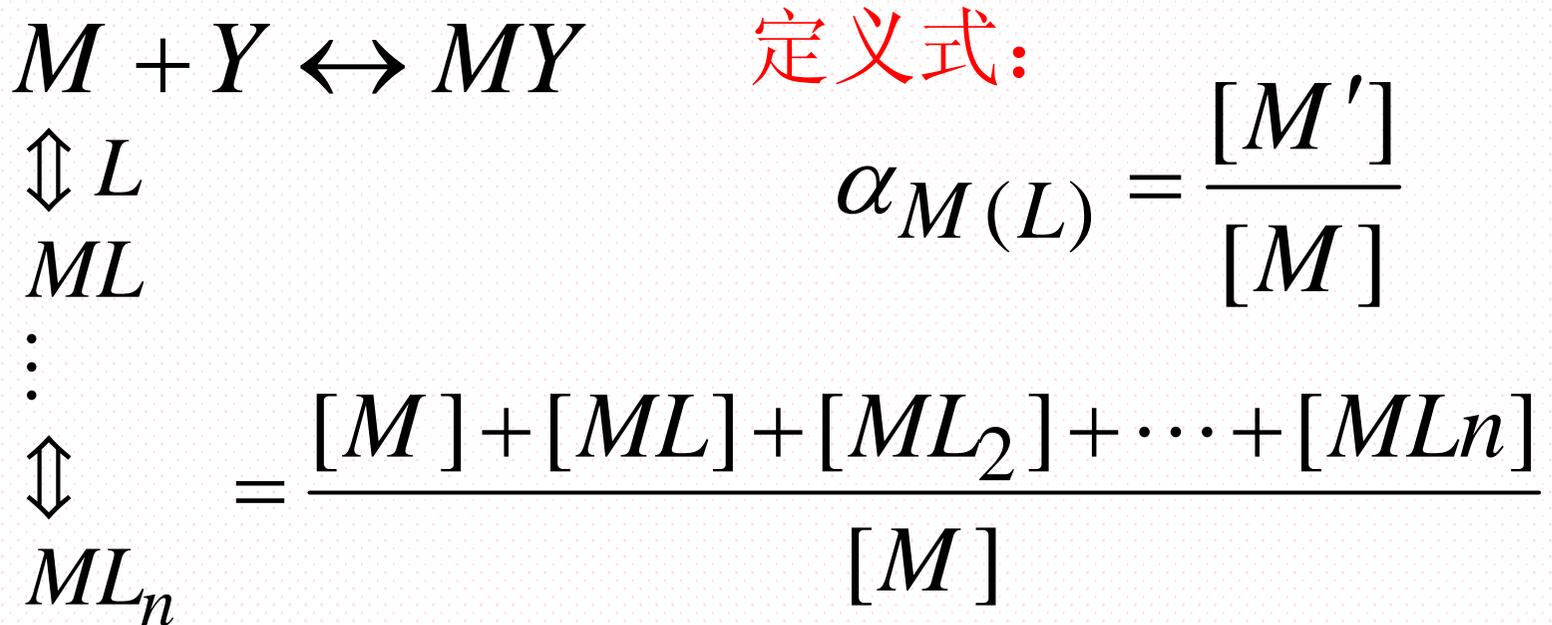
(3) EDTA的总副反应系数 α_Y

$$\begin{aligned} \text{定义式: } \alpha_Y &= \frac{[Y']}{[Y]} \rightarrow [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_Y} \\ &= \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \cdots + [H_6Y] + [NY]}{[Y]} \\ &= \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]} + \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} - 1 \end{aligned}$$

得 计算式: $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$

2、金属离子的副反应及副反应系数

(1) 络合效应系数 $\alpha_{M(L)}$



即

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \quad (1)$$

推导计算式：

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}{[M]}$$

- 得计算式:

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n$$

或表示为

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i$$

可见, 如 $[L]$ 愈大, 则 $\alpha_{M(L)}$ 愈大。

(2) 水解效应(氢氧基络合效应)系数 $\alpha_{M(OH)}$



⋮



$\alpha_{M(OH)}$ 的定义式和
计算式的推导方法

同络合效应系数。

计算式:

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH^-]^i$$

某些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 列于附录表12。

(3) 金属离子的总副反应系数 α_M



\vdots
 \vdots



定义式:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]}$$

$$= \frac{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n] + [M(OH)] + \cdots + [M(OH)_n]}{[M]}$$

可得计算式:

$$\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(OH)} - 1$$

若多种络合剂 $L_1, L_2, L_3, \dots, L_n$,

都与 M 发生副反应, 同理可得计算式为:

$$\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \dots \\ + \alpha_{M(L_n)} - (n - 1)$$

由金属离子总副反应系数定义式可得：

$$[M'] = \alpha_M [M] \quad \text{或} \quad [M] = \frac{[M']}{\alpha_M}$$

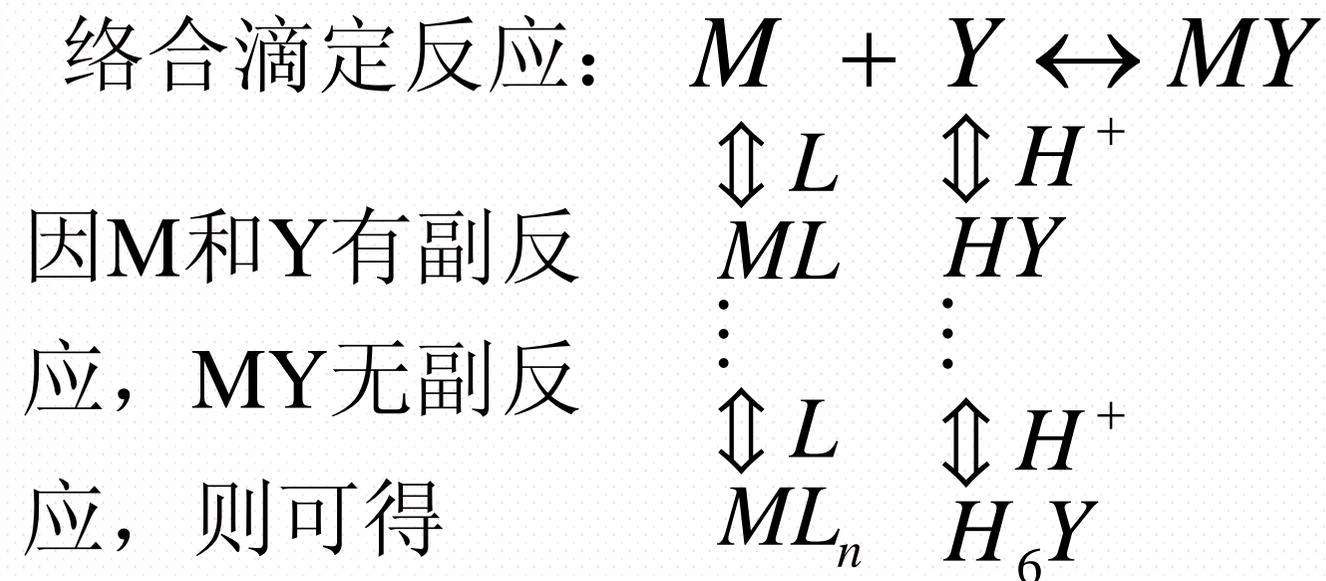
综上所述：

如存在副反应，则副反应系数 $\alpha > 1$ ，

副反应系数 α 越大，副反应越严重。

副反应系数 $\alpha = 1$ ，则表示未发生副反应。

3.3.3 条件稳定常数



1、表达式：
$$K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']}$$

表达式:

$$K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']}$$

K'_{MY} 称为条件稳定常数或表观稳定常数
 $[M']$, $[Y']$ 分别为未参加主反应的 M 和 Y
的总浓度, 也称为表观浓度。

2. K'_{MY} 计算式的推导

$$\because [M'] = \alpha_M \cdot [M]; \quad [Y'] = \alpha_Y [Y]$$

已知无任何副反应时

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$$\therefore K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']} = \frac{[MY]}{\alpha_M \cdot [M] \cdot \alpha_Y [Y]}$$

$$= \frac{[MY]}{[M][Y]} \cdot \frac{1}{\alpha_M \cdot \alpha_Y} = K_{MY} \cdot \frac{1}{\alpha_M \alpha_Y}$$

3、 K'_{MY} 计算式:

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \frac{1}{\alpha_M \alpha_Y} \quad (1)$$

或

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y \quad (2)$$

式中 $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$

$$\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(OH)} - 1$$

可知 $K'_{MY} < K_{MY}$

4、副反应系数对条件稳定常数的影响：

根据 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$

(1) **M只有络合效应，Y只有酸效应**，则

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{M(L)} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

当pH一定时， $\alpha_{Y(H)}$ 一定；

若 $\alpha_{M(L)}$ 增大，则 K'_{MY} 减小。

若 $\alpha_{M(L)}$ 较小，则 K'_{MY} 较大。

(2) **M**无副反应，只有**Y**有副反应时，

则 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$

式中 $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$

① pH值较小时， $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$

$$\alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)}$$

pH增加， $\alpha_{Y(H)}$ 减小； K'_{MY} 增大

根据

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$$

②pH较大时 (M, N在此条件下不水解)

$$\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(H)} ; \alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$$

pH增加, $\alpha_{Y(N)}$ 大小不变, K'_{MY} 为定值。

5、副反应系数和条件稳定常数计算公式的应用:

请参见 p98 ~ p103中 例3 ~ 例10。

3.4 金属离子指示剂

(metallochromic indicator)

