
第4章 络合(配位)滴定法

- ❖ 一、配位反应及特征
- ❖ 二、氨羧络合剂
- ❖ 三、EDTA络合物的特征
- ❖ 四、EDTA的络合平衡
- ❖ 五、金属指示剂
- ❖ 六、提高络合滴定的选择性
- ❖ 七、络合滴定的方式

★络合滴定法：

——以络合反应为基础的滴定分析方法。

★在水质分析中的应用：

- ① 水中硬度的测定
- ② 铝盐、铁盐混凝剂有效成分的测定
- ③ 水中 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子的测定

一、配位反应及特征

- 金属离子与配位体通过配位共价键形成的化合物——或称为配位化合物

如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

配位键：配位原子提供一对电子与中心离子共用

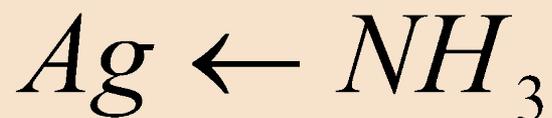


★ 发生络合反应的前提:

①中心离子(金属离子), 一定能提供接受电子的空轨道

②配位体: 提供孤对电子的化合物, 可以是离子或中性分子, 如 NH_3 或 CN^- , 又称络合剂(无机、有机)

1 配位原子: 配位体中直接与中心离子络合的原子



1 配位数: 与中心离子络合的配位原子数目

二、 氨羧络合剂

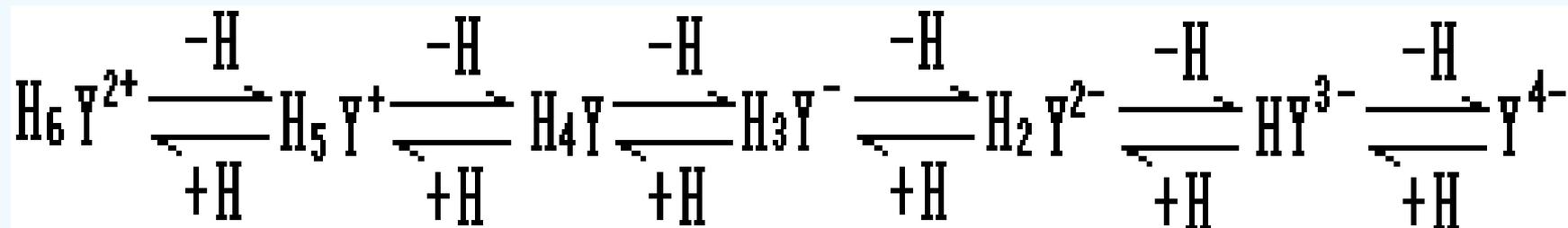
1. 氨羧络合剂：是含有**氨基二乙酸基团**的有机化合物，其分子中含有**氨氮**和**羧氧**两种络合能力很强的配位原子，可以和许多金属离子形成**环状**结构的络合物。

