

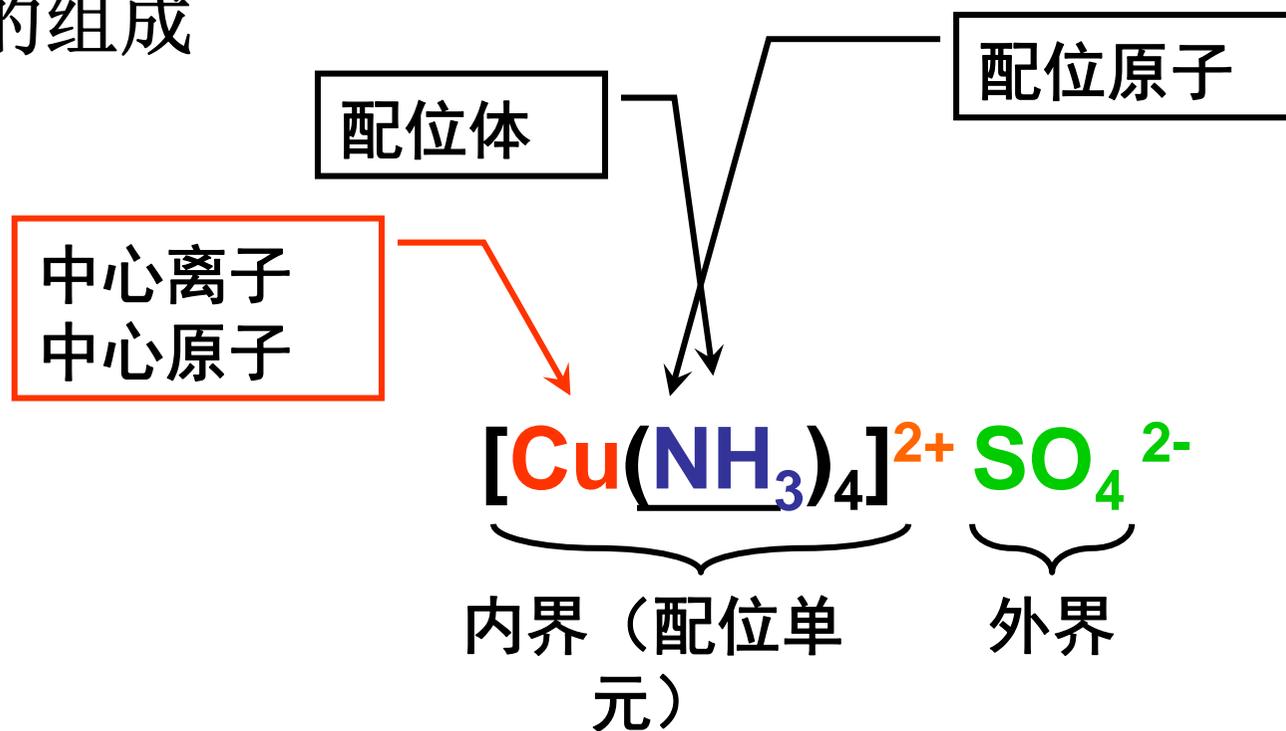
Chapter 7

Complexation Titrations

第一节 概述

一、基本概念

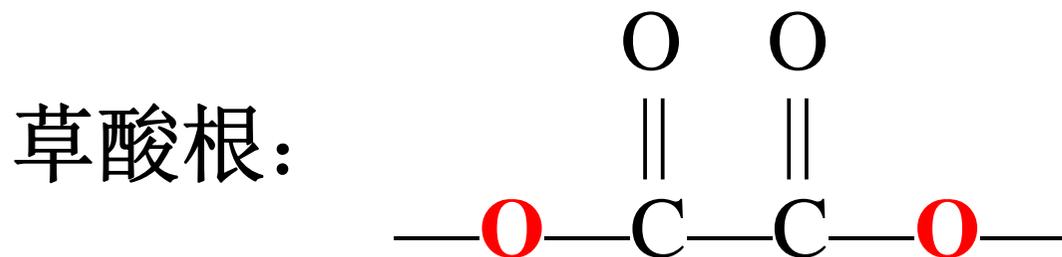
配合物的组成



基本概念:

- 1) **中心离子或中心原子**: 有空轨道, 多为过渡金属元素。
- 2) **配位体**: 有孤对电子。 { 单齿(基)配体
多齿(基)配体
-

乙二胺(en): $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—H}_2\text{N}$



3) **配位数**: 与中心离子或原子直接相连的配原子总数。

例: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 配位数为 4

$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 配位数为 4

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 配位数是 6

$[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$ 配位数是 6

注意: 配位数是否等于配位体的个数?

4) **配离子电荷**

- 配位化合物的命名

- 1) 整个配合物命名

先命名**阴离子**部分，后命名**阳离子**部分。

阴离子为简单离子，则命名为某**化**某；

阴离子为复杂离子，则命名为某**酸**某。

- 2) 内界（配离子）的命名

[配位数配位体] → [配位数配位体] → **合** → [中心离子
(标出氧化数)]

一、
二、三

a. 无机配体 → 有机配体

b. 阴离子 → 阳离子 → 中性分子

c. 同类配体：配原子元素符号A → Z

d. 配体原子数目：少 → 多

I, II,
III

简单络合物——中心离子与单基配体形成的配合物，一般为无机络合物

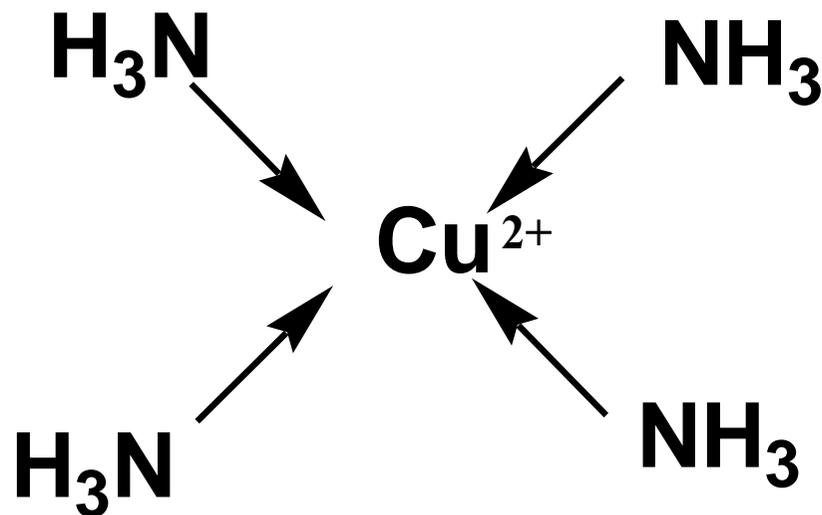
无机络合剂: F^- , NH_3 , SCN^- , CN^- , Cl^- ,

缺点: 1) 稳定性小

2) 逐级络合现象

3) 选择性差

$Cu^{2+}-NH_3$ 络合物



$\lg K_1 \sim K_4$: 4.1、3.5、2.9、2.1

$\lg K_{\text{总}} = 12.6$

■ **螯合物（内配合物）** ——多基配体与同一金属离子（或原子）形成的具有环状结构的配合物。

螯合物中的环称为螯环。多基配位体又称为螯合剂。中心离子与螯合剂个数之比称为螯合比。

例：[Cu(en)₂]²⁺ 中，螯合比 = 1 : 2

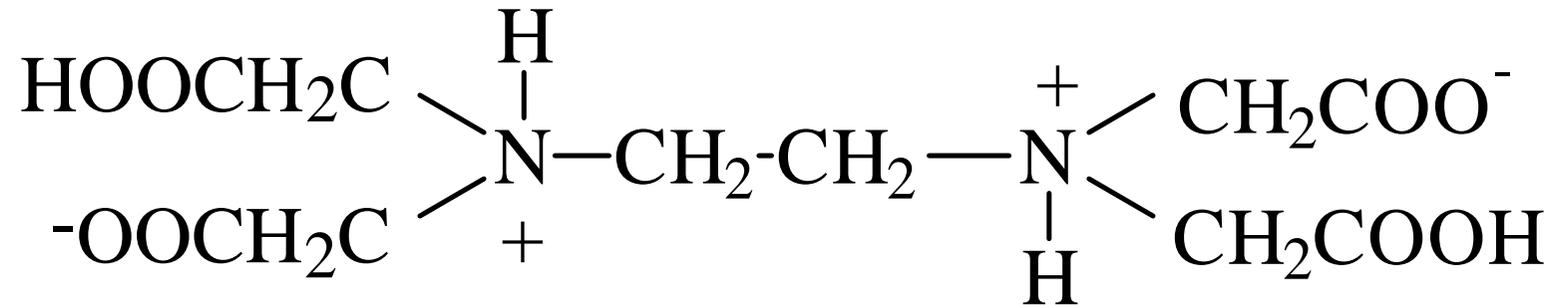
[Zn(EDTA)]²⁻ 中，螯合比 = 1 : 1

螯合物具有特殊的稳定性，其中又以五员环、六员环最稳定，环越多越稳定。

多核配合物——在一个配合物的内接含有两个或两个以上的中心原子。

二、EDTA及其二钠盐的性质

EDTA是一种白色粉末状结晶，微溶于水，难溶于酸和有机溶剂，易溶于碱及氨水中。从结构上看它是四元酸，常用 H_4Y 式表示。

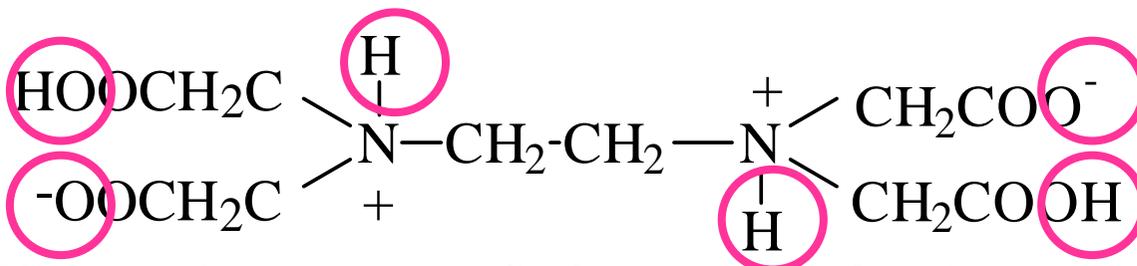


乙二胺四乙酸 (H_4Y)