3.4.1 金属离子指示剂的作用原理

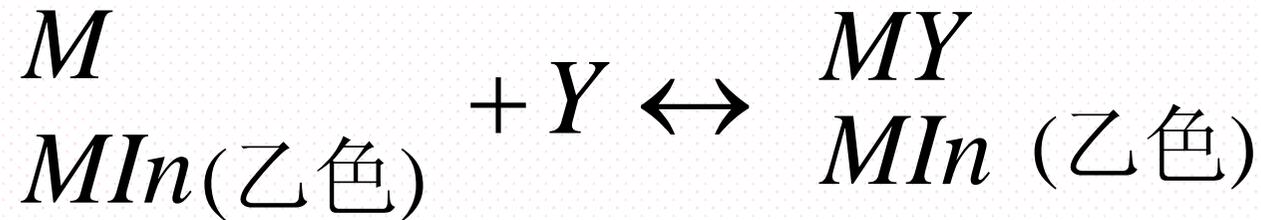
1、变色原因

(1) 滴定前加入 In(甲色)，反应为

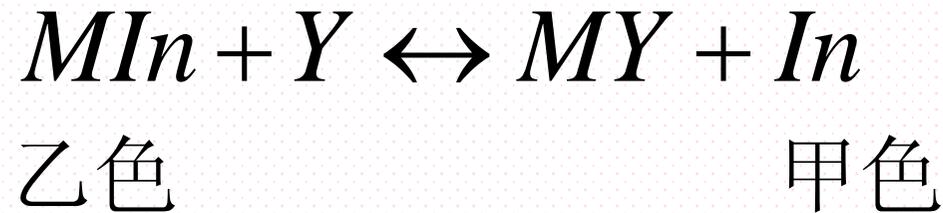


如 M 无色，溶液呈 **MIn** 的颜色。

(2) 滴定开始至 SP 前，溶液颜色不变：



(3) 滴定至 SP 时，发生变色反应：



如 MY 无色，则溶液从 **MIn** 的颜色变为 **In** 的颜色，到达滴定终点 (ep)。

2、金属离子指示剂应具备的条件：

- (1) MIn 与指示剂 In 的颜色应显著不同。
- (2) 显色反应灵敏迅速，有良好的变色可逆性。

MIn 应易溶于水,否则产生指示剂僵化现象。

- (3) MIn 的稳定性要适当。一般 $K_{MIn} > 10^4$
且 $K_{MY} / K_{MIn} > 10^2$ 。
否则产生指示剂封闭现象。

3.4.2 金属离子指示剂的选择

1、金属离子指示剂的变色点

根据 $M + In \leftrightarrow MIn$

若只考虑指示剂的酸效应,则

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In']}$$

可表示为

$$\lg K'_{MIn} = pM + \lg \frac{[MIn]}{[In']}$$

根据

$$\lg K'_{MIn} = pM + \lg \frac{[MIn]}{[In']}$$

当 $[MIn]=[In']$ 时，得指示剂的变色点 pM ：

$$\lg K'_{MIn} = pM \quad (1)$$

$$(pM = -\lg[M])$$

(1) 式中

$$\lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

- 因为指示剂的变色点 $pM = \lg K'_{MIn}$

一般将变色点时金属离子浓度作为滴定终点的金属离子浓度；因此

$$\begin{aligned} pM_{ep} &= \lg K'_{MIn} \\ &= \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} \end{aligned}$$

常用的两种指示剂的有关常数见附录表14。

2、金属离子指示剂的选择：

根据化学计量点的 pM_{sp} (pM'_{sp})

(1)金属离子无副反应，选择

$$pM_{ep} (= \lg K'_{MIn})$$

与 pM_{sp} 尽量一致的指示剂。

$$(pM_{sp} = -\lg[M]_{sp})$$

•
(2) 金属离子有副反应，选择 pM'_{ep}

与 pM'_{sp} 尽量一致的指示剂。

$$(pM'_{sp} = -\lg[M']_{sp})$$

pM'_{ep} 的计算:

根据副反应
系数的定义 $\alpha_M = \frac{[M']_{ep}}{[M]_{ep}}$

$$\therefore [M']_{ep} = \alpha_M \cdot [M]_{ep}$$

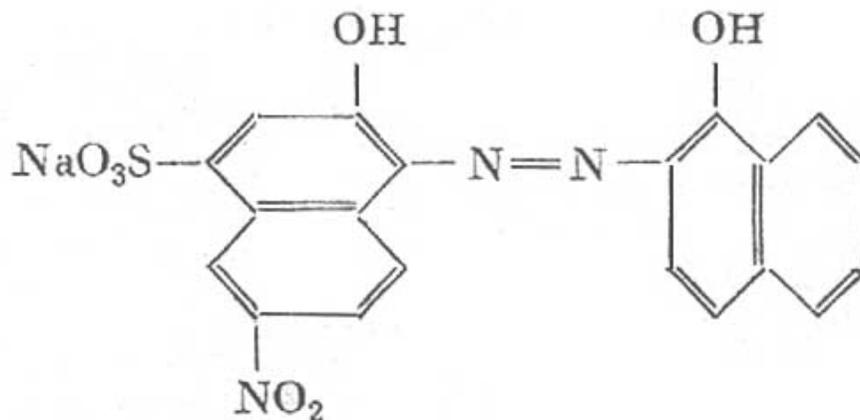
即 $pM'_{ep} = pM_{ep} - \lg \alpha_M$

式中 $pM_{ep} = \lg K'_{MIn}$ (可查表)

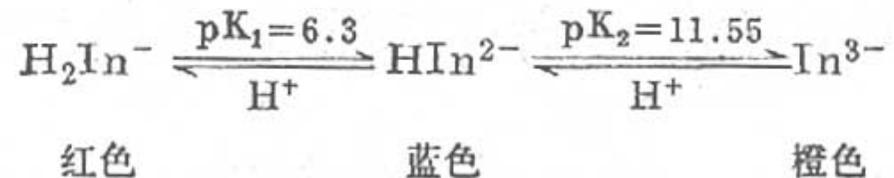
3.4.3 几种常用指示剂的适用酸度范围

1、铬黑T (Eriochrome Black T, EBT)

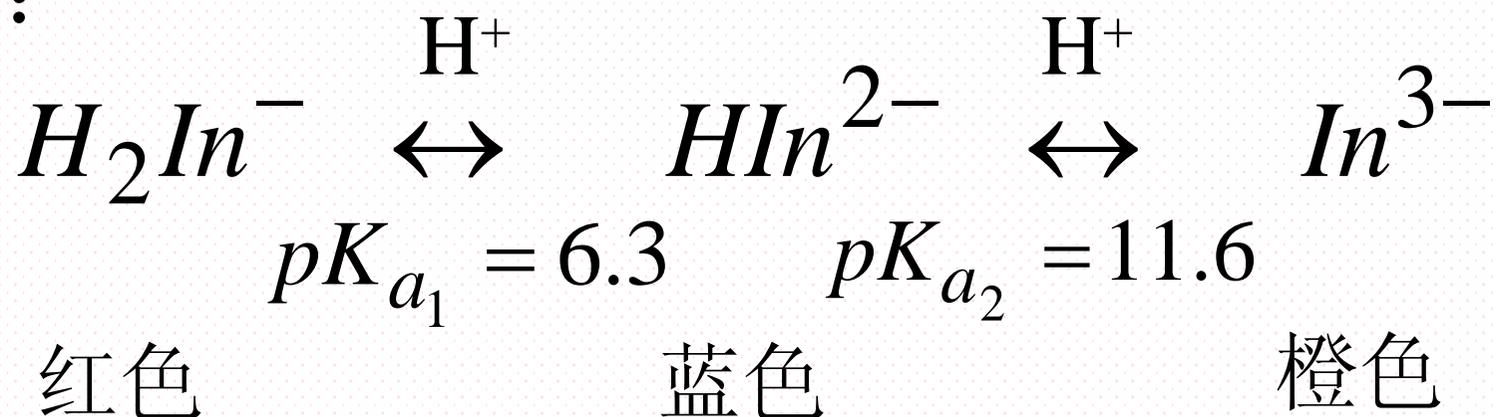
铬黑 T (EBT)



二个酚羟基具有弱酸性，在水溶液中按下式电离：



铬黑T(**EBT**) (NaH_2In) 在水中的离解平衡:

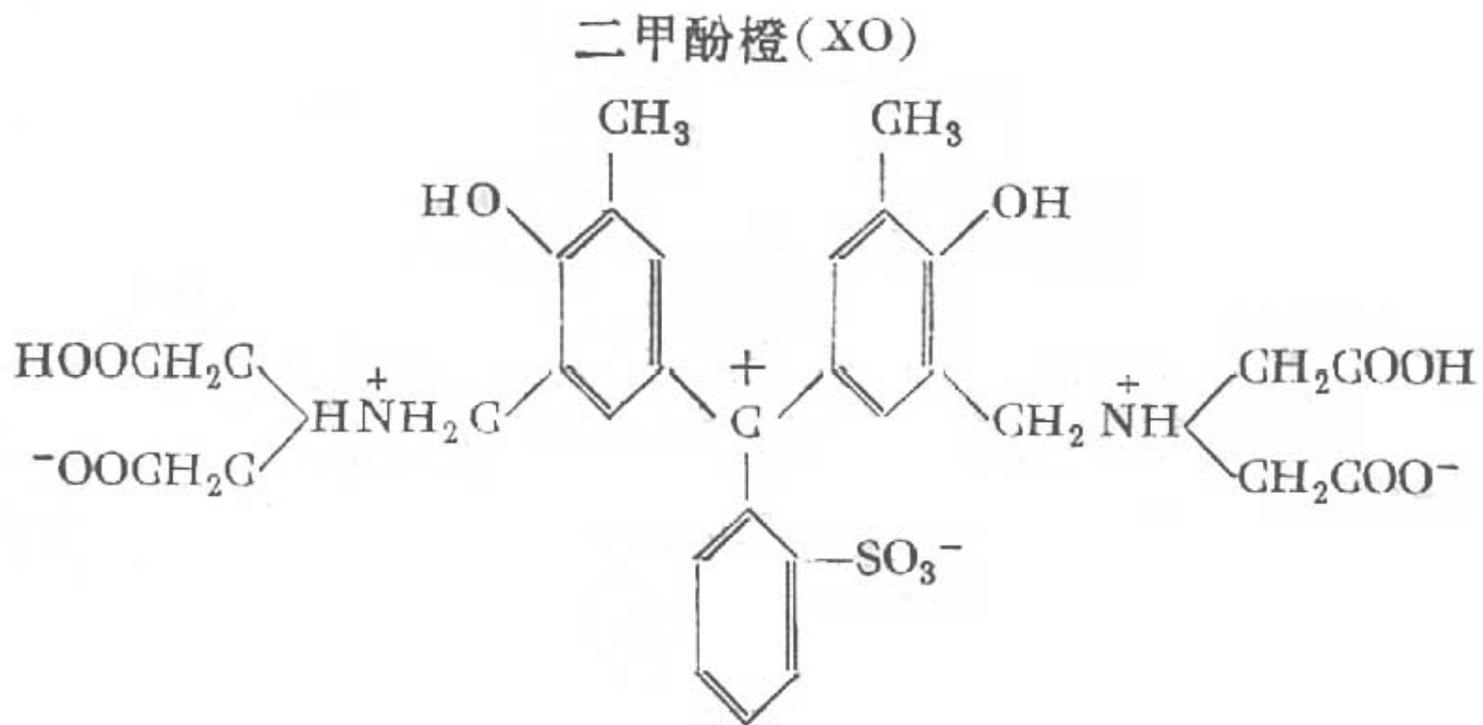


一般 $\text{M}^{2+} - \text{EBT}$ (MIn): 红色或紫红色

故理论上使用EBT: $6.3 < \text{pH} < 11.6$

而实际上使用**EBT**: **pH 9.0 ~ 10.5**

2、二甲酚橙(Xylenol Orange, 简称XO)

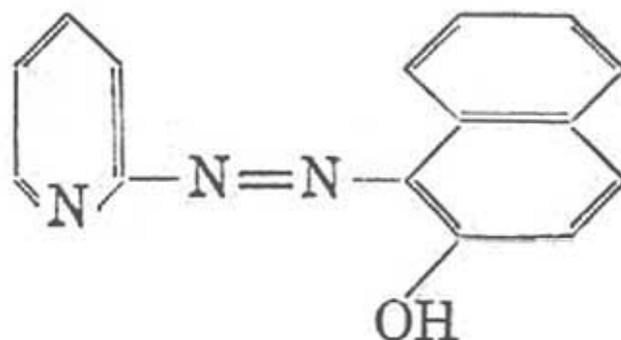


3、PAN (Pyridine Azo Naphthol)

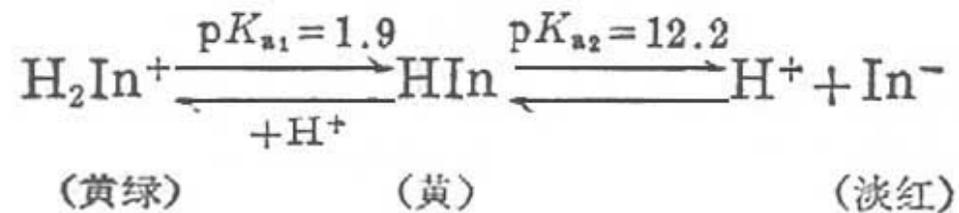
1- (2-吡啶偶氮) -2-萘酚

PAN

结构式为



有关的平衡为



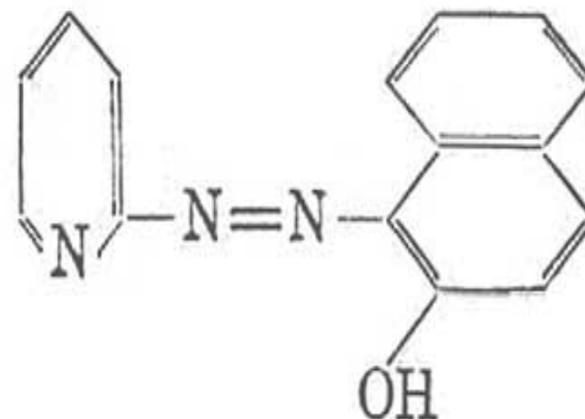
由离解平衡： PAN 表现为二级酸式离解。

pH1.9~12.2时

PAN：黄色

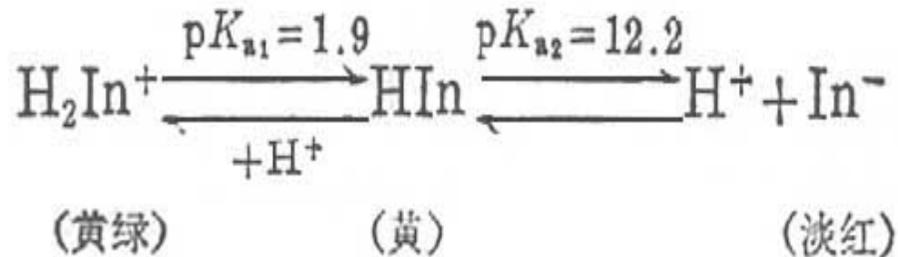
M-PAN：红色

结构式为



因此，PAN 有关的平衡为
适用范围为

pH1.9~12.0



3.5 络合滴定法的基本原理

3.5.1 络合滴定曲线：

描述滴定过程中金属离子浓度变化规律的曲线。

1、络合滴定反应和滴定常数

滴定反应：



- 根据滴定反应



滴定常数:

$$K_t = \frac{[MY]}{[M][Y]} = K_{MY}$$

当有副反应时

$$K_t = \frac{[MY]}{[M'][Y']} = K'_{MY}$$

2、滴定曲线（Titration Curves）的绘制：

根据滴定曲线方程

$$K_{MY}[M]^2 + \left(\frac{a-1}{a+1} K_{MY} \cdot C_M + 1\right)[M] - \frac{1}{1+a} C_M = 0$$

若有副反应，则滴定曲线方程

$$K'_{MY}[M']^2 + \left(\frac{a-1}{a+1} K'_{MY} C_M + 1\right)[M'] - \frac{1}{1+a} C_M = 0$$

式中 a 为滴定分数

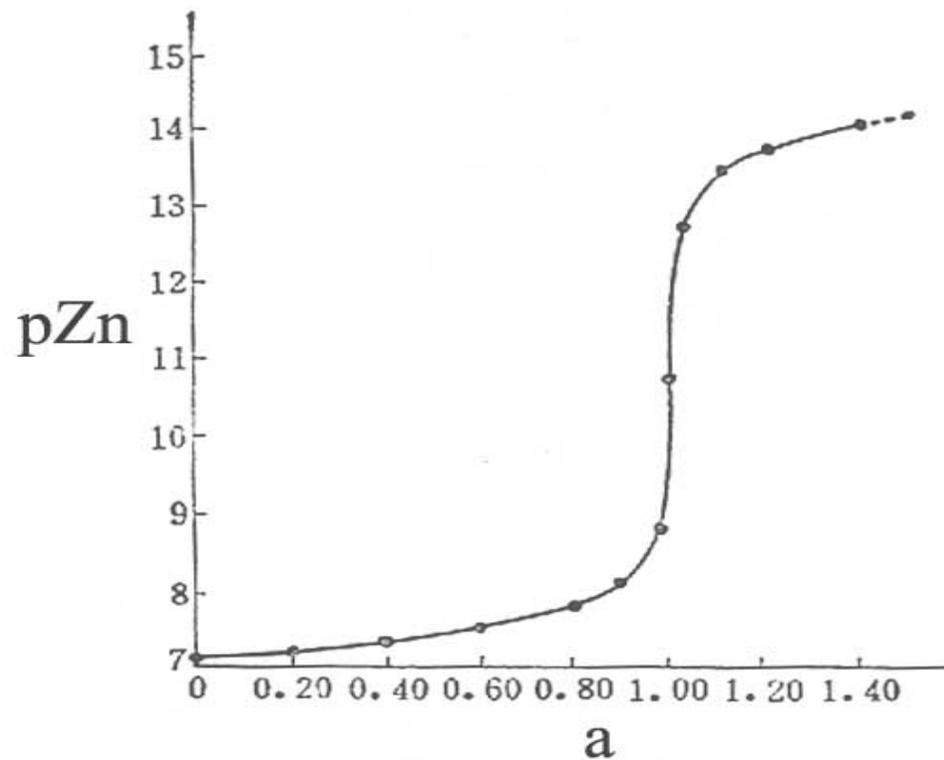
- 若已知 K_{MY} (K'_{MY}) , C_M 和 α 值,
解滴定曲线方程,
可求得在 $0 \leq \alpha \leq 2$ 范围的 $[M]$ ($[M']$) 。

然后以 pM 或 pM' 为纵坐标,

以对应的 α 值为横坐标,

即可绘制滴定曲线。

以EDTA滴定同浓度的金属离子 Zn^{2+} 的络合滴定曲线。



用0.01000M EDTA 滴定在0.1M NH_3 -0.1M NH_4Cl 溶液中0.01000M Zn^{2+} 的滴定曲线

3、化学计量点时 pM_{sp} 和 pM'_{sp} 的计算

(1) 金属离子无副反应, Y 有副反应

pM_{sp} 计算公式的推导:

以 EDTA(Y) 滴定 \rightarrow 金属离子 M 为例

初始体积 $V_M(\text{mL})$

初始浓度 $c_Y = c_M$

设 **SP** 时滴入 EDTA(Y) 体积 $V_Y(\text{mL})$

根据滴定反应



化学计量点时

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{[M]_{sp} \cdot [Y']_{sp}} \quad (1)$$

因为 M 与 Y 的络合比为 1 : 1 ,

所以

$$[M]_{sp} = [Y']_{sp} \quad (2)$$

(2) 代入 (1) 得

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{([M]_{sp})^2} \quad (3)$$

(3) 式中 $[MY]_{sp} = \frac{c_M \cdot V_M}{V_M + V_Y}$

因为 $c_M = c_Y$ 所以 $V_Y = V_M$

即

$$\begin{aligned} [MY]_{sp} &= \frac{c_M \cdot V_M}{V_M + V_Y} \\ &= \frac{c_M \cdot V_M}{2V_M} = \frac{c_M}{2} \end{aligned}$$