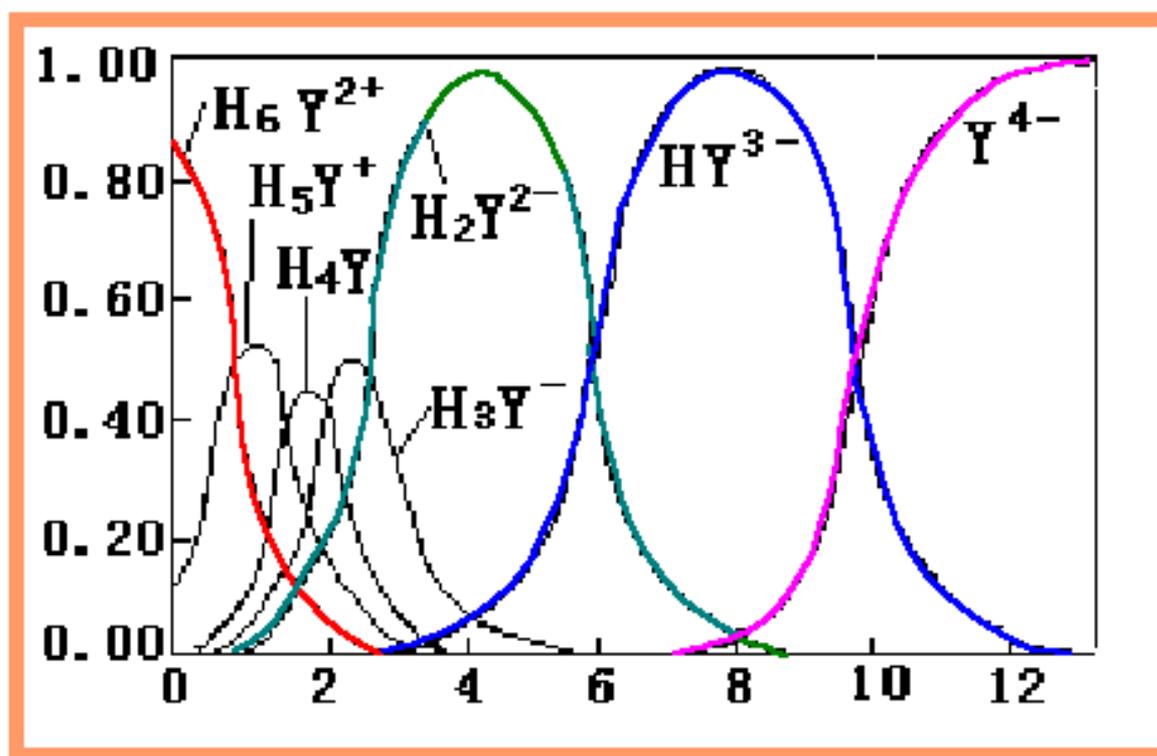
特征：同时存在**氨基**和**羧基**。

最常用：乙二胺四乙酸（EDTA）

(3) EDTA在溶液中的存在形式

在高酸度条件下，EDTA是一个**六元弱酸**，在溶液中存在有**六级解离平衡**：





EDTA各种形体的分布系数与溶液的pH的关系

七种型体存在量的相对多少取决于溶液的pH值，其中

- 1) 在 $pH \geq 12$ 时，以 Y^{4-} 形式存在；
- 2) Y^{4-} 形式是配位的有效形式。

三、EDTA络合物的特征

1. EDTA与金属离子的络合物特点

- (1) EDTA与1-4价金属离子都能形成**易溶性**络合物；
- (2) 形成的配合物为**5个五元环结构的螯合物**，**稳定性高**；
- (3) 与大多数金属离子**1 : 1**配位
- (4) 与**无色金属离子**形成**无色络合物**，有利于指示终点；与**有色金属离子**一般生成**颜色更深**的络合物，应适当控制浓度不易过大，否则指示终点困难。

4. EDTA与金属离子络合物稳定性的影响因素

- (1) 本质因素：金属离子和络合剂的性质
- (2) 络合反应中溶液的温度、pH、共存络合剂和共存金属离子的影响——条件稳定常数

四、EDTA的络合平衡

1. 稳定常数



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



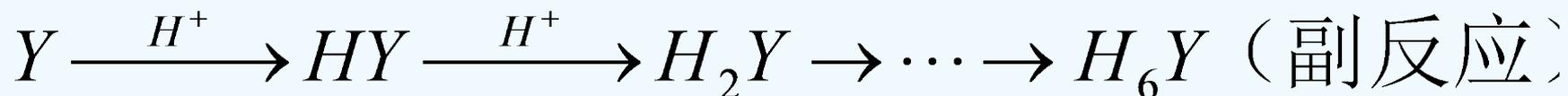
$$K_{\text{不稳}} = \frac{[M][Y]}{[MY]}$$

$$K_{\text{不稳}} = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

$$\lg K_{\text{稳}} = PK_{\text{不稳}}$$

稳定常数用途：用稳定常数大小判断一个络合物的稳定性，络合物越稳定，络合反应越易发生

2. EDTA的酸效应



EDTA的酸效应消耗了参加主反应的络合剂，影响到主反应

(1) 定义: 由于 H^+ 的存在,使络合剂参加主体反应能力降低的现象称为**酸效应**。

(2) **酸效应系数**: pH溶液中, EDTA的各种存在形式的总浓度 $[Y]_{\text{总}}$, 与能参加配位反应的有效存在形式 Y^{4-} 的平衡浓度 $[Y^{4-}]$ 的比值。

定义:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]_{\text{总}}}{[Y^{4-}]}$$

酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ ——用来衡量酸效应大小值。

pH , $\alpha \downarrow, [Y^{4-}]$; 反之pH降低, $\alpha_{Y(H)}$ 酸效应系数越大, 说明 H^+ 对EDTA的络合反应影响越大。

说明:

- 1) 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 随溶液酸度增加而增大, (酸度越大, $\alpha_{Y(H)}$ 越大);
- 2) $\alpha_{Y(H)}$ 的数值越大, 表示酸效应引起的副反应越严重;
- 3) 通常 $\alpha_{Y(H)} > 1$, $[Y]_{\text{总}} > [Y^{4-}]$, 有副反应。
- 4) 当 $\text{pH} > 12$, $\alpha_{Y(H)} = 1$ 时, 表示 $[Y]_{\text{总}} = [Y^{4-}]$, 无酸效应;
总有 $\alpha_{Y(H)} \geq 1$
 $\text{pH} \sim \lg \alpha_{Y(H)}$ 曲线称为酸效应曲线.