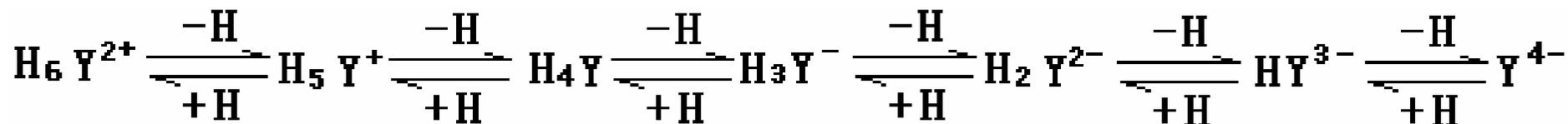
Ethylene diamine tetraacetic acid

EDTA的性质

酸性

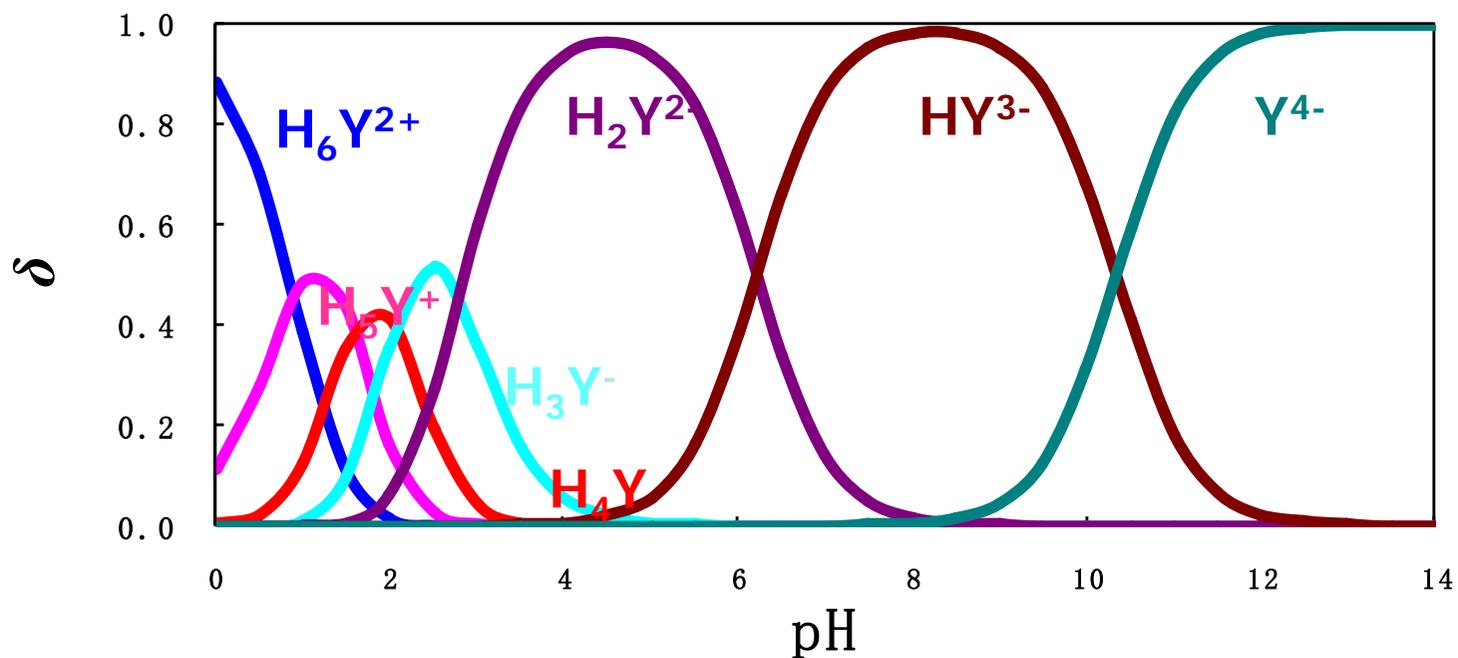


酸度高时，EDTA获得2个质子，成为H₆Y²⁺，相当于六元酸，在溶液中有六级离解平衡。



共有7种型体，在不同pH条件下的分布如图所示。

EDTA: δ -pH图



✓ 各型体浓度取决于溶液pH值

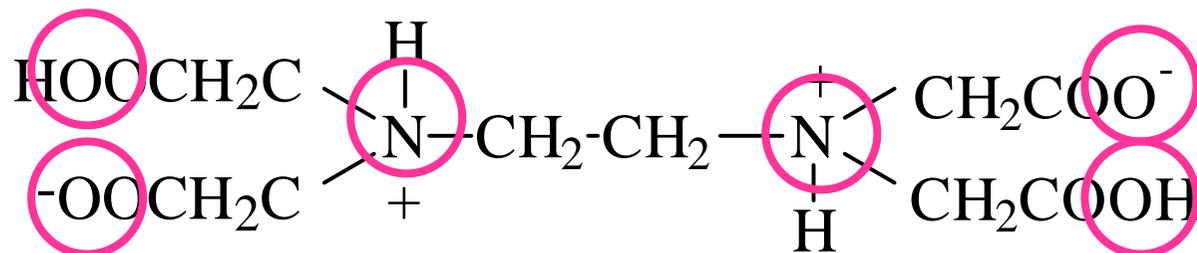
pH < 1 强酸性溶液 → H_6Y^{2+}

pH 2.67~6.16 → 主要 H_2Y^{2-}

pH > 10.3 碱性溶液 → Y^{4-}

配位性质

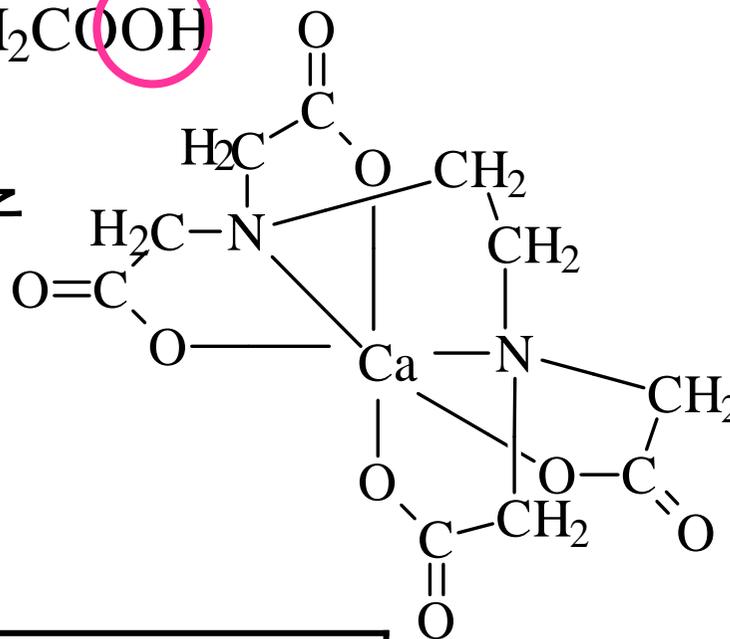
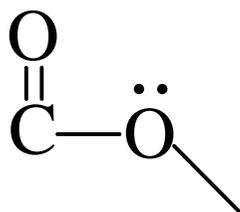
EDTA 有 6 个配位基



2个氮配位原子



4个羧氧配位原子



溶解度

型体	溶解度 (22 °C)
H_4Y	0.2 g / L
Na_2H_2Y	111 g / L, 0.3 mol / L

三、EDTA络合物的特点：

- 广泛：EDTA几乎能与所有的金属离子形成络合物；
- 稳定： $\lg K > 15$ ；滴定反应完全程度高；
- 络合比简单：一般为1：1；
- 络合反应速度快，水溶性好；
- EDTA与无色的金属离子形成无色的络合物，与有色的金属离子形成颜色更深的络合物。

第二节溶液中各级络合物形体的分布

- 一、络合物形成常数 (K, β)

EDTA络合物:



形成常数

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

解离常数

$$K_{\text{解离}} = \frac{1}{K_{MY}}$$

多元络合物: $M + nL = ML_n$

逐级形成常数 K_i

累积形成常数 β



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

⋮

⋮

⋮



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$\beta_n = K_1 K_2 \cdots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

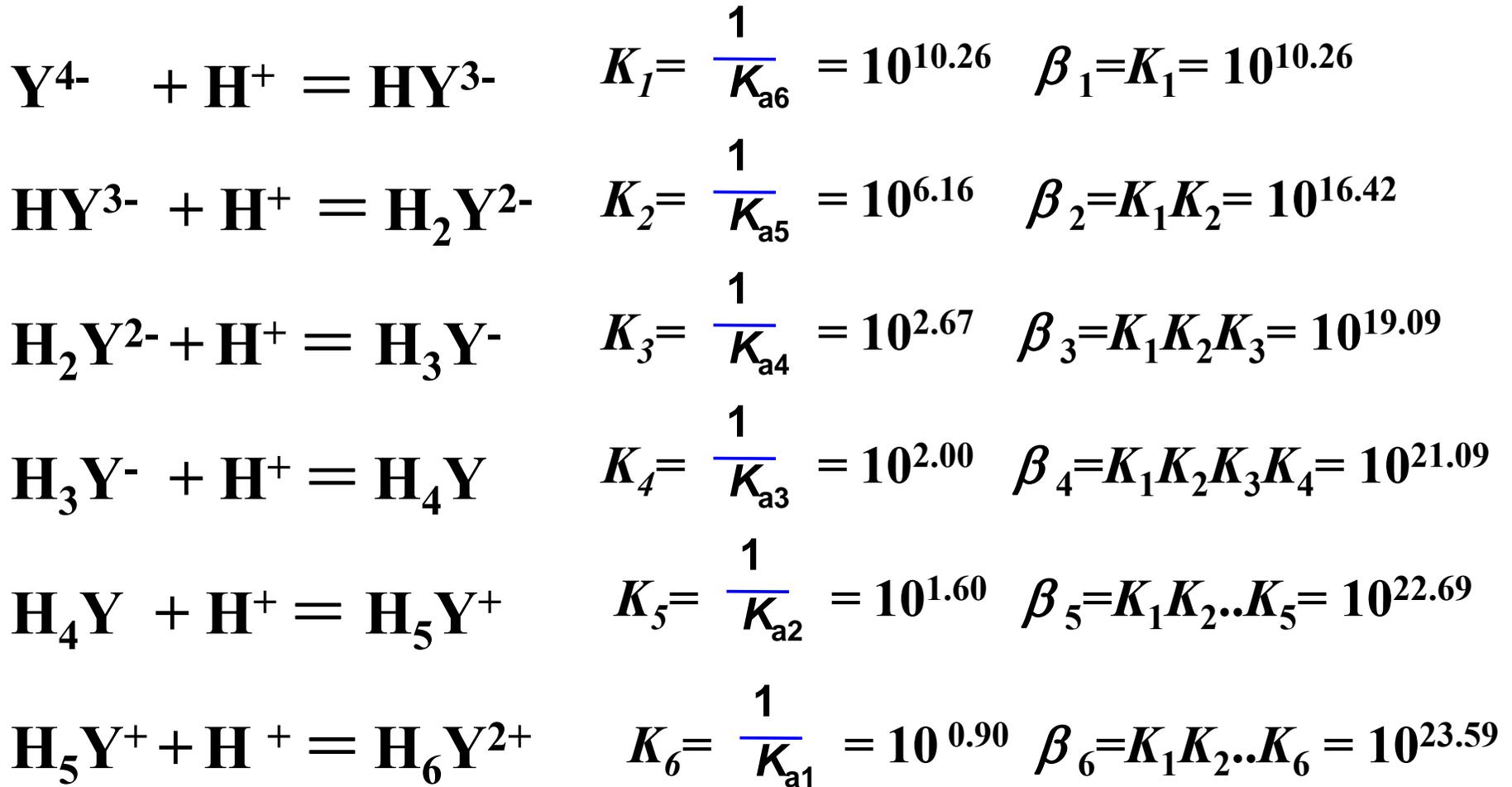
K 表示相邻络合物之间的关系

β 表示络合物与配体之间的关系

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i$$

重要公式

酸可看成质子络合物



$$K \rightarrow K^H, \quad \beta \rightarrow \beta^H$$

二、溶液中各级络合物型体的分布

$$\mathbf{M} + n\mathbf{L} = \mathbf{ML}_n \quad \delta_i = \frac{[\mathbf{ML}_i]}{c_{\mathbf{M}}}$$

$$[\mathbf{ML}_i] = \beta_i [\mathbf{M}] [\mathbf{L}]^i$$

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{M}} &= [\mathbf{M}] + [\mathbf{ML}] + [\mathbf{ML}_2] + \dots + [\mathbf{ML}_n] \\ &= [\mathbf{M}] (1 + \beta_1 [\mathbf{L}] + \beta_2 [\mathbf{L}]^2 + \dots + \beta_n [\mathbf{L}]^n) \end{aligned}$$

分布分数

$$\delta_0 = \delta_M = [M]/c_M = 1/(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\delta_1 = \delta_{ML} = [ML]/c_M = \beta_1[L]/(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$= \delta_0 \beta_1[L]$$