根据物料平衡

$$c_M^{sp} = [MY]_{sp} \text{ 所以 } c_M^{sp} = \frac{c_M}{2}$$

- 故 (3) 式变化为

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{([M]_{sp})^2} = \frac{c_M^{sp}}{([M]_{sp})^2}$$

得计算式

$$[M]_{sp} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}} \quad (4)$$

$$\rightarrow pM_{sp} = -\lg[M]_{sp}$$

对于 (4) 式

$$[M]_{sp} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}}$$

可两边取对数得另一形式的计算式

$$pM_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + p c_M^{sp}) \quad (5)$$

式中 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$

$$p c_M^{sp} = -\lg c_M^{sp}$$

(2) 金属离子M有副反应，Y也有副反应
应 pM'_{sp}

的计算式（推导方法同前述）

$$[M']_{sp} = \sqrt{\frac{c_M}{K'_{MY}}}$$

$$\text{或 } pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + p c_M^{sp})$$

上两式中

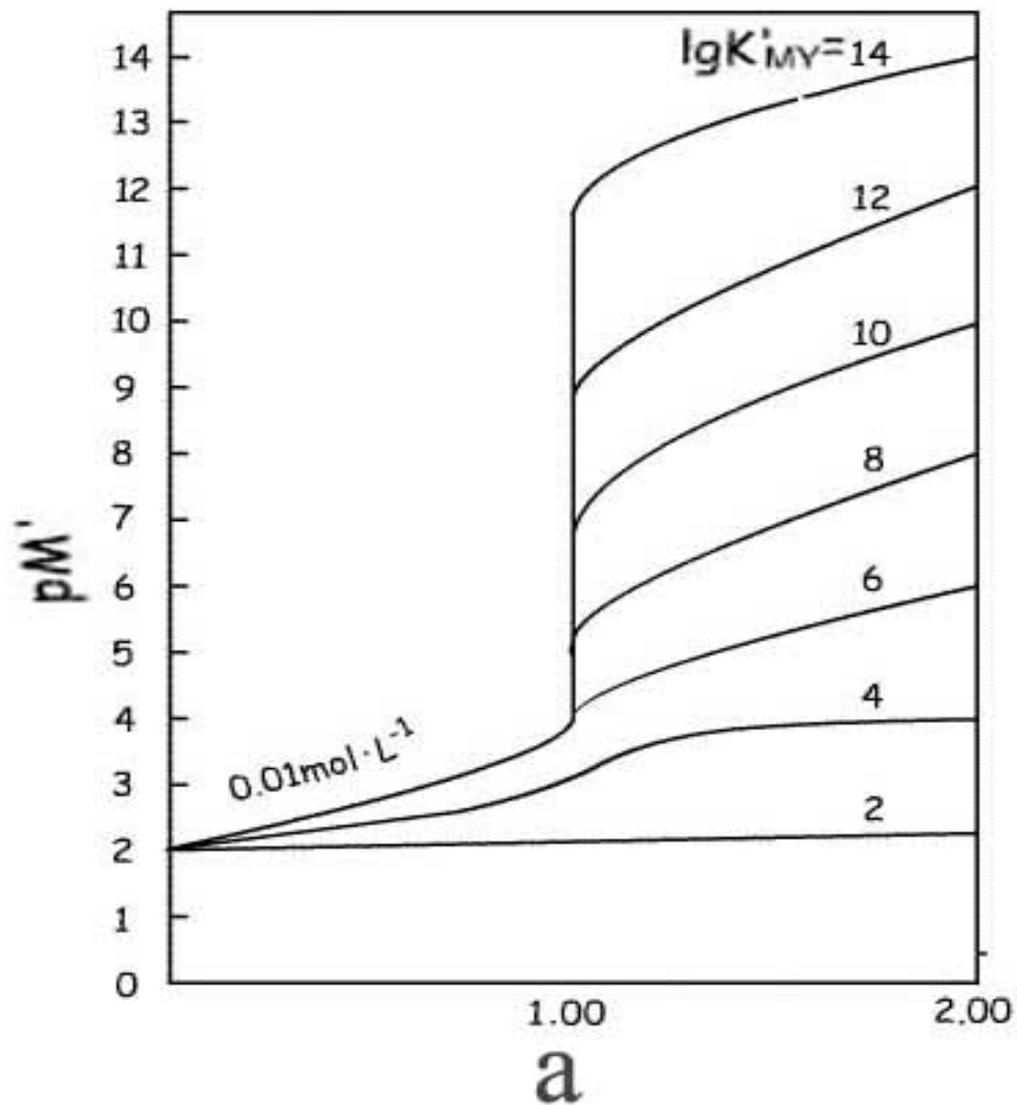
$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$

计算化学计量点的 pM_{sp} 和 pM'_{sp} 是很重要的，它们是选择指示剂和计算终点误差的主要依据。

计算示例请参见 P109 例 11。

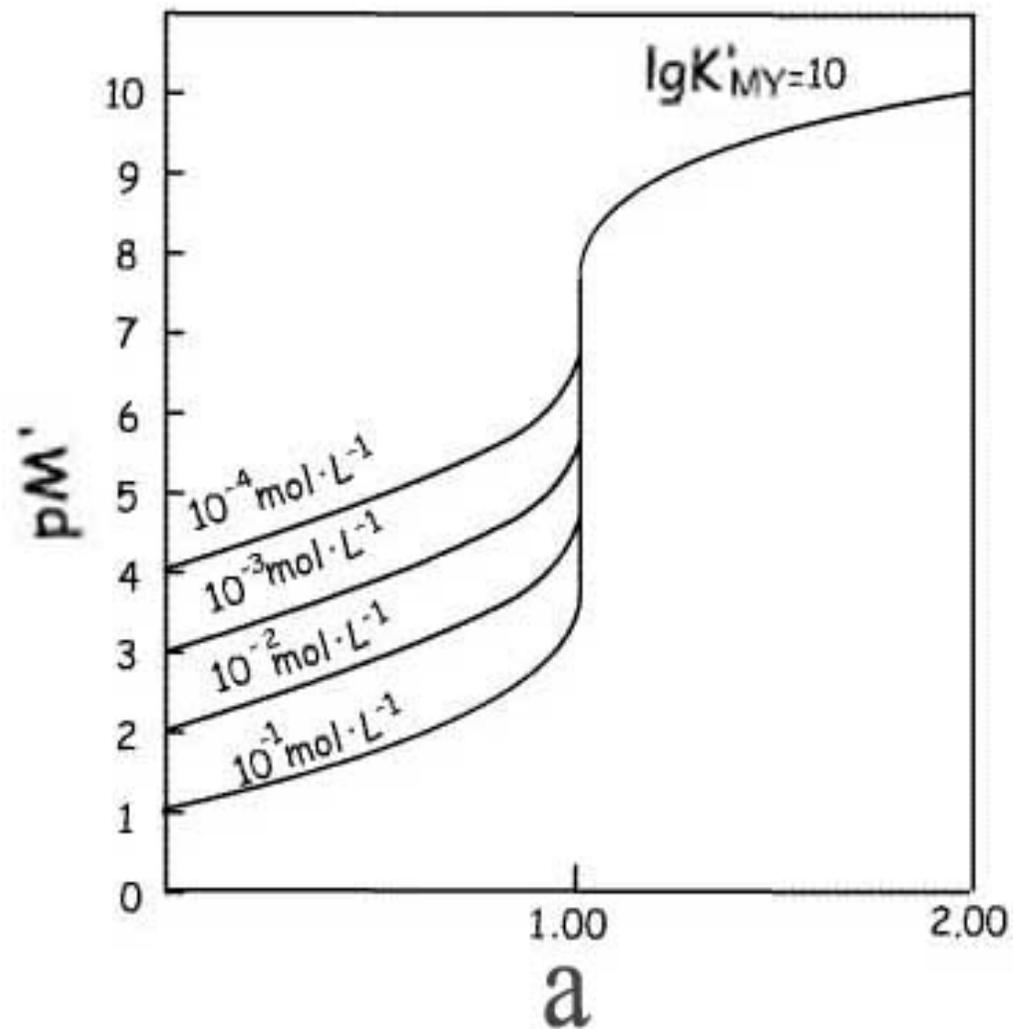
4、影响滴定突跃范围大小的因素：

(1) 当 C_M 一定时， K'_{MY} 大，滴定突跃范围大。



4、影响滴定突跃范围大小的因素：

(2) 当 K'_{MY} 一定时， C_M 大，滴定突跃范围大。



3.5.2 终点误差(Titration Error)

1、定义式：根据 **Lewis** 酸碱理论



M：为**Lewis**酸，**Y**：为**Lewis**碱

故络合滴定可视为一元酸碱滴定。

定义式

$$E_t = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_M^{ep}} \times 100\%$$

- 补充资料:

路易斯(Lewis)酸碱概念(又称酸碱电子论)