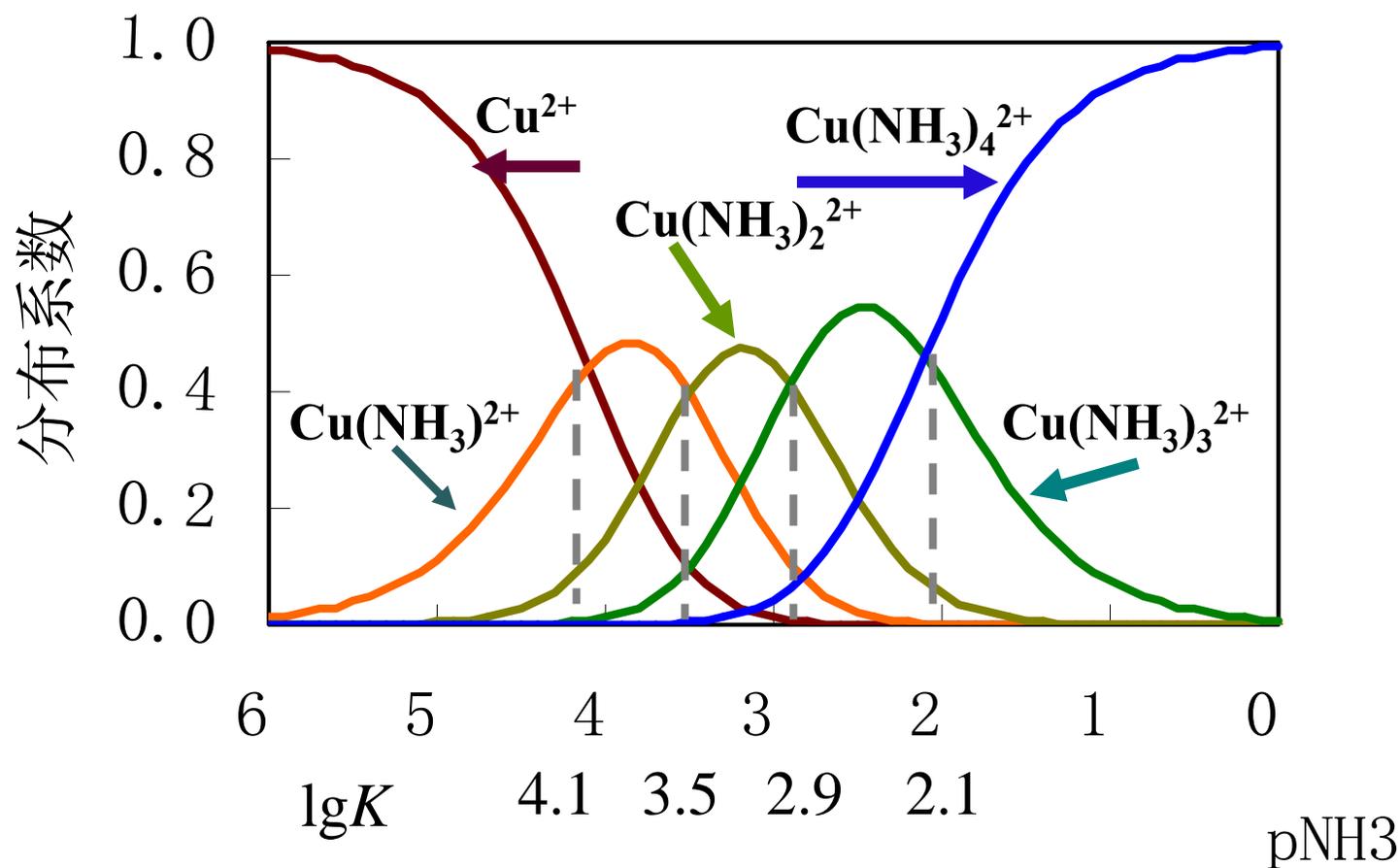
⋮

$$\delta_n = \delta_{ML_n} = [ML_n]/c_M$$

$$= \beta_n[L]^n/(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$= \delta_0 \beta_n[L]^n$$

铜氨络合物各种型体的分布



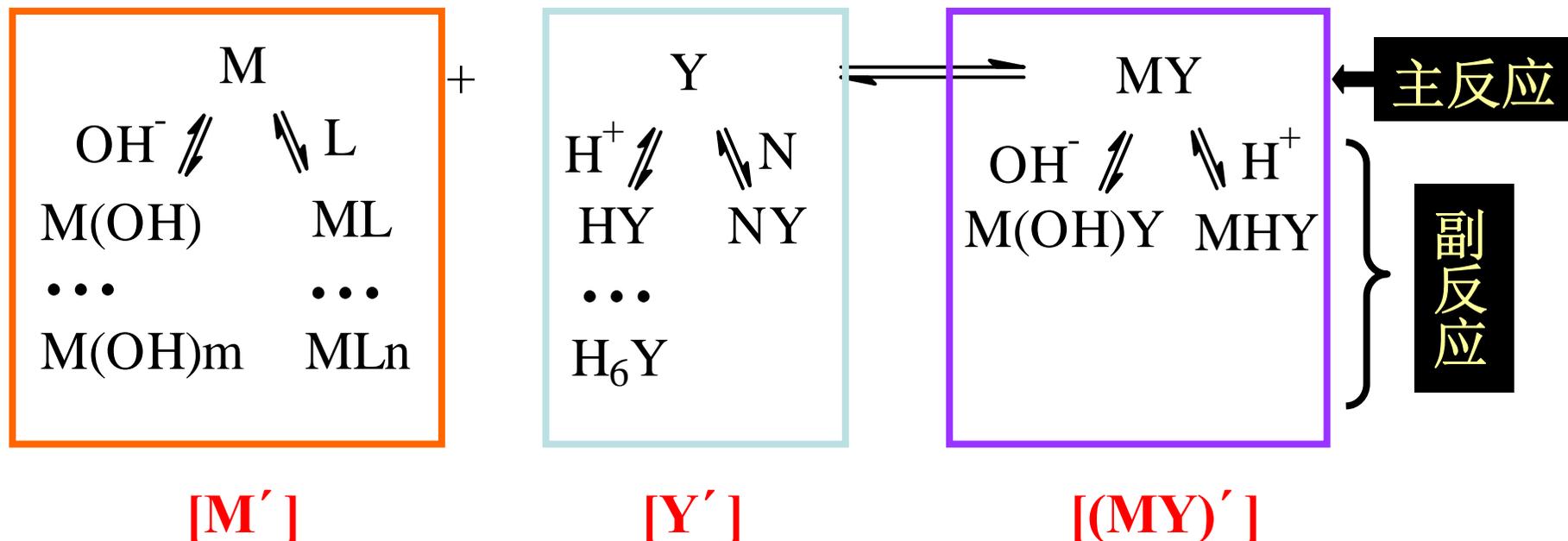
$$\delta_0 = \delta_0 \beta_1 [\text{L}]$$

$$\beta_1 = K_1 = 1/[\text{L}]$$

$$\lg K_1 = \text{pL}$$

第三节 络合滴定中的副反应和条件形成常数

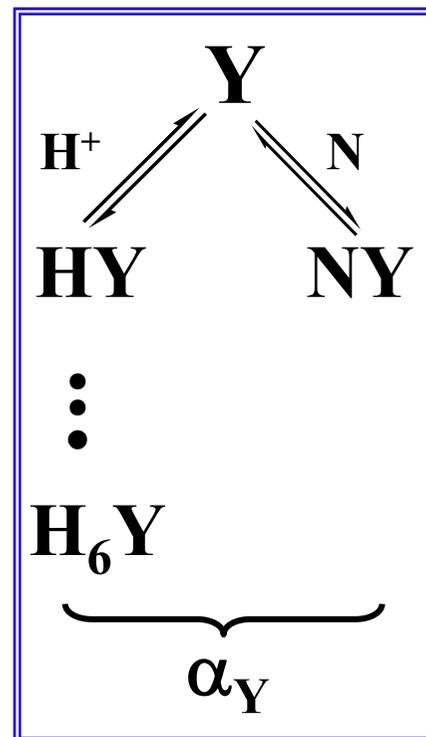
一、络合滴定中的副反应和副反应系数 α



副反应系数:平衡时, 组分各形式总浓度 $[X']$ 与平衡浓度 $[X]$ 的比值, 用 α 表示。

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \qquad \alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} \qquad \alpha_{MY} = \frac{[(MY)']}{[MY]}$$

(一) Y的副反应系数 α_Y



α_Y : $\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}$

$\alpha_{Y(H)}$: 酸效应系数

$\alpha_{Y(N)}$: 共存离子效应系数

1、酸效应系数：

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

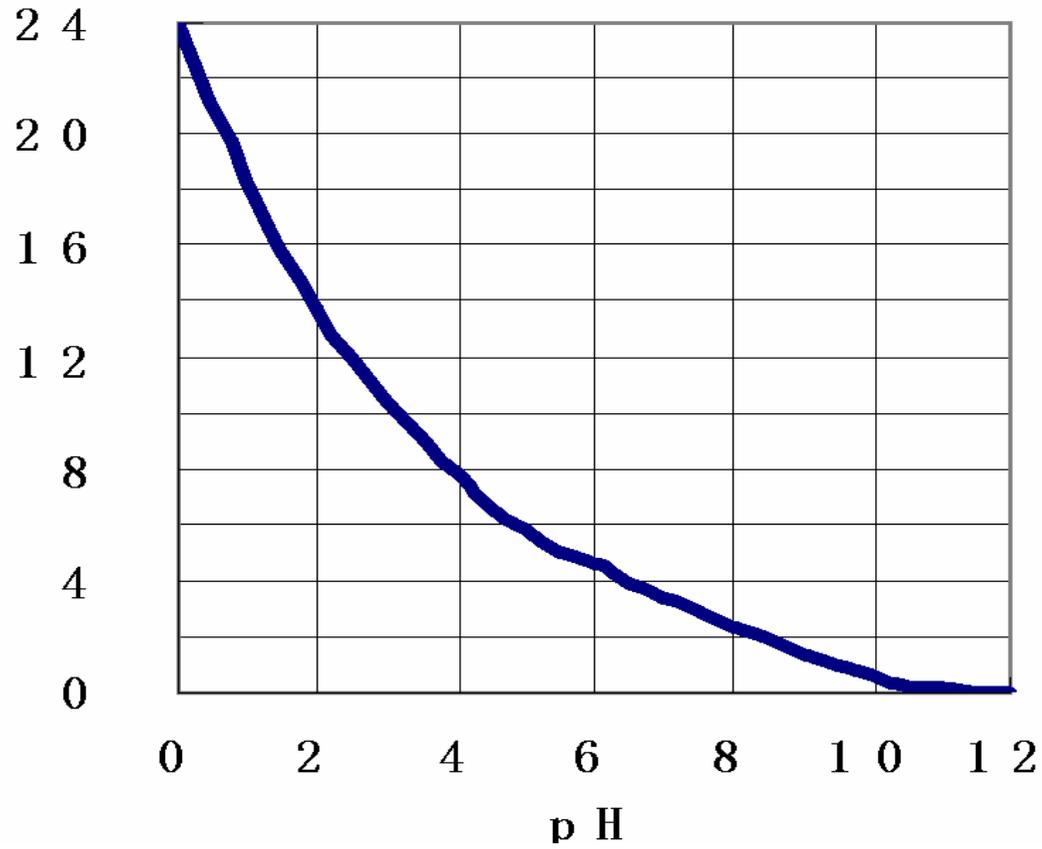
H_6Y $\left\{ \begin{array}{l} \text{按酸看} \\ \text{按质子络合物看} \end{array} \right.$

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

$$= 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \dots + \beta_6[H^+]^6$$

EDTA的酸效应系数曲线

$\lg \alpha_{Y(H)}$



$\lg \alpha_{Y(H)} \sim \text{pH}$ 图

2、共存离子效应系数：

$$[Y'] = [Y] + [N_1 Y]$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(N_1)} &= \frac{[Y] + [N_1 Y]}{[Y]} = \frac{[Y] + K_{N_1 Y} [N_1] [Y]}{[Y]} \\ &= 1 + K_{N_1 Y} [N_1] \end{aligned}$$

多种离子共存时：

$$[Y'] = [Y] + [N_1 Y] + [N_2 Y] + \dots + [N_n Y]$$

$$\alpha_{Y(N)} = \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \dots + \alpha_{Y(N_n)} - (n - 1)$$

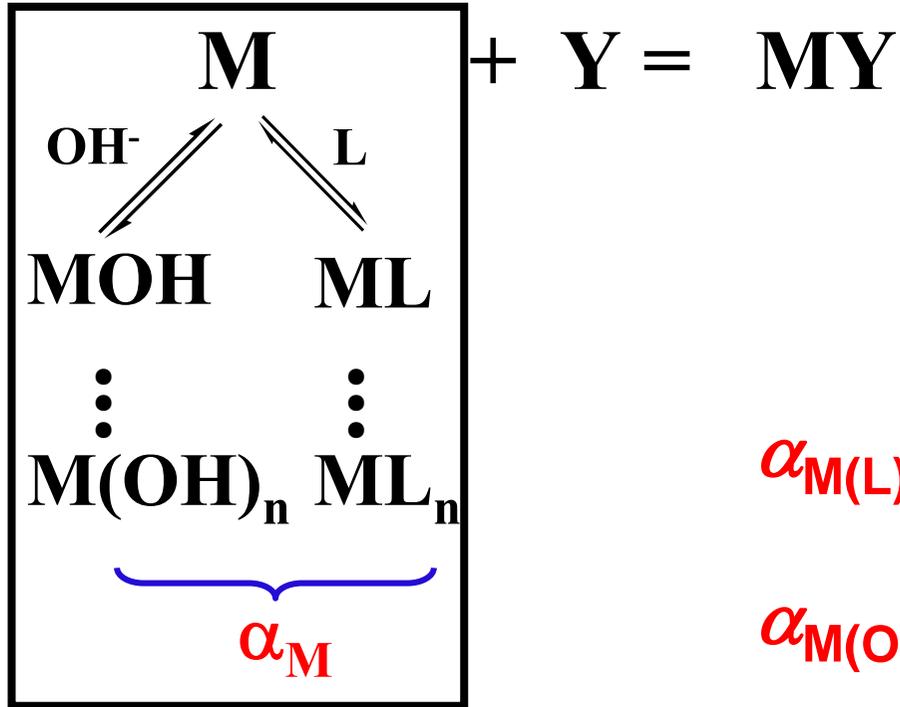
3、EDTA总副反应系数：

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \dots + [H_6Y] + [NY]}{[Y]}$$

$$\alpha_Y = \frac{[Y] + \sum_{i=1}^6 [H_i Y]}{[Y]} + \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} - \frac{[Y]}{[Y]}$$

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

(二) 金属离子M的副反应系数 α_M



$\alpha_{M(L)}$: 络合效应系数

$\alpha_{M(OH)}$: 水解效应系数

1、络合效应系数：

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

多种络合剂共存时：

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

注意：

1、一般情况下络合反应达到平衡时，[M]非常小。

则 $[L] \approx c_L$ 。

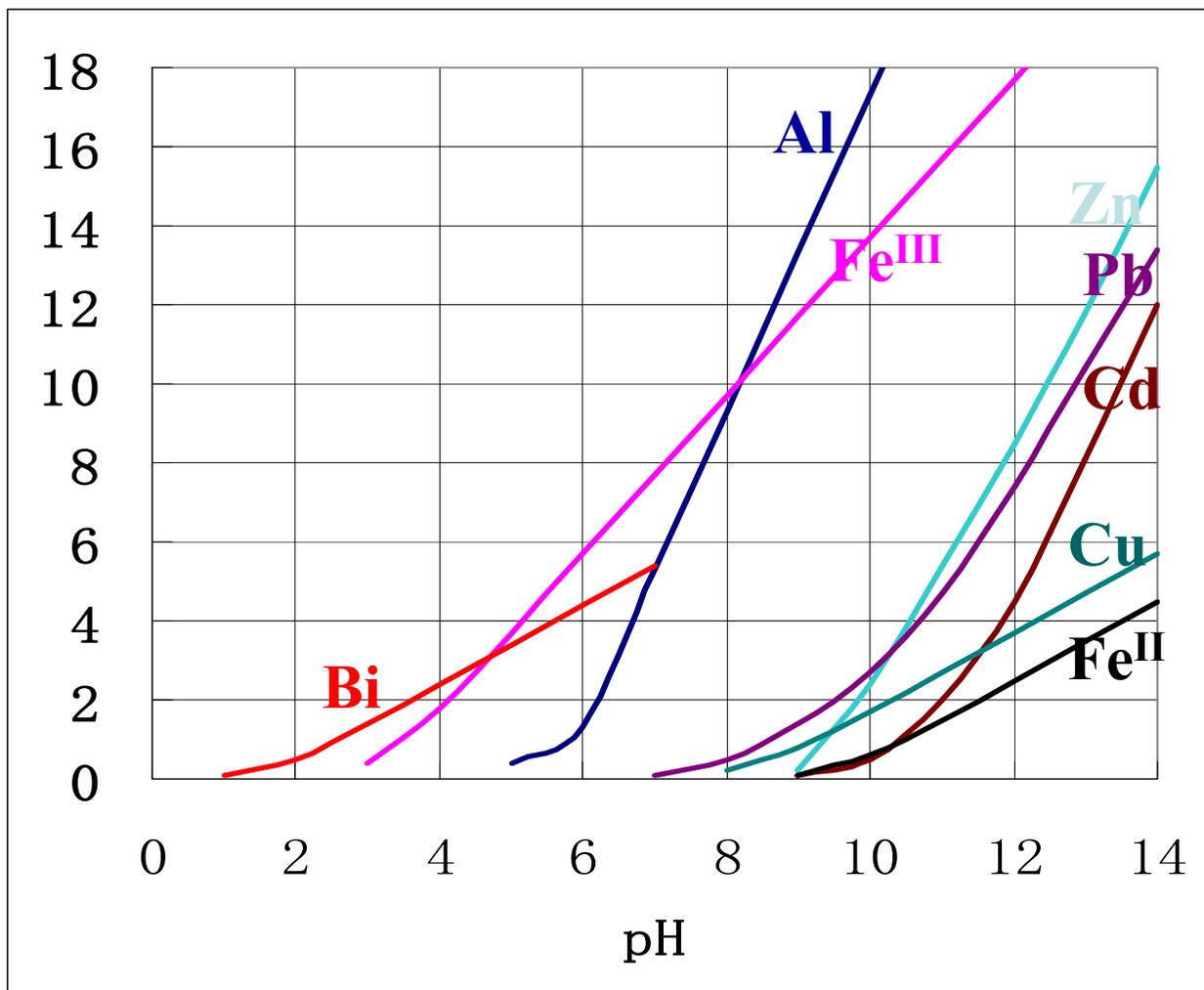
2、如果L存在酸效应。则： $[L] \approx c_L / \alpha_{L(H)}$

2、水解效应系数：

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_n[OH^-]^n$$

可查表

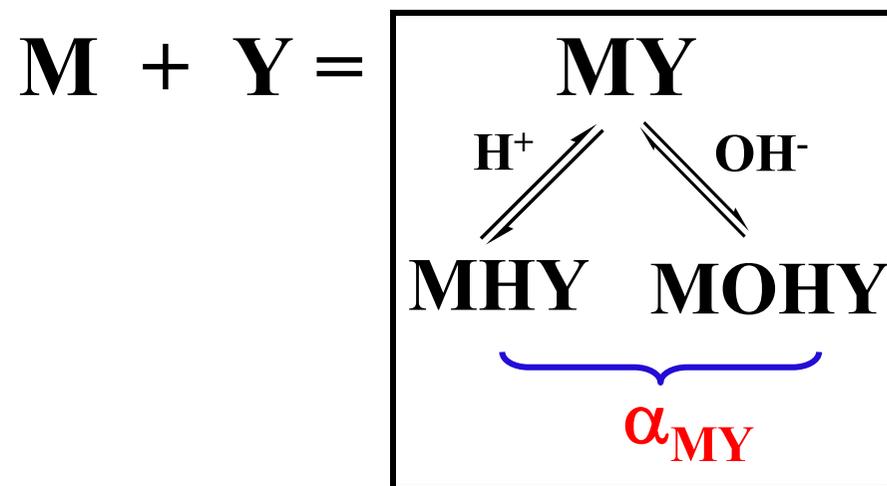
$\lg \alpha_{M(OH)} \sim \text{pH}$



2、金属离子总的副反应系数：

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(L)} - 1 \approx \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(L)}$$

(三) 络合物的副反应系数 α_{MY}

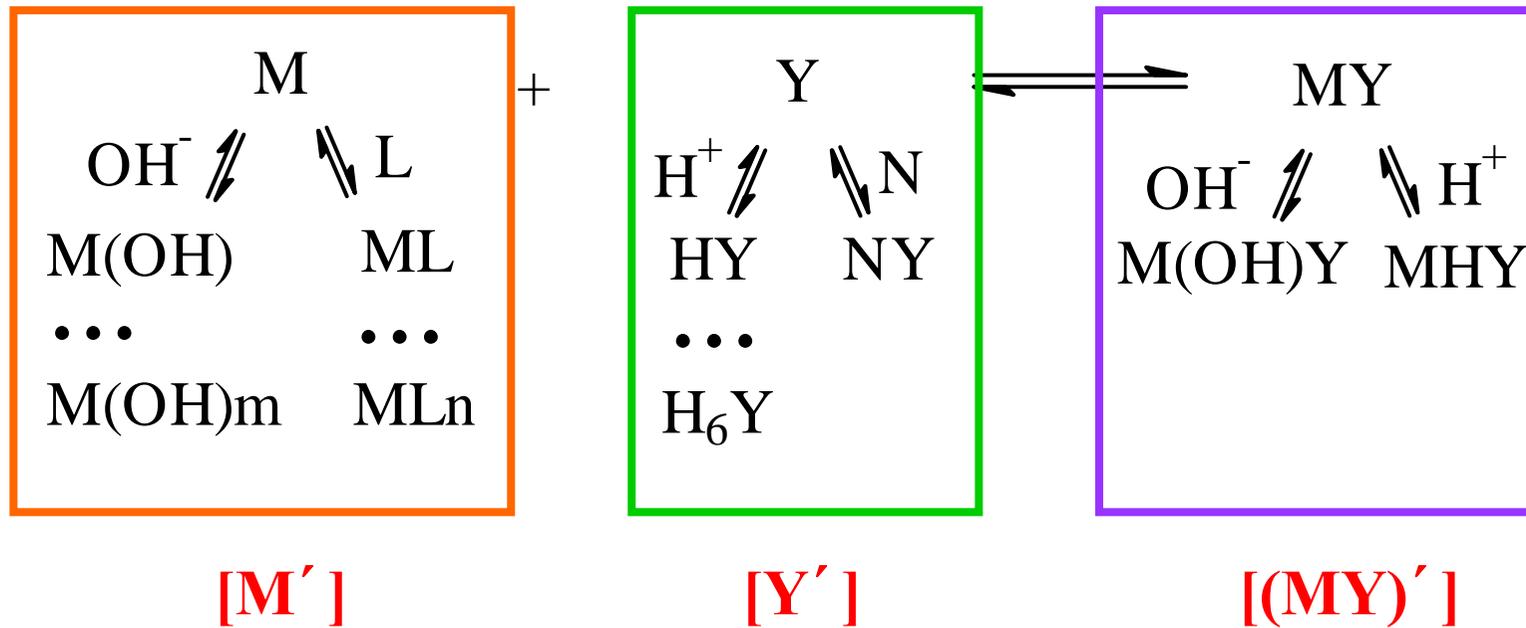


酸性较强 $\alpha_{MY(H)} = 1 + K_{MHY}[H^+]$

碱性较强 $\alpha_{MY(OH)} = 1 + K_{M(OH)Y}[OH^-]$

络合滴定中，一般情况下MY的副反应可以忽略。

二、MY络合物的条件形成常数



反应的条件平衡常数

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \frac{[MY]}{[M]\alpha_M [Y]\alpha_Y} = K_{MY} \frac{1}{\alpha_M \alpha_Y}$$

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

K'_{MY}
的计算

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

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

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

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

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

已知条件:

$\lg K_{MY}$	$\lg \alpha_{Y(H)}$	$\lg \alpha_{M(OH)}$	$\lg \beta_{M(L)}$
$\lg K_{NY}$	pH	[N]	[L]

考虑:

- 1、有多种可以和Y络合的金属离子杂质存在
- 2、有多种可以和M反应的络合剂存在
- 3、L存在酸效应

• 第四节 EDTA滴定曲线

溶液 pM' 随滴定分数(f)变化的曲线

金属离子 M , c_M , V_M , 用 c_Y 浓度的 Y 滴定, 消耗体积 V_Y

$$\text{MBE} \quad \left\{ \begin{array}{l} [M'] + [MY] = \frac{V_M}{V_M + V_Y} c_M \\ [Y'] + [MY] = \frac{V_Y}{V_M + V_Y} c_Y \end{array} \right.$$

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \quad \downarrow \quad f = \frac{c_Y V_Y}{c_M V_M} = \frac{V_Y}{V_M} (c_M = c_Y)$$

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

• 一、滴定曲线的绘制

■例：0.02000 mol/L(c_Y) EDTA 溶液滴定20.00 mL 等浓度 (c_M)的 Zn^{2+} 溶液。

1) 滴定开始前: Zn^{2+}

$$[Zn'] = c_M, pZn' = pc_M$$

2) sp前: $ZnY-Zn^{2+}$

$$[Zn'] = \frac{V_{Zn} - V_Y}{V_{Zn} + V_Y} c_{Zn}$$

Et=-0.1%时

$$[Zn'] = 1 \times 10^{-5} \text{mol/L}, pZn' = 5.00$$

3) sp时: ZnY

$$K'_{ZnY} = \frac{[ZnY']}{[Zn'][Y']} = \frac{[ZnY]}{[Zn'][Y']} = \frac{c_{Zn,sp}}{[Zn'][Y']} \left. \vphantom{K'_{ZnY}} \right\}$$
$$[Zn'] = [Y'] \quad c_{Zn,sp} = \frac{c_{Zn}}{2}$$