1、能接受电子对而成键的物质（离子、分子、原子）称为 **Lewis 酸**；

能给予电子对而成键的物质称为 **Lewis 碱**。

2、 **Lewis 酸**若具有体积小、正电荷多、不易极化、不易失去电子、容易形成离子性较强的键的物质，称为“硬酸”。

反之，则称为“软酸”。

在二者之间称为“中间酸”。

3、 **Lewis 碱**若具有电负性大、不易极化、不易失去电子、且其低能量轨道已饱和、容易形成离子性较强的键的物质，称为“硬碱”。

反之，则称为“软碱”。

在二者之间者称为“中间碱”。

4、软硬酸碱之间相互反应规律：

“相似相亲”。

- (1) 硬酸容易与硬碱，软酸容易与软碱生成稳定络合物。
- (2) 中间酸与中间碱、软碱、硬碱都能生成络合物，余此类推。

2、林邦（Ringbom）误差计算公式：

M 有副反应

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

式中 $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$

若 $c_Y = c_M$ 则式中 $c_M^{sp} = \frac{c_M}{2}$

- M 无副反应

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

式中 $\Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp}$

若 $c_Y = c_M$ 则式中 $c_M^{sp} = \frac{c_M}{2}$

由

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

可知 K'_{MY} 越大, c_M^{sp} 越大, 则 E_t 越小。

$\Delta pM'(\Delta pM)$ 越小, E_t 越小。

终点误差计算示例请参见

P 110 例 12 和 P 111 例 13。

3.5.3 准确滴定判别式

(1) 若 $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} = \pm 0.2$

准确度 $|E_t| \leq 0.1\%$

代入林邦误差公式

$$0.1\% = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

得判别式 $\lg(K'_{MY} \cdot c_M^{sp}) \geq 6$

• 判别式 $\lg(K'_{MY} \cdot c_M^{sp}) \geq 6$ (1)

若 $c_M = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

则 (1) 式中

$$c_M^{sp} = \frac{c_M}{2} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由 (1) 式得另一判别式为

$$\lg K'_{MY} \geq 8$$
 (2)

$$(2) \text{ 若 } \Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} = \pm 0.2$$

$$\text{准确度 } |E_t| \leq 0.3\%$$

代入林邦误差公式

$$0.3\% = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

$$\text{得判别式为 } \lg(K'_{MY} \cdot c_M^{sp}) \geq 5 \quad (3)$$

3.5.4 络合滴定的分别滴定判别式

设溶液中含有 M, N 两种金属离子,

$$\text{且 } K_{MY} > K_{NY} \text{ ,}$$

在化学计量点的分析浓度分别为 c_M 和 c_N .

$$\text{若 } \Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp} = \pm 0.2$$

准确地选择性地滴定M

而不受 N 干扰的

分别滴定 判别式:

$$\lg(K_{MY} \cdot c_M^{sp}) - \lg(K_{NY} \cdot c_N^{sp}) \geq 5$$

可表示为 $\Delta \lg(K \cdot c) \geq 5$

准确度 $|E_t| \leq 0.3\%$

3.6 单一离子络合滴定的适宜酸度范围

在络合滴定 M 离子的‘最高酸度’和‘水解酸度’之间的酸度范围内，若有合适的指示终点的方法，进行准确滴定。

则此酸度范围称为络合滴定的

“适宜酸度范围”。

3.6.1 最高酸度（最低允许pH值）的计算



设M无副反应，酸度较大，Y只有酸效应

因此 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$

可得 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$ (1)

K_{MY} 可查表， K'_{MY} 可计算

由 (1) 式

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$$

可计算得 $\lg \alpha_{Y(H)}$

然后查附录表 10 得对应的 pH 值。

即 $\lg \alpha_{Y(H)} \rightarrow pH$ (最高酸度)

式中 K'_{MY} 的计算:

①如已知 c_M , E_t 和 ΔpM

- 根据林邦误差公式可计算得 K'_{MY}

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot c_M^{sp}}} \times 100\%$$

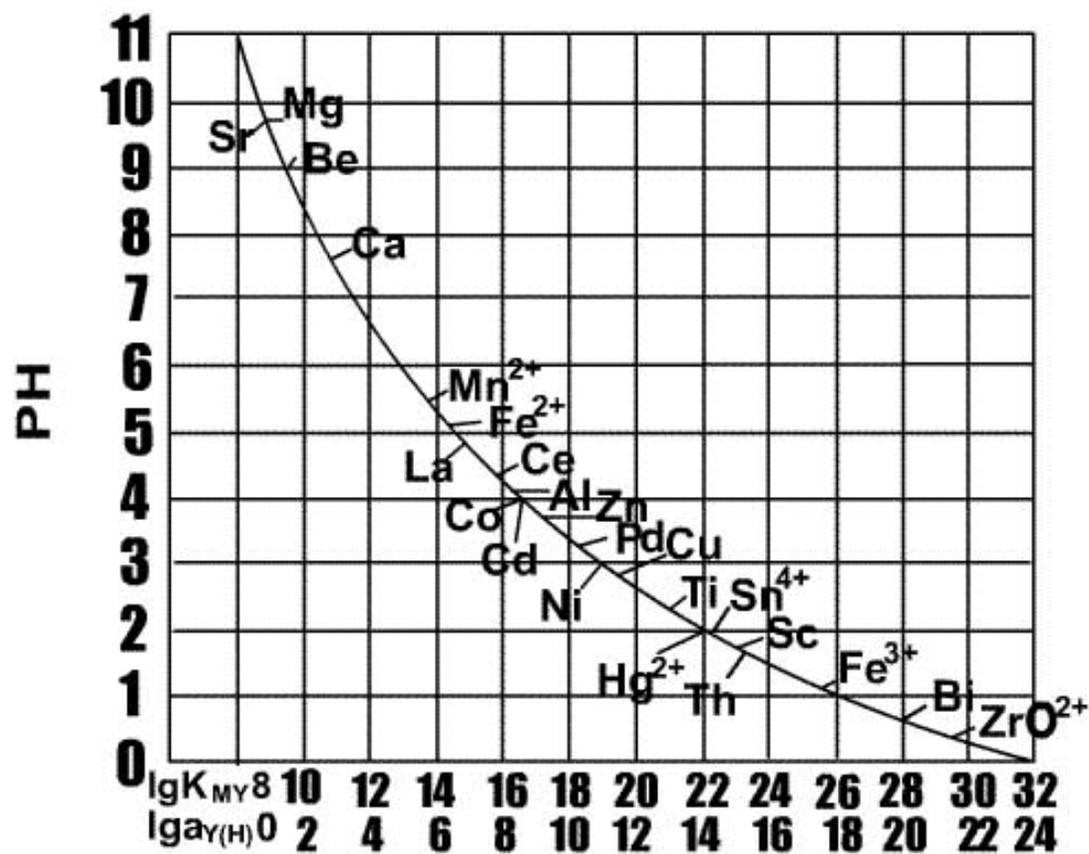
②若 $\Delta pM = 0.2$ $E_t = 0.1\%$

$$c_Y = c_M = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据准确滴定判别式 $\lg(K'_{MY} \cdot c_M^{sp}) \geq 6$

可得 $\lg K'_{MY} = 8$

部分金属离子滴定时的最低允许 pH（最高酸度）可在EDTA的酸效应曲线上查到。



见P 98
图3-5

EDTA的酸效应曲线

3.6.2 水解酸度:

用氢氧化物的溶度积粗略计算。

例如, 计算 Fe^{3+} 的水解酸度:

因为 $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{sp}$

所以

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{c_{Fe^{3+}}}} \quad (\text{初始浓度})$$

$pOH \rightarrow pH$ (水解酸度)

同学们好

3.7 提高络合滴定选择性的途径：

当溶液中存在 M、N 两种金属离子，
而且 $\Delta \lg(Kc) < 5$

可利用掩蔽剂（Masking Reagent）。

原因： 加入掩蔽剂掩蔽 N，可降低

$K_{NY} \cdot c_N^{sp}$ 的值。

使 $\lg(K_{MY} \cdot c_M^{sp}) - \lg(K_{NY} \cdot c_N^{sp}) \geq 5$

方法:

1、络合掩蔽法:

掩蔽剂（络合剂）与干扰离子 N 形成稳定的络合物，降低 C_N^{sp} 值，而消除 N 的干扰的方法。

常用络合掩蔽剂

无机试剂

有机试剂

常用络合掩蔽剂

无机试剂

氰化物：如 KCN（剧毒），

严禁在 $\text{pH} < 6.0$ 时使用

碘化物：如 KI 等

氟化物：如 NH_4F ，NaF 等

有机试剂

键合原子“OO”:

如酒石酸, 柠檬酸, 乙酰丙酮

键合原子“NO”:

如三乙醇胺, 氨羧络合剂

键合原子“NN”: 如邻二氮菲

键合原子“SS”“SN”“SO”:

如二巯基丙醇, 硫脲等。

络合掩蔽法示例

例如：测定某溶液中 Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti(IV) 各组分含量。已知 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$;
 $\lg K_{\text{TiY}} = 17.3$; $\lg K_{\text{AlY}} = 16.3$