$$[Zn'] = \sqrt{\frac{c_{Zn,sp}}{K'_{ZnY}}}$$

$$pZn'_{sp} = \frac{1}{2} (pc_{Zn,sp} + \lg K'_{ZnY})$$

4) sp后: ZnY-Y

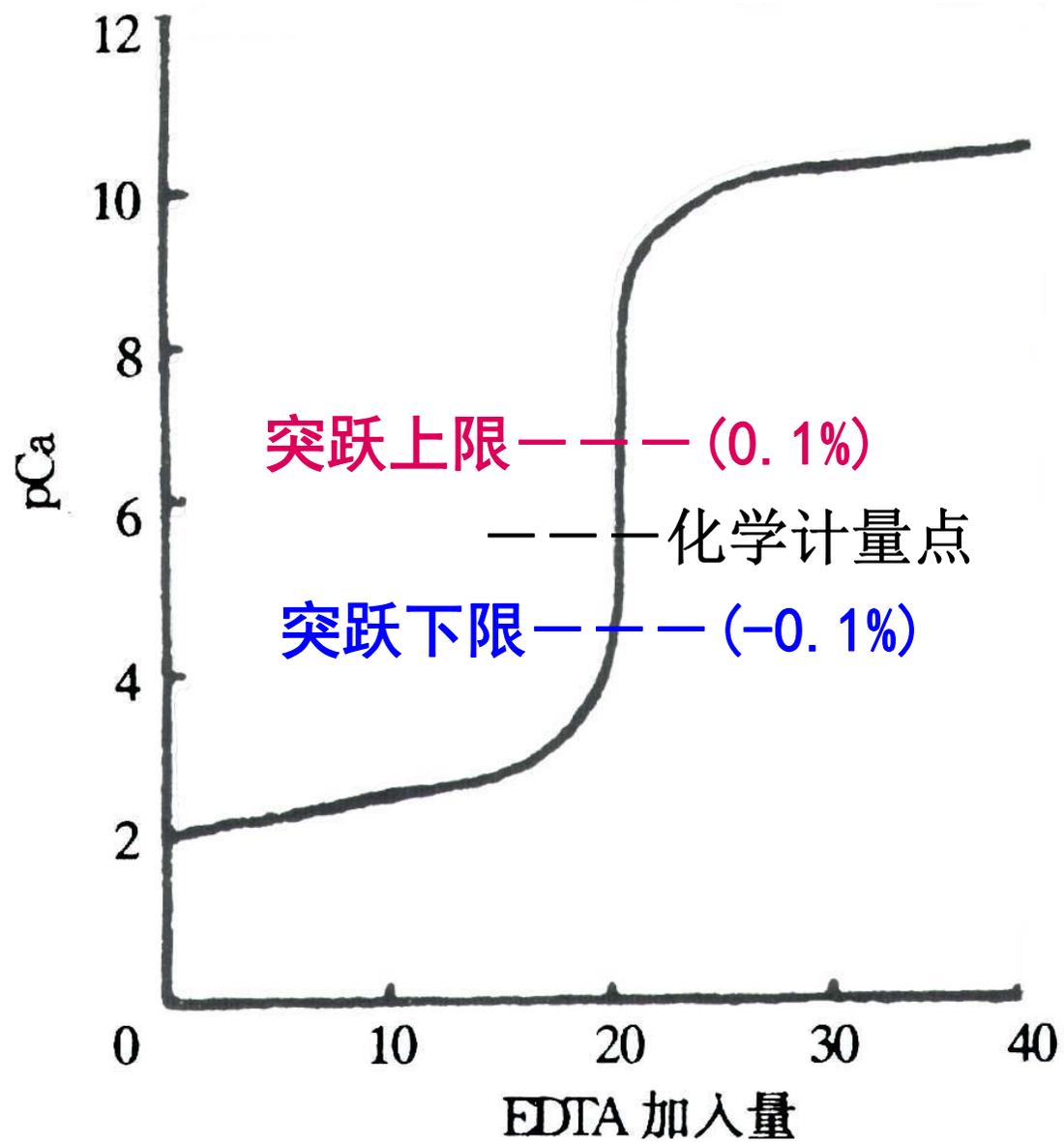
$$K'_{ZnY} = \frac{[ZnY']}{[Zn'][Y']} = \frac{[ZnY]}{[Zn'][Y']}$$
$$[Y'] = \frac{V_Y - V_{Zn}}{V_{Zn} + V_Y} c_Y \quad [MY] = \frac{V_{Zn}}{V_{Zn} + V_Y} c_{Zn}$$

$$[Zn'] = \frac{[ZnY]}{[Y']K'_{ZnY}} = \frac{V_{Zn}}{(V_Y - V_{Zn})K'_{ZnY}}$$

$$pZn' = \lg K'_{ZnY} - \lg \frac{V_{Zn}}{V_Y - V_{Zn}}$$

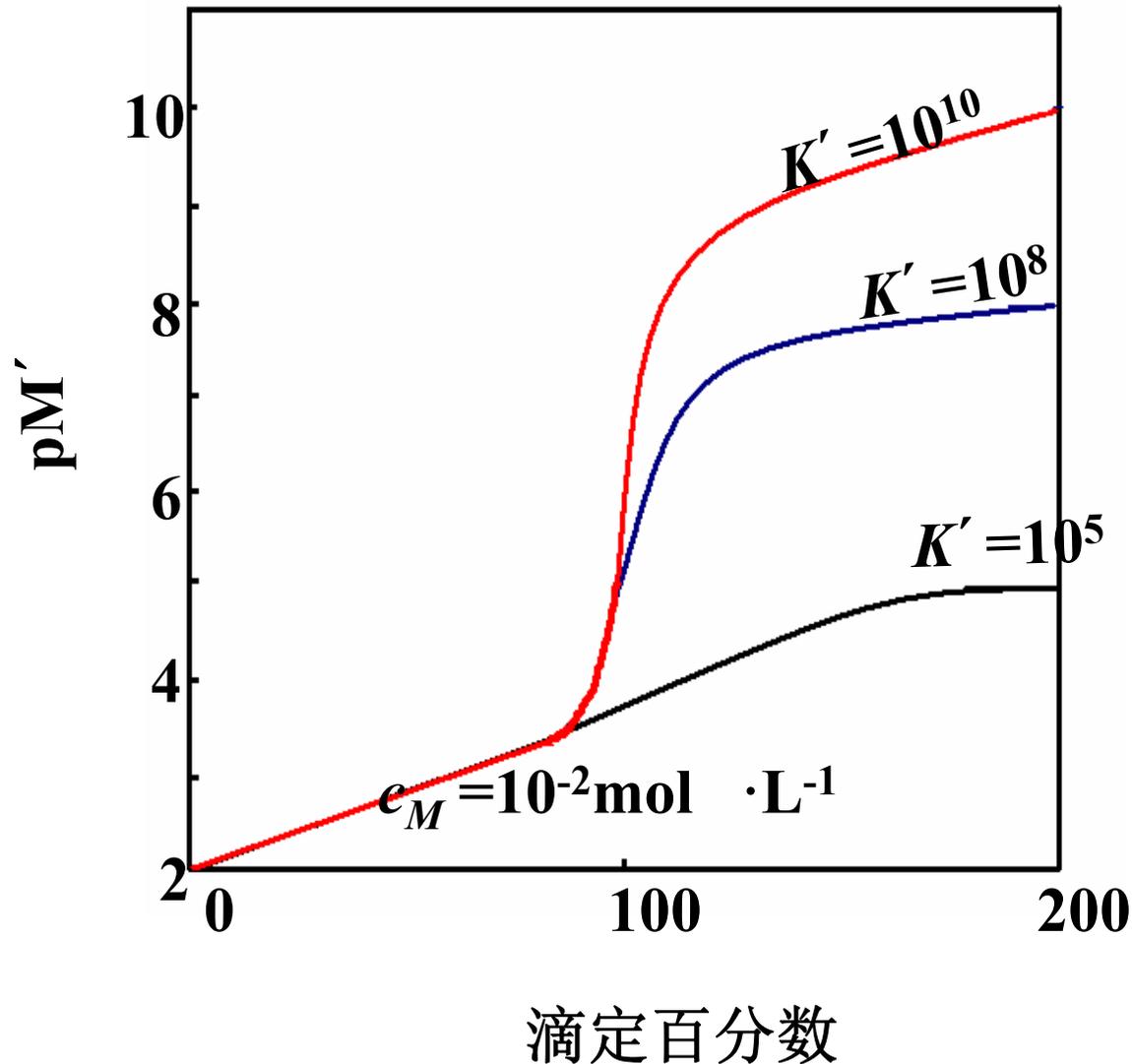
Et= +0.1%时

$$pZn' = 7.12$$



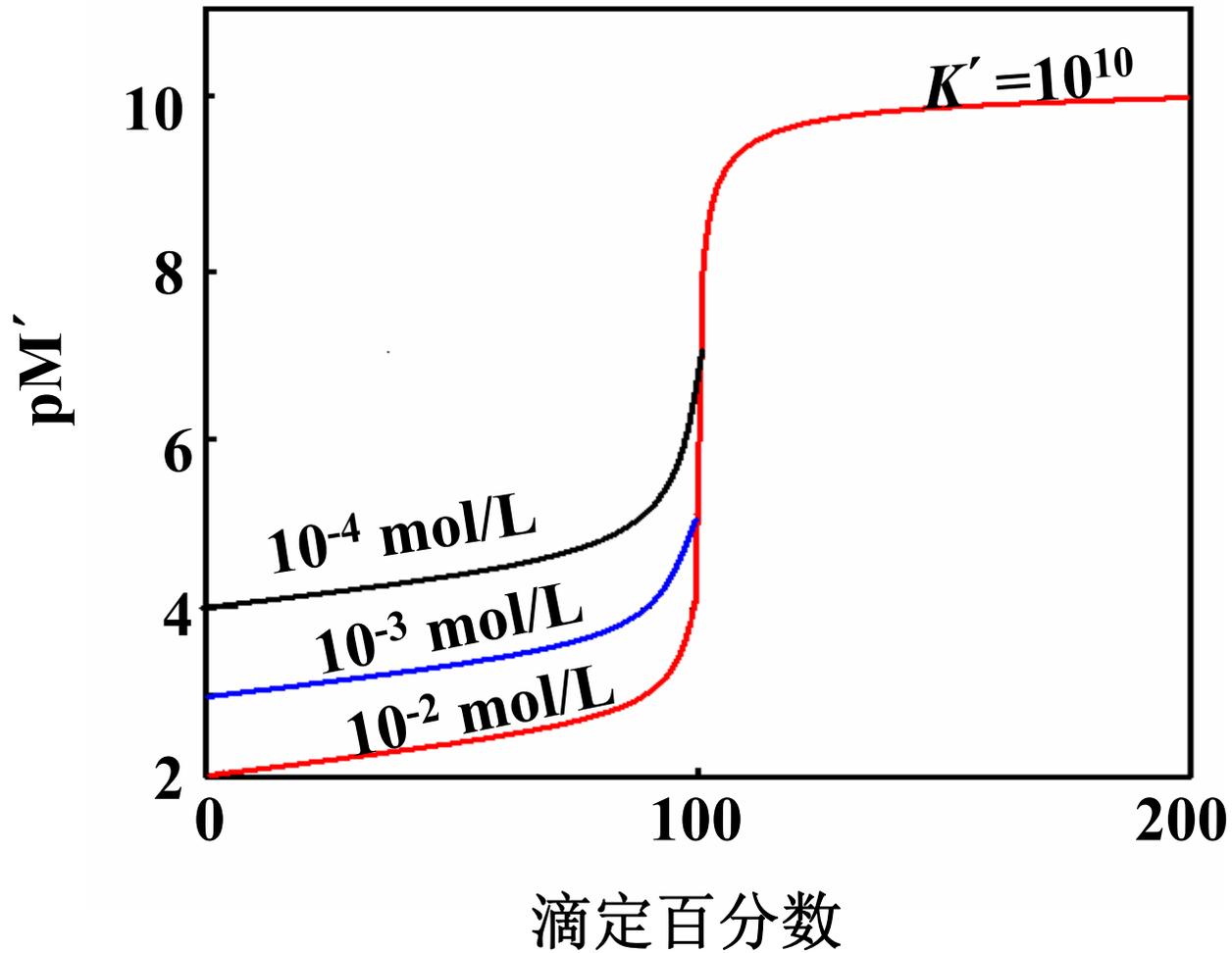
- 二、影响滴定突跃的主要因素

K_{MY}' (pH、温度、共存离子等)