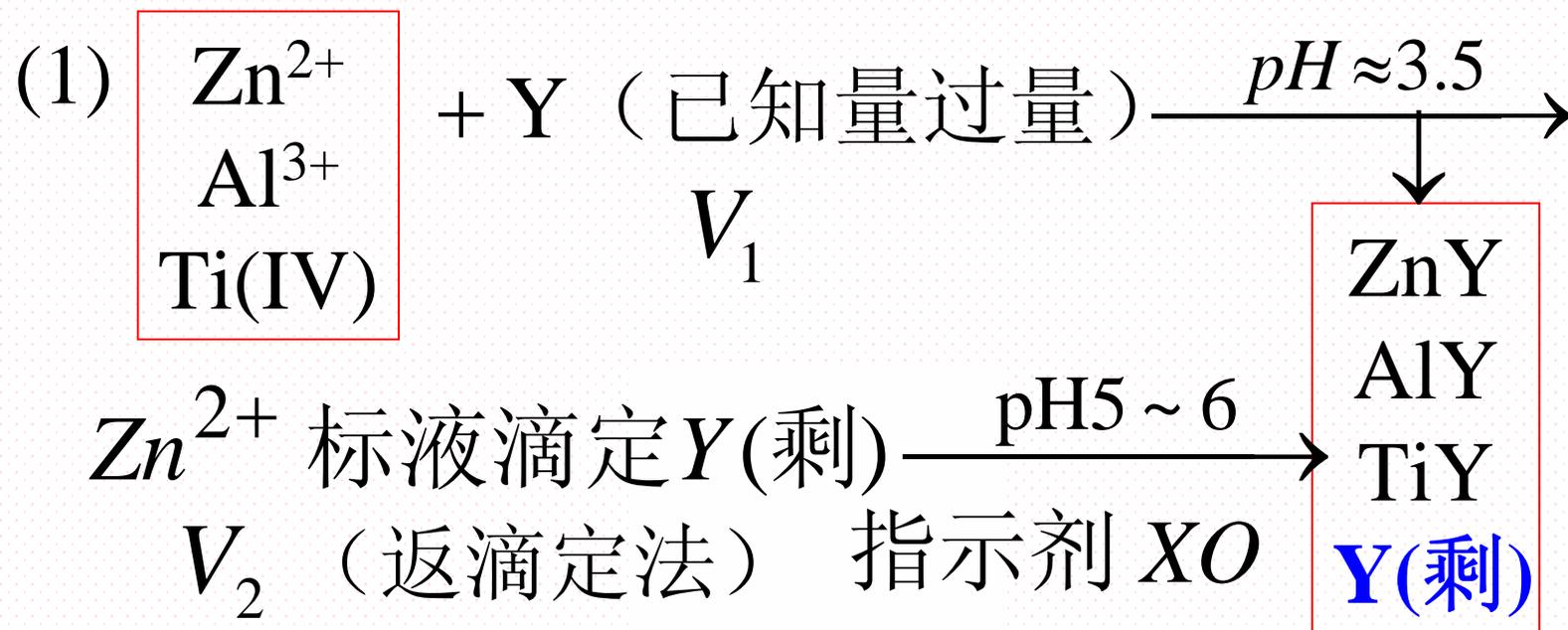
解：因为三种离子的 $\lg K_{\text{MY}}$ 都较大，
所以，单一离子都可准确滴定。

但是任两种离子的 $\Delta \lg(Kc) < 5$

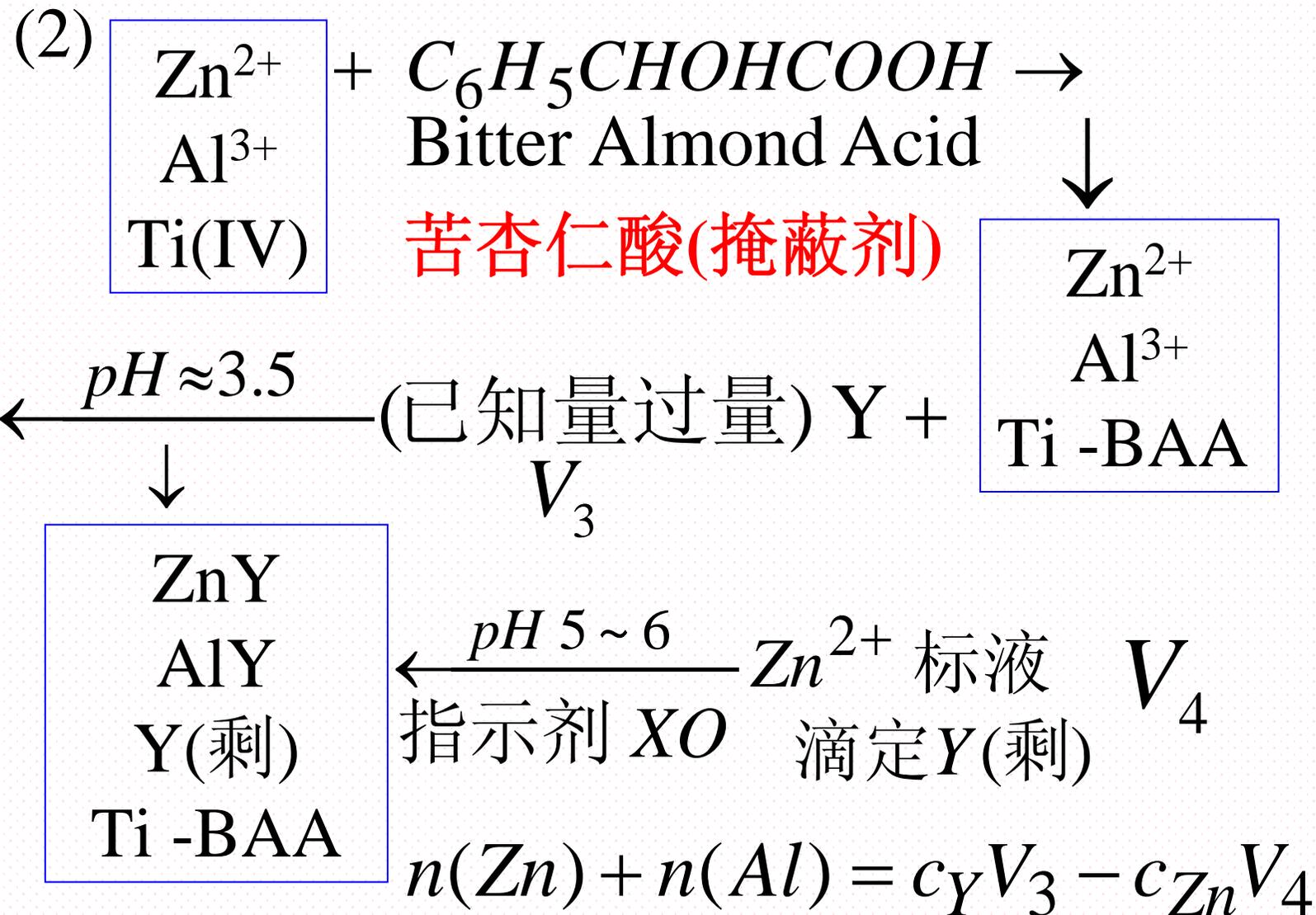
所以用 EDTA 滴定时，将互相干扰。

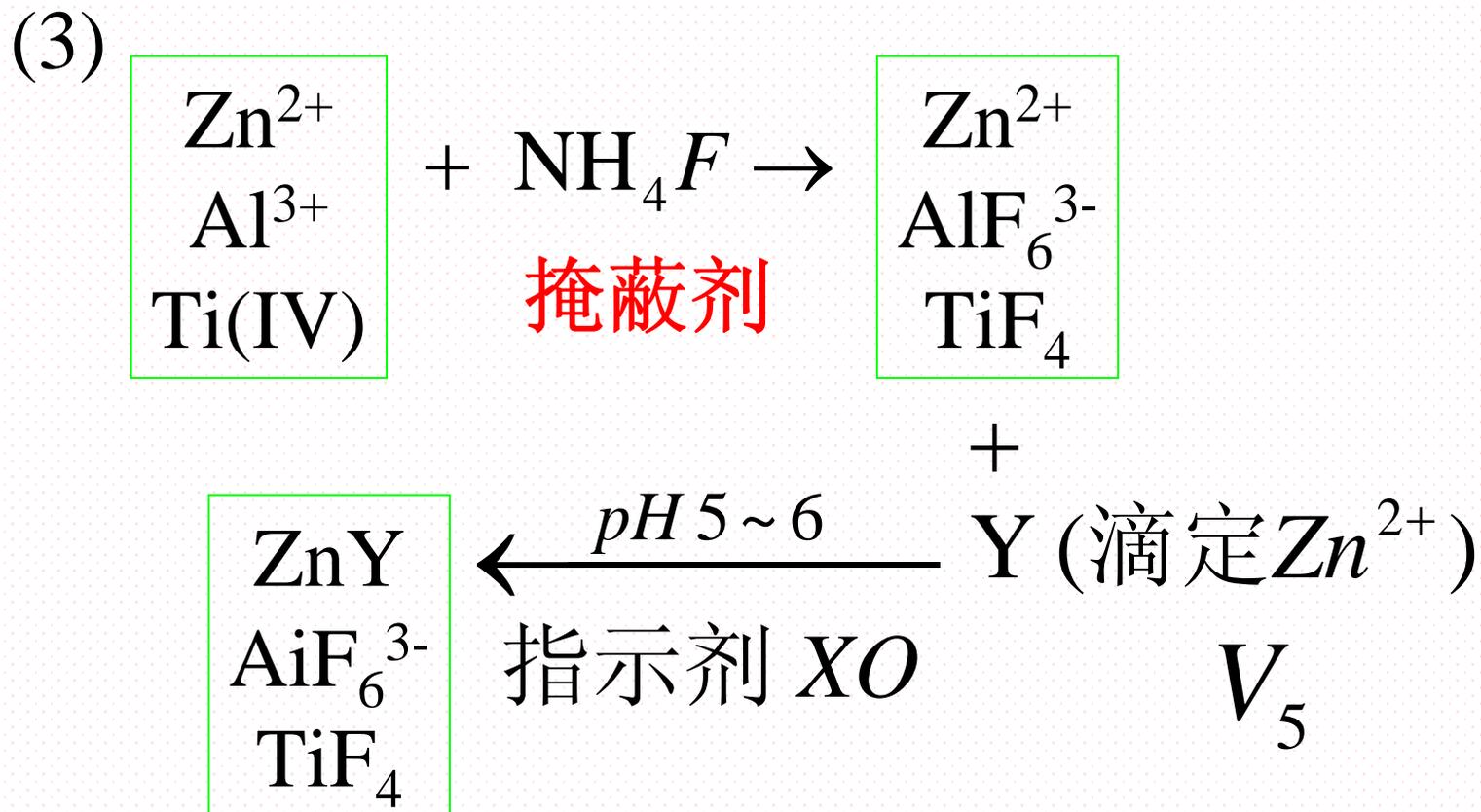
采用络合掩蔽法

因为 Al^{3+} , Ti(IV) 对指示剂 XO 有封闭;
取三份等量的试液, 分别作如下测定。



$$n(\text{Zn}) + n(\text{Al}) + n(\text{Ti}) = c_{\text{Y}}V_1 - c_{\text{Zn}}V_2$$