浓度一定时， K'_{MY} 增大10倍，突跃范围增大一个单位。

浓度



K'_{MY} 一定，
 c_M 增大10
倍，突跃范
围增大一个
单位。

Et= -0.1%时:

$$[Zn'] = \frac{V_{Zn} - V_Y}{V_{Zn} + V_Y} c_{Zn} = \frac{0.02}{39.98} c_{Zn}$$

Et= +0.1%时:

$$[Zn'] = \frac{V_{Zn}}{(V_Y - V_{Zn})K'_{ZnY}} = \frac{20}{0.02K'_{ZnY}}$$

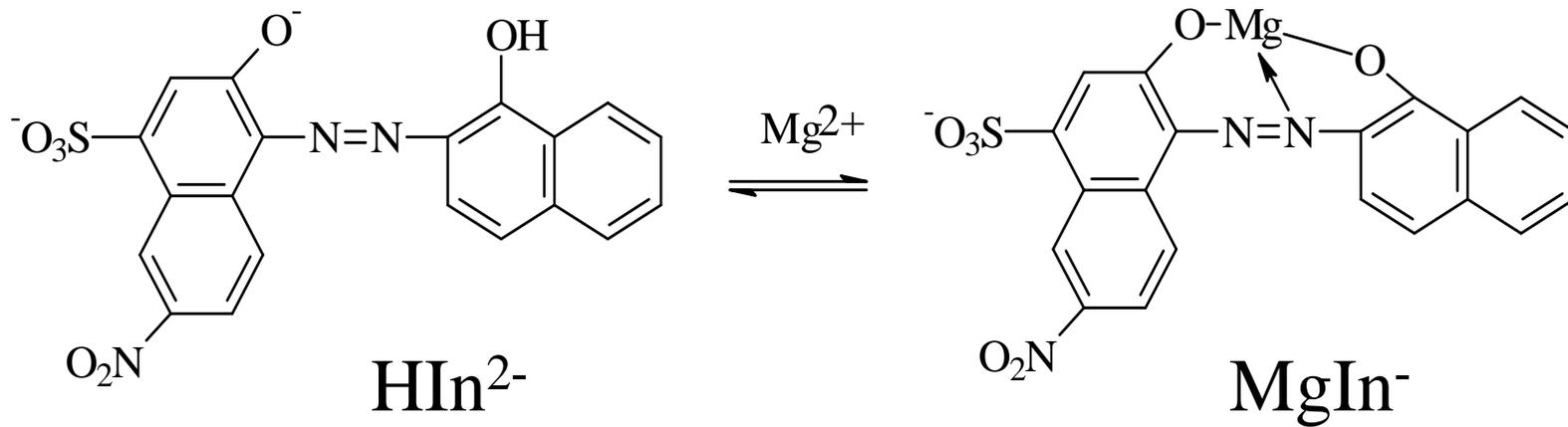
影响K'的因素都会影响滴定突跃。

例如：**酸度、温度、金属离子、络合剂**等

• 第五节 络合滴定指示剂

1、金属指示剂的作用原理

铬黑 T (EBT)



一、金属指示剂的显色原理

滴定前加入指示剂



游离态颜色



络合物颜色

滴定开始至终点前



MIn形成背景颜色

MY无色或浅色

终点



络合物颜色



游离态颜色

金属指示剂
必备条件

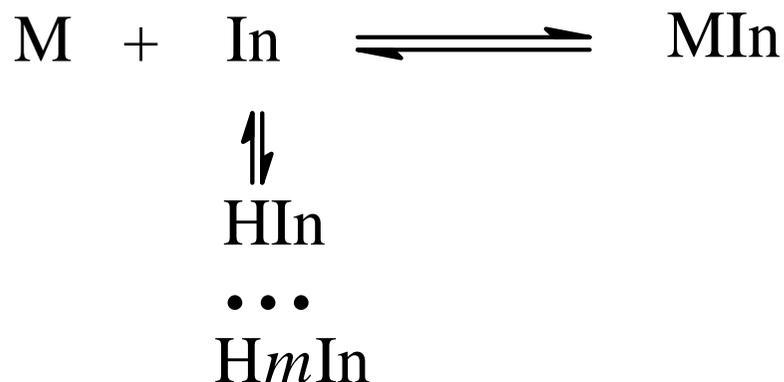
颜色的变化要敏锐

K'_{MIn} 要适当, $K'_{\text{MIn}} < K'_{\text{MY}}$

反应要快, 可逆性要好。

二、金属指示剂变色点的pM (pM_t) 值

如果金属离子没有副反应：



$$K'_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}][\text{In}']} = \frac{K_{\text{MIn}}}{\alpha_{\text{In}(\text{H})}}$$

取对数 $\lg K'_{\text{MIn}} = pM + \lg \frac{[\text{MIn}]}{[\text{In}']} = \lg K_{\text{MIn}} - \lg \alpha_{\text{In}(\text{H})}$

当 $\frac{[\text{MIn}]}{[\text{In}']} = 1$

理论变色点，也即终点

查表可知

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

如果金属离子有副反应：

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M'] [In']} = \frac{K_{MIn}}{\alpha_M \alpha_{In(H)}}$$

取对数 $\lg K'_{MIn} = pM' + \lg \frac{[MIn]}{[In']} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M$

理论变色点，也即终点

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

三、金属指示剂在使用中存在的问题

1) 指示剂的封闭现象 (不能变色)

$K'(MIn) > K'(MY)$ 掩蔽法消除干扰

例如： Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 对 EBT、XO 有封闭作用；

可逆性不好 返滴定法

2) 指示剂的僵化现象 (变色不敏锐)

a、溶解度小 b、 $K'(MIn)$ 略小于 $K'(MY)$

例如：PAN 溶解度小，需加乙醇或加热

3) 指示剂的氧化变质现象

EBT、Ca 指示剂与 NaCl 配成固体混合物使用

四、常用金属指示剂简介

指示剂	pH范围	In	MIn	直接滴定M
铬黑T (EBT)	7-10	蓝	红	Mg^{2+} Zn^{2+}
二甲酚橙 (XO)	< 6	黄	红	Bi^{3+} Pb^{2+} Zn^{2+}
磺基水杨酸(SSA)	2	无	紫红	Fe^{3+}
钙指示剂 (NN)	10-13	蓝	红	Ca^{2+}
PAN(Cu-PAN)	2-12	黄	红	Cu^{2+} (Co^{2+} Ni^{2+})

• 第六节 终点误差和准确滴定的条件

一、终点误差

终点误差

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

接近化学计
量点, $c_{sp} \approx c_{ep}$

$$\therefore \begin{cases} \Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} \\ \Delta pY' = pY'_{ep} - pY'_{sp} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [M']_{ep} = [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'} \\ [Y']_{ep} = [Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'} \end{cases}$$

$$\therefore E_t = \frac{[Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'} - [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'}}{c_{M,sp}} \times 100\%$$

$$\therefore K'_{MY(sp)} \approx K'_{MY(ep)} \quad [MY]_{sp} \approx [MY]_{ep}$$

$$\therefore \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp} \cdot [Y']_{sp}} \approx \frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep} \cdot [Y']_{ep}}$$

$$\frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} = \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}} \quad \Rightarrow \Delta p M' = -\Delta p Y'$$

$$\text{又} \therefore sp: [Y']_{sp} = [M']_{sp}$$

$$\therefore E_t = \frac{[M']_{sp} \cdot (10^{\Delta p M'} - 10^{-\Delta p M'})}{C_{M,sp}} \times 100\%$$

$$\text{又有 } [M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{\frac{[MY]}{K'_{MY}}} = \sqrt{\frac{c_{M,sp}}{K'_{MY}}}$$

$$\Rightarrow E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{c_{M,sp} K'_{MY}}} \times 100\%$$

Ringbom
公式

$$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$$

$$c_{M,sp} = \frac{c_M}{2}$$

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

讨论
:

终点误差取决于 K'_{MY} , $c_{M,sp}$ 和 $\Delta pM'$

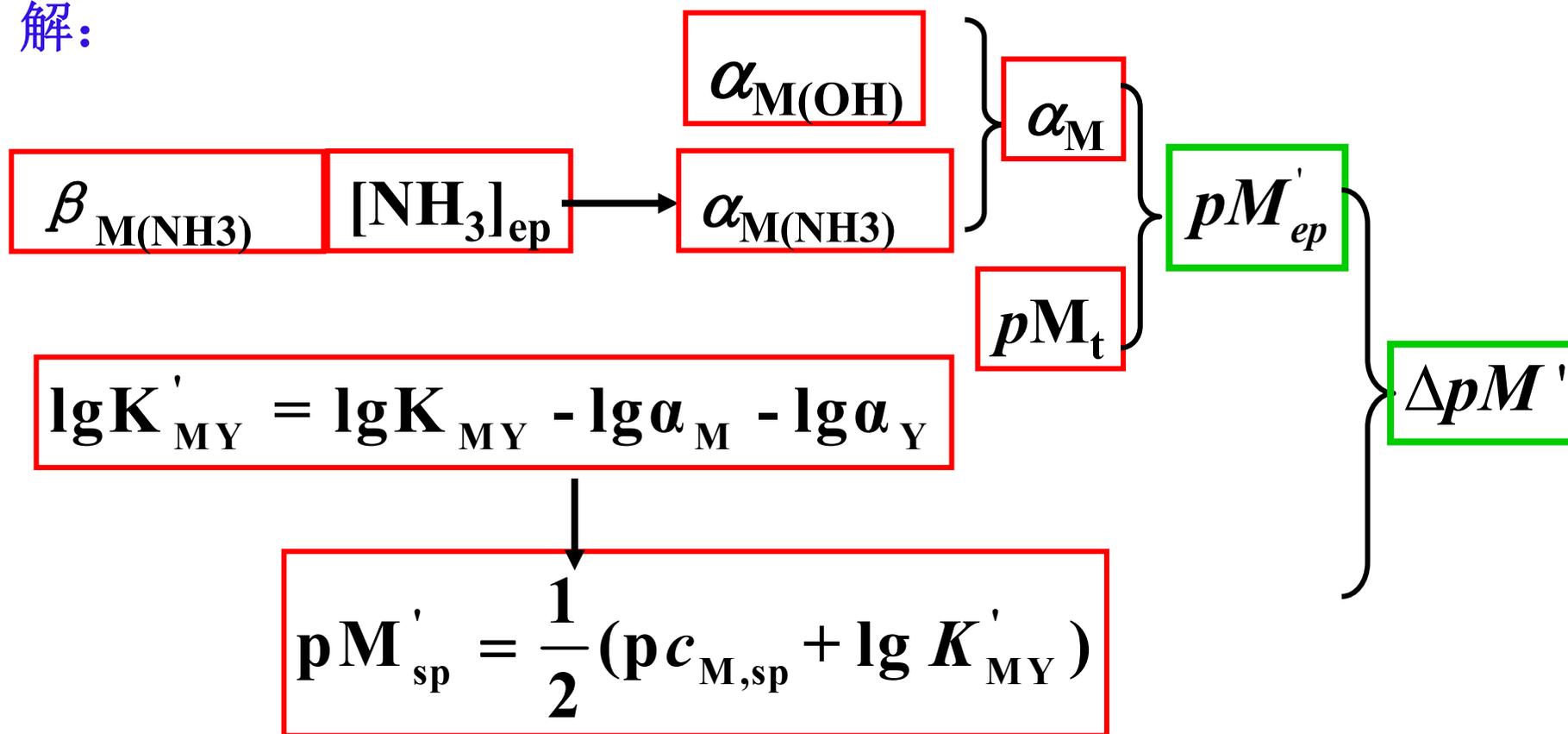
K'_{MY} , $c_{M,sp}$ 越大 **Et** 越小

$\Delta pM'$ 越大 **Et** 越大

例：在pH=10.00的氨性缓冲溶液中，以EBT为指示剂，用0.020mol/L的EDTA滴定0.020mol/L的Zn²⁺，终点时游离氨的浓度为0.20mol/L，计算终点误差。

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

解：



$$A = |10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}|$$

知道 ΔpM ，可直接查表得到 f 值，使用时注意取相应的正负号。

- 二、直接准确滴定金属离子的条件

用络合滴定法测定时所需的条件，取决于允许的误差 (E_t) 和检测终点的准确度 (ΔpM)。

若 $\Delta pM = \pm 0.2$ ，要求 $|E_t| \leq 0.1\%$ ，

则需 $\lg c_{sp} \cdot K'_{MY} \geq 6$

- 三、络合滴定中酸度的选择与控制

$$pH \sim \alpha_Y, \alpha_M \sim K'_{MY} \sim E_t$$

指示剂颜色

- (一) 缓冲溶液和辅助络合剂的作用
- 缓冲溶液：使pH稳定
- 辅助络合剂的作用：在较高pH条件下，防止金属离子水解。
- 例如：pH=10.00时滴定Pb²⁺
- 酸性条件加入酒石酸，再调pH=10.00,再滴定。

(二) 单一金属离子滴定的最高酸度和最低酸度

- 酸度较高时，假若金属离子不发生副反应：

$$pH \sim \alpha_{Y(H)} \sim K'_{MY} \sim \lg c_{M,sp} K'_{MY}$$

$$\lg c_{M,sp} K'_{MY} \geq 6$$

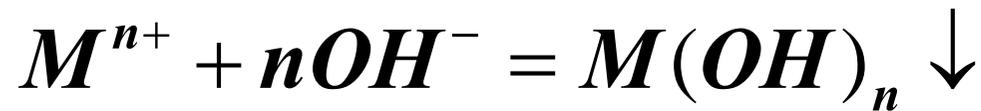
$$\lg c_{M,sp} + \lg K'_{MY} \geq 6$$

$$\lg c_{M,sp} + \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 6$$

$$\lg \alpha_{Y(H)\max} = \lg K_{MY} + \lg c_{M,sp} - 6 \longrightarrow \text{最高酸度}$$