$$n(\text{Zn}) = c_Y V_5$$

因为

$$n(\text{Zn}) + n(\text{Al}) + n(\text{Ti}) = c_Y V_1 - c_{\text{Zn}} V_2 \quad (1)$$

$$n(\text{Zn}) + n(\text{Al}) = c_Y V_3 - c_{\text{Zn}} V_4 \quad (2)$$

$$n(\text{Zn}) = c_Y V_5 \quad (3)$$

所以 $n(\text{Ti}) = (1) - (2)$

$$n(\text{Al}) = (2) - (3)$$

2、沉淀掩蔽法

掩蔽剂（沉淀剂）与干扰离子 N 形成沉淀，降低 C_N^{sp} 值，而消除干扰的方法。沉淀掩蔽法示例请参见 P125 表 3—3。

沉淀掩蔽法不是理想的掩蔽法，故使用不太多。

3、氧化还原掩蔽法：

掩蔽剂（氧化或还原剂）与干扰离子 N 发生氧化还原反应，改变干扰离子 N 的价态，降低 K_{NY} 值，而消除干扰的方法。

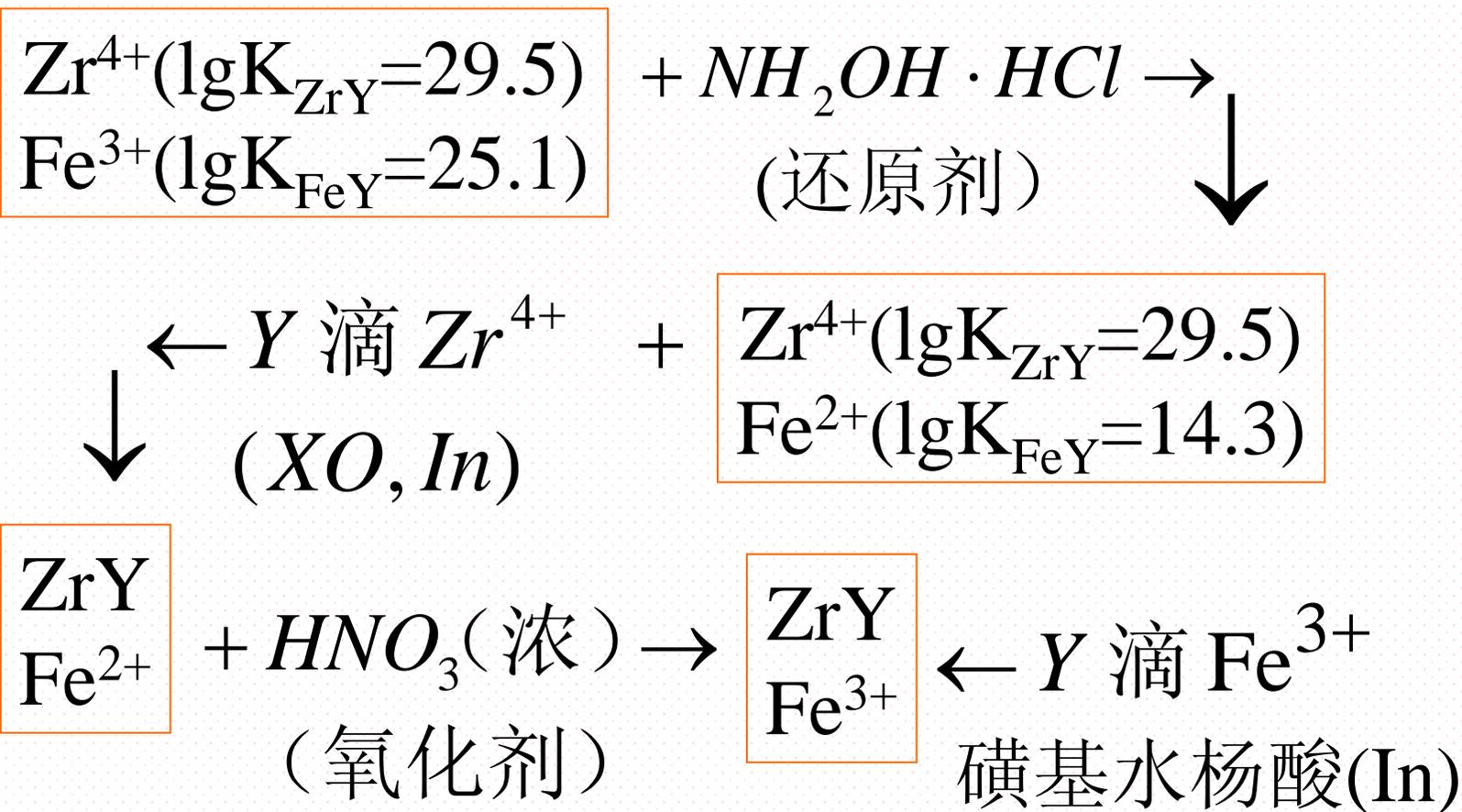
例：分别测定试液中 Fe^{3+} 和 Zr^{4+} 的含量。

解： $\lg K_{\text{ZrY}} = 29.5$ ； $\lg K_{\text{Fe(III)Y}} = 25.1$

单一离子可准确滴定

但 $\Delta \lg(Kc) < 5$ 所以不能分别滴。

采用氧化还原掩蔽法可使 $\Delta \lg(Kc) \geq 5$



3.8 络合滴定方式及应用

1、直接滴定法：

采用直接滴定法，必须符合下列条

件： $\lg(K'_{MY} \cdot C_M^{sp}) \geq 6 \text{ or } 5$

- (1) 络合速度很快；
- (2) 应有变色敏锐且无封闭现象的指示剂；
- (3) 应有变色敏锐且无封闭现象的指示剂；
- (4) 在滴定条件下，被测离子不发生水解和沉淀反应。

2、置换滴定法

(1) 置换出金属离子

当被测离子 **M** 的 $\lg K_{MY}$ 较小，不能准确滴定时，可加入另一种络合物 NL:

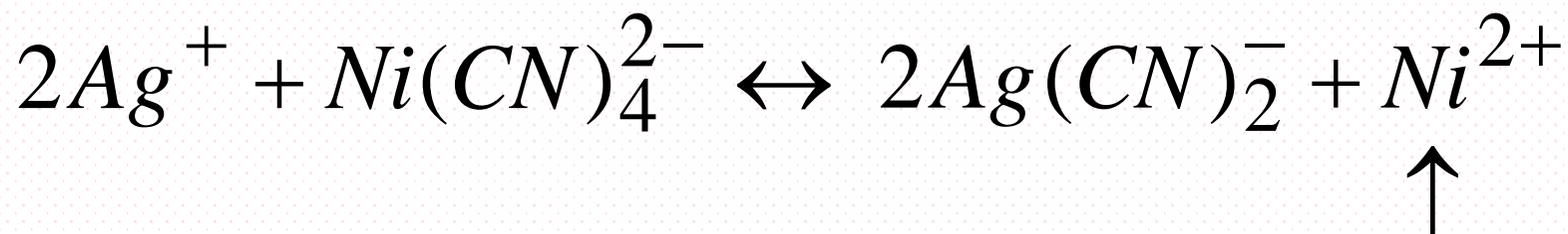


EDTA标准溶液滴定

从而间接求出M离子的含量。

例如测定 Ag^+ ：因为 $\lg K_{\text{AgY}}=7.32$,

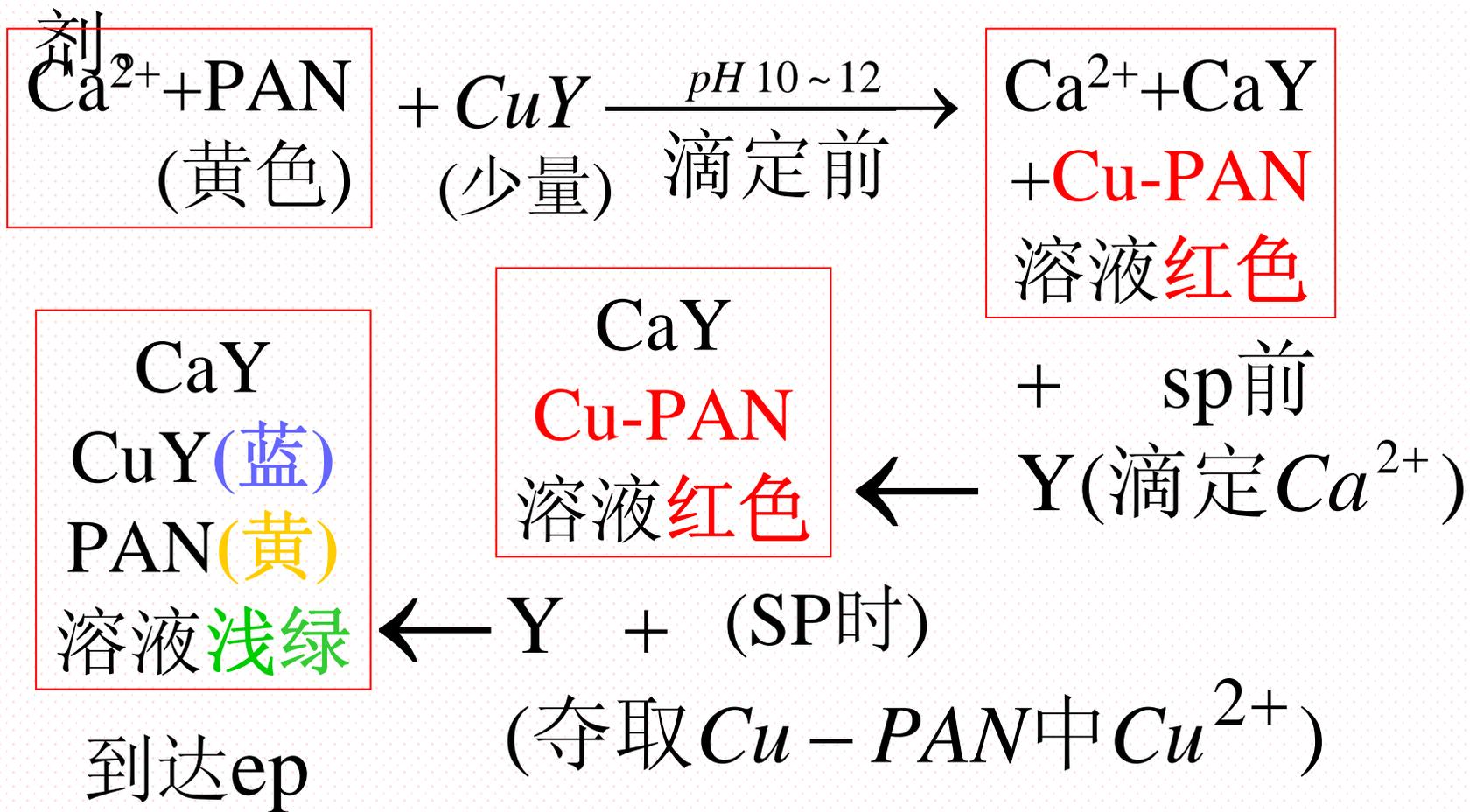
Ag^+ 不能准确滴。故将 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 加入到 Ag^+ 溶液中。



$\lg K_{\text{NiY}}=18.62$ EDTA标准溶液滴定 Ni^{2+}
(紫脲酸铵指示剂)

即可求得 Ag^+ 的含量。

又例： 已知 Ca^{2+} 与 PAN 不显色,但加入少量 CuY 就可使 PAN 作滴定 Ca^{2+} 的指示剂



(2) 置换出EDTA

被测离子M，已与Y生成MY，加入另一络合剂L，可生成更稳定的ML，而将Y置换出来。

$$MY + L \leftrightarrow ML + Y$$

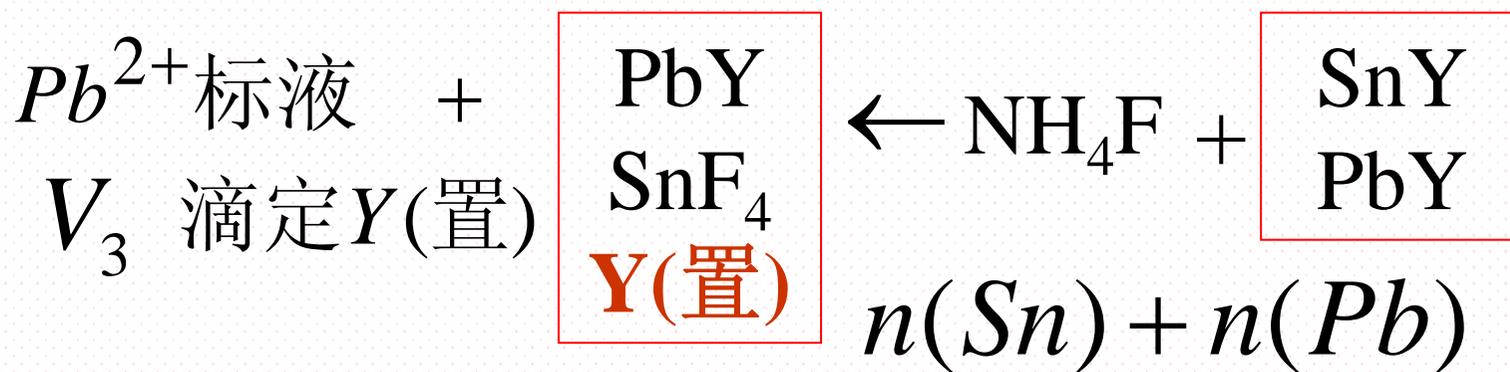
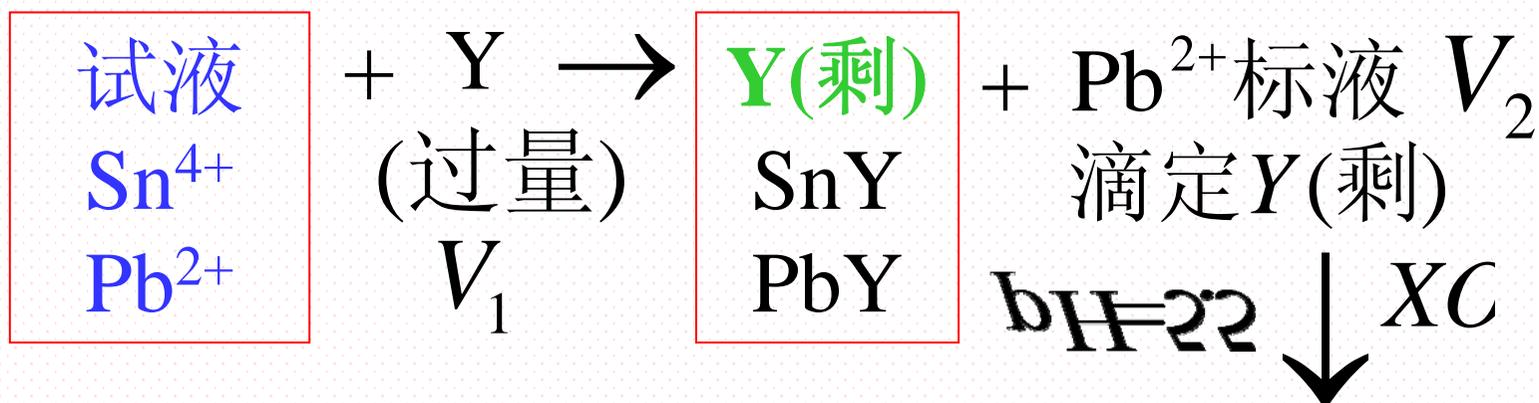
↑

金属离子标准溶液滴定Y

可间接求得M的含量。

利用该法可测定合金中各金属含量。

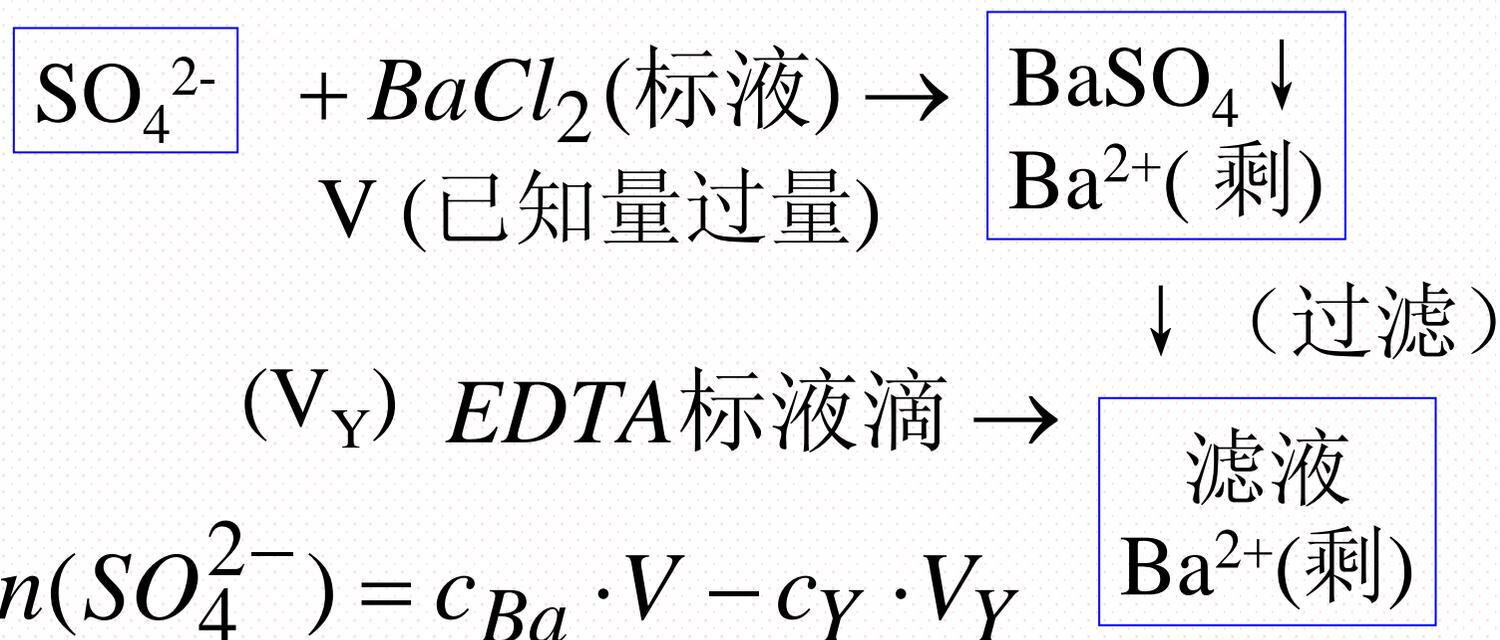
例：测定铅锡合金中 Pb、Sn 含量。



$$n(\text{Sn}) = c_{\text{Pb}} V_3 = c_Y V_1 - c_{\text{Pb}} V_2$$

3、间接滴定法：

可测定不与EDTA络合的金属离子或非金属离子，如 Na^+ 与 SO_4^{2-} 含量的测定。



第3章 要点

- 1、副反应系数和条件稳定常数的定义及计算。
- 2、了解金属离子指示剂的变色点 pM_{ep} 。
- 3、化学计量点 pM_{sp} 和 pM'_{sp} 的计算及终点误差的计算。
- 4、单一离子 M 准确滴定的判别。
- 5、混合离子 M, N 分别准确滴定的判别。
- 6、运用掩蔽剂和滴定方式设计实验方案。

第3章 作业

思考题 P131 No.7

习题 P132 No.2 , No.7

P133 No.10

P134 No.14(参见例13)

No.17 [Ti(III)改为Ti(IV)]

P135 No.19

No.20(答案改为 4.9% , 6.4%)