- 酸度较低时，假若EDTA不发生其他副反应：

$$pH \sim [OH^-]$$



$$[OH^-]_{\max} = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{[M^{n+}]}} \longrightarrow \text{最低酸度}$$

注意：最高酸度和最低酸度只是提供了**准确滴定的可能**，但是因为实际操作中存在多种副反应，涉及指示剂、EDTA、金属离子。情况相对复杂。最佳滴定酸度多以实验来确定。

(三) 酸度控制

➤ 适宜酸度范围——最高酸度与最低酸度之间的酸度范围。

缓冲溶液的选择与配制:

1. 合适的缓冲pH范围: $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{a}}$
2. 足够的缓冲能力: 浓度计算
3. 不干扰金属离子的测定。

第七节 提高络合滴定选择性的方法

- 若溶液中含有金属离子M和N，它们都和EDTA形成配合物。
- 现在讨论一个问题：
- 有N离子存在时，能否准确滴定M离子？（分别滴定）

$$[N] \sim \alpha_Y \sim K'_{MY} \sim \lg c_{M,sp} K'_{MY}$$

- 一、分步滴定的可行性判据

为了便于讨论，把H⁺和N的影响都作为对Y的副反应处理，并假设M和N离子不发生副反应。

则体系中的副反应：

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

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

如果M离子能被分步滴定，则达到计量点时Y与M反应完全，[Y]很小，[NY]很少，可以忽略。

$$[N] \approx c_{N,sp} \quad \alpha_{Y(N)} = c_{N,sp} K_{NY}$$

- A. 酸度较高:

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

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

准确滴定的条件: $\lg c_{M,sp} K'_{MY} \geq 6$

- B. 酸度较低:

$$\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}, \alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$$

$$\begin{aligned} \lg K'_{MY} &= \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)} = \lg K_{MY} - \lg(c_{N,sp} K_{NY}) \\ &= \lg K_{MY} - \lg K_{NY} - \lg c_{N,sp} \end{aligned}$$

准确滴定的条件：

$$\begin{aligned}\lg c_{M,sp} K'_{MY} &= \lg c_{M,sp} + \lg K_{MY} - \lg K_{NY} - \lg c_{N,sp} \\ &= \lg \frac{c_{M,sp} K_{MY}}{c_{N,sp} K_{NY}} = \Delta \lg cK \geq 6\end{aligned}$$

if $c_M = c_N$,

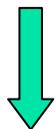
then $\Delta \lg K \geq 6$ or $\frac{K_{MY}}{K_{NY}} \geq 10^6$

二、控制酸度进行混合离子的选择滴定

三、使用掩蔽剂提高络合滴定选择性

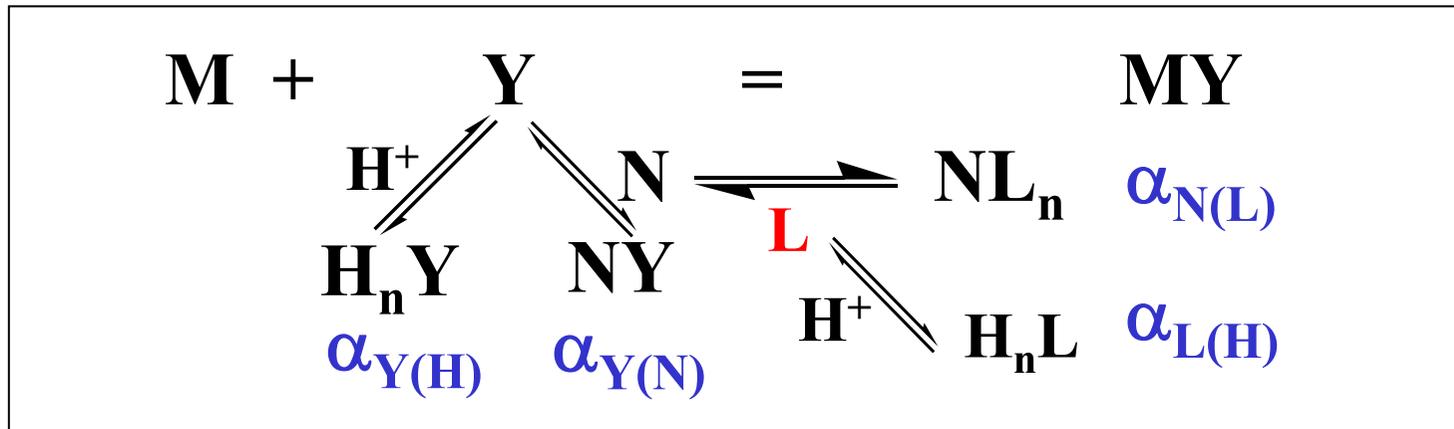
M, N共存, 且 $\Delta \lg cK < 6$

- 络合掩蔽法
 - 沉淀掩蔽法
 - 氧化还原掩蔽法
- } 降低[N] (c_N)
- 采用其他螯合剂作为滴定剂
 - 调节pH
- } 改变K



$\Delta \lg cK > 6$

(一) 络合掩蔽法——加络合掩蔽剂,降低[N]



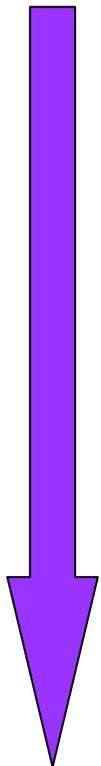
pH

$$[L] = c_L / \alpha_{L(H)}$$

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

$$[N] = c_N / \alpha_N$$

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



络合掩蔽注意事项:

a. 不干扰待测离子:

如pH=10,测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,用 F^- 掩蔽 Al^{3+} ,
则 $\text{CaF}_2 \downarrow$ 、 $\text{MgF}_2 \downarrow$

b. 掩蔽剂与干扰离子络合稳定:

$$\alpha_{\text{N(L)}} = 1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots \quad \beta \text{大、} c_{\text{L}} \text{大}$$

CN^- 掩蔽 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ..., F^- 掩蔽 Al^{3+} ;

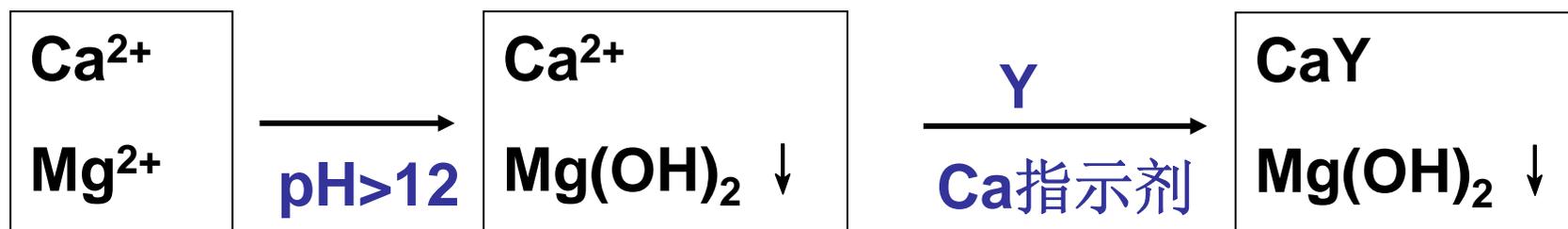
c. 合适pH

F^- , pH>4; CN^- , pH>10

(二) 沉淀掩蔽法—加沉淀剂, 降低[N]

例: Ca^{2+} Mg^{2+} 混合溶液中 Ca^{2+} 的测定

$$\lg K_{\text{CaY}}=10.7, \lg K_{\text{MgY}}=8.7$$



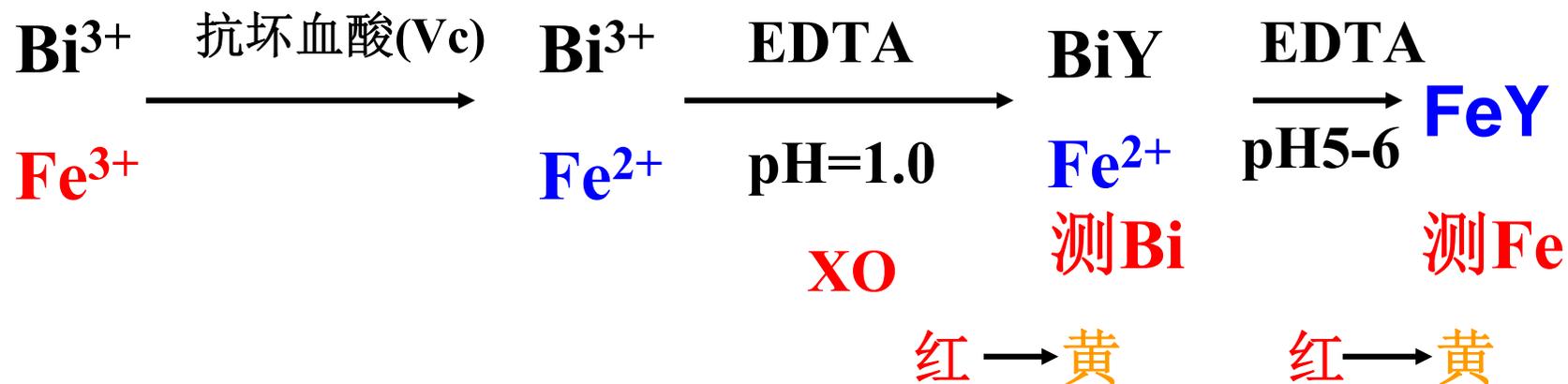
$$pK_{\text{sp}}: \text{Ca}(\text{OH})_2=4.9, \text{Mg}(\text{OH})_2=10.4$$

(三) 氧化还原掩蔽法

$$\lg K_{\text{FeY}^-} = 25.1$$

$$\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$$

$$\lg K_{\text{FeY}^{2-}} = 14.3$$



(四) 采用具有选择性的解蔽剂



四、其它滴定剂滴定

EGTA: 乙二醇二乙醚二胺四乙酸

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\lg K_{M-EDTA}$	8.7	10.69	8.73	7.86
$\lg K_{M-EGTA}$	5.21	10.97	8.50	8.41

第八节 络合滴定的方式和应用

1、直接滴定法:

- $\lg cK' \geq 6$
- 反应速率快
- 有合适指示剂指示终点
- 被测离子不水解

例 水硬度的测定: $\lg K_{\text{CaY}}=10.7$ $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$

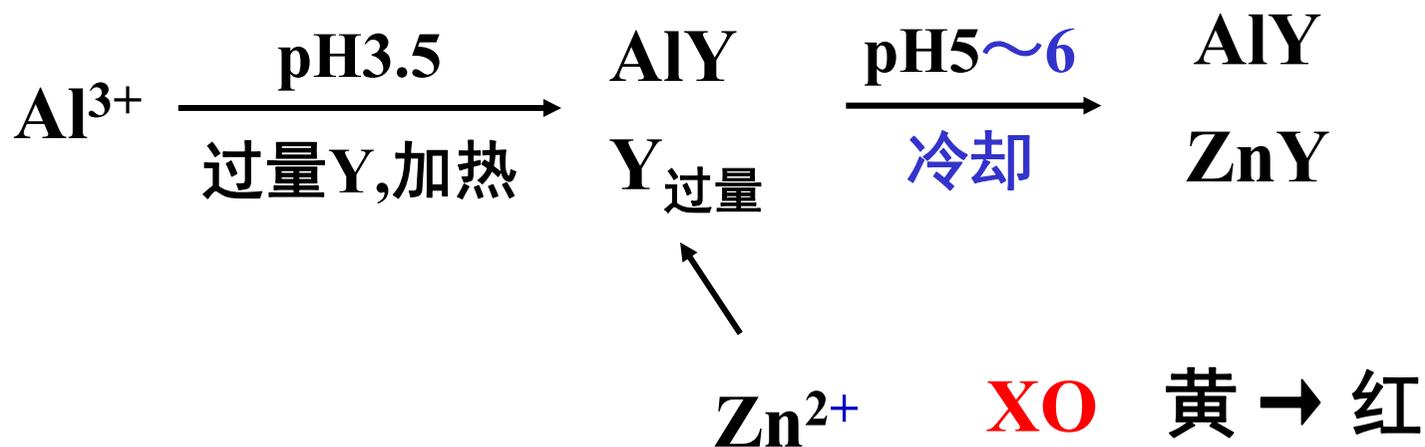
在pH=10的氨性缓冲溶液中, EBT为指示剂, 测
 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量;

pH>12, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, 用钙指示剂, 测 Ca^{2+} 量

2、返滴定法

- 封闭指示剂
被测M与Y络合反应慢
易水解

例 Al^{3+} 的测定

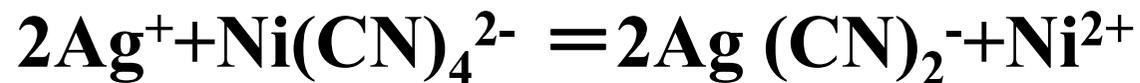


3、 置换滴定法

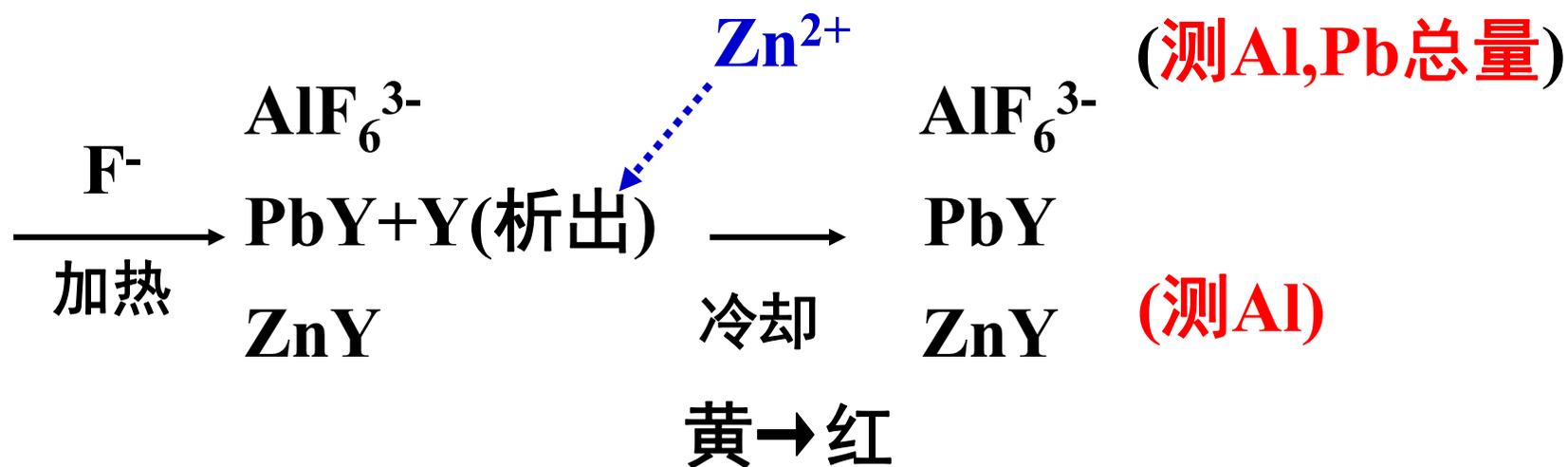
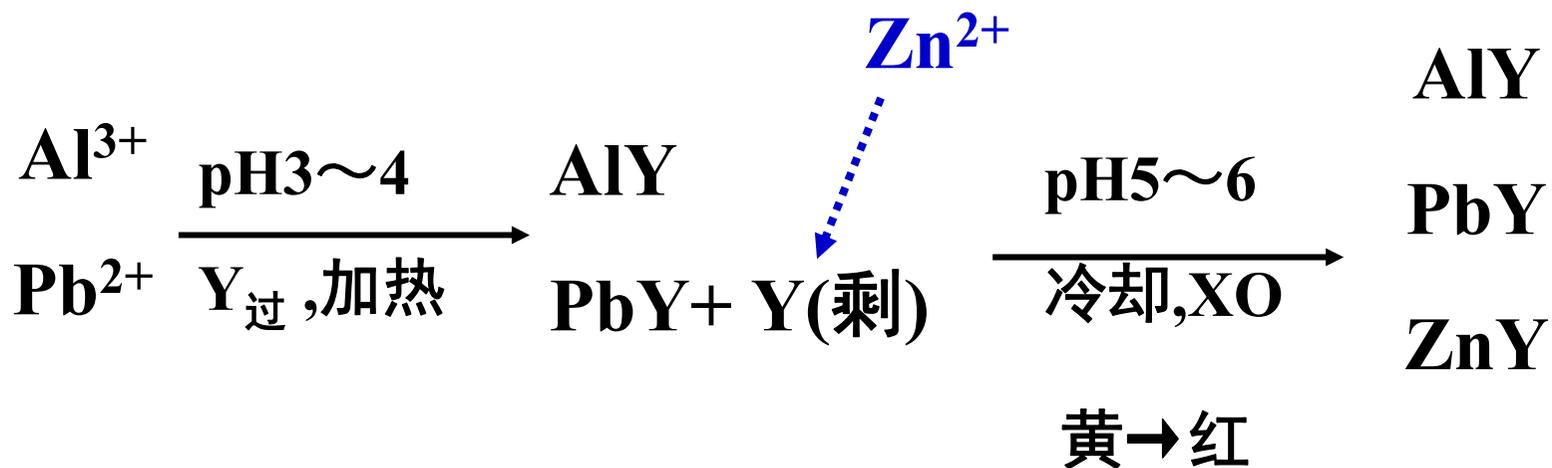
置换金属离子： 被测M与Y的络合物不稳定

例 Ag与EDTA的络合物不稳定 $\lg K_{\text{AgY}}=7.3$
 $\lg K_{\text{NiY}}=18.6$

Y
↓
紫脲酸铵



置换出EDTA



4、间接滴定法

- 测非金属离子: PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}
- 待测M与Y的络合物不稳定: K^+ 、 Na^+

小结

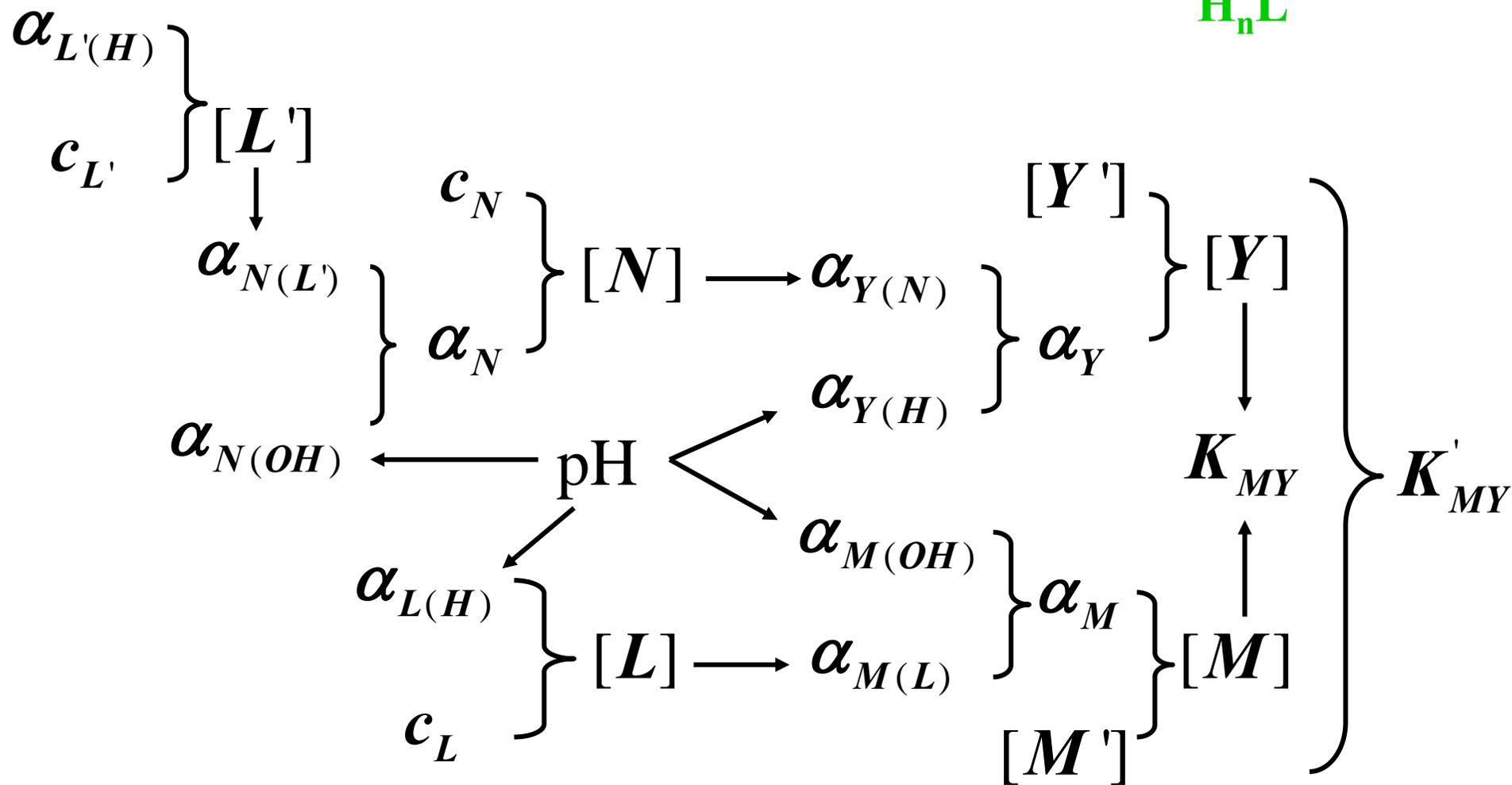
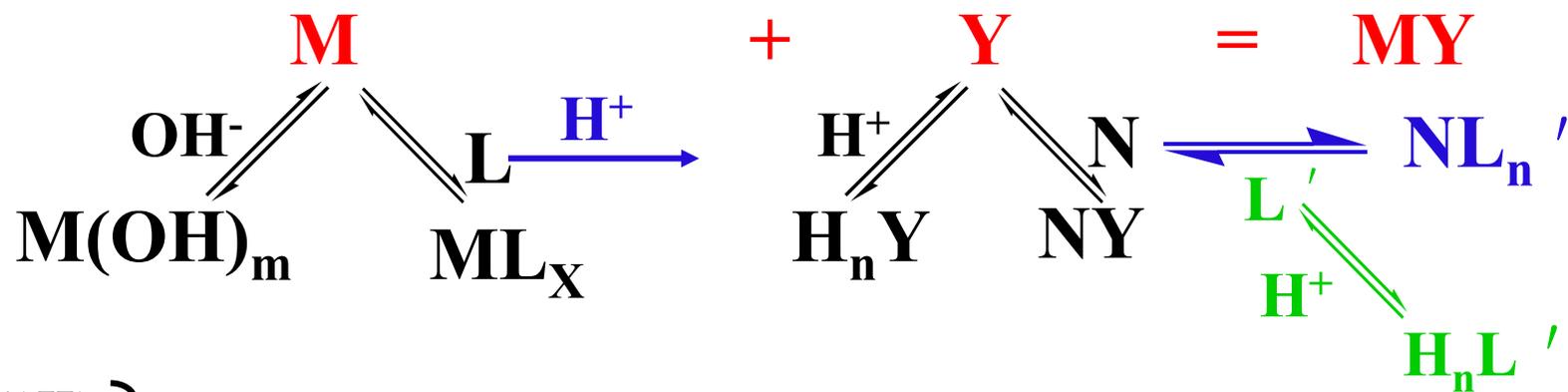
- 1、络合平衡:各级形成常数 K_i 、累积形成常数 β_i ；络合反应的副反应系数 (α_Y 、 α_M) 与条件常数 (K') 的计算。
- 2、络合滴定基本原理：滴定曲线，重点是化学计量点和 $\pm 0.1\%$ 时 pM' 的计算；突跃大小与浓度、 K' 的关系，可以准确滴定的条件 ($\lg cK' \geq 6$)；金属指示剂的作用原理，EBT、XO、SSal、钙指示剂的应用，指示剂的封闭、僵化及变质现象；单一离子滴定时最高酸度与最低酸度的限制。
- 3、络合滴定的方式和应用:直接滴定、返滴定、析出法、置换滴定、间接滴定法应用示例；

总结:

$$[] \quad c \quad ['] \quad \alpha \quad \delta \quad K_n \quad \beta_n \quad K_{MY} \quad K'_{MY} \quad E_t$$

$$c_Y = [Y'] + [MY'] = [Y'] + [MY]$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[Y']}{[Y]} = \alpha_Y \\ \delta_Y = \frac{[Y]}{[Y']} \end{array} \right\} \alpha_Y = \frac{1}{\delta_Y} \quad [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_Y} = [Y'] \delta_Y$$



总结:

$$\alpha \longrightarrow K'_{MY} \xrightarrow{c_{M,sp}} pM'_{sp}$$

pM_t } pM'_{ep} } $\Delta pM'$ } E_t

α_M } K'_{MY}