3. 条件稳定常数 $K'_{\text{稳}}$ ——描述客观实际的反应程度

由于酸效应的影响，EDTA与金属离子形成配合物的稳定性降低，为了反映不同pH条件下配合物的实际稳定性，因而需要引入**条件稳定常数**。



$$K_{\text{稳}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]\alpha_{Y(H)}}{[M^{n+}][Y]_{\text{总}}}$$

$$K_{\text{稳}} = K'_{\text{稳}} \cdot \alpha_{Y(H)}$$

$$K'_{\text{稳}} = \frac{K_{\text{稳}}}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y]_{\text{总}}}$$

无副反应 $\alpha_{Y(H)} = 1$ **则** $K'_{\text{稳}} = K_{\text{稳}}$

有副反应 $\alpha_{Y(H)} > 1$ **则** $K'_{\text{稳}} < K_{\text{稳}}$

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

★ 条件稳定常数的用途

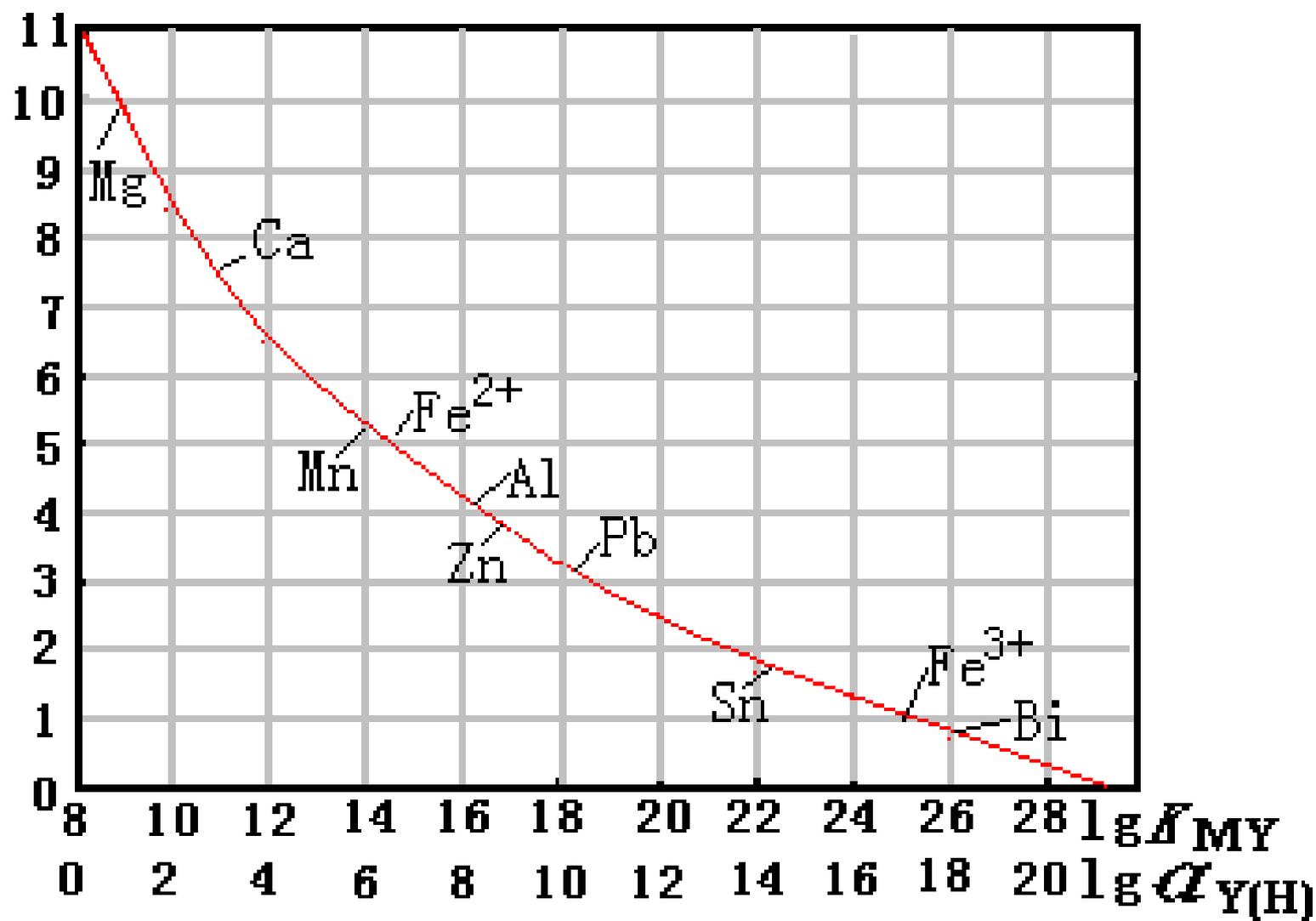
- ① 判断络合物的**稳定性**，越大越稳定
- ② 判断络合滴定反应的**完全程度**，（例4.2）

准确滴定（相对误差 $\leq \pm 0.1\%$ ）的判定条件：

$$\lg (C_{M.SP} K'_{稳}) \geq 6$$

— 当 $C_{SP} = 0.01 \text{ mol/L}$ $\lg K'_{稳} = \lg K_{稳} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$

- ③ 由 $\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{稳} - 8$ 算出各种**金属离子能准确滴定的允许最小pH值**，也可绘制出各种金属离子的**酸效应曲线**（图4.4）（例4.2）



EDTA的酸效应曲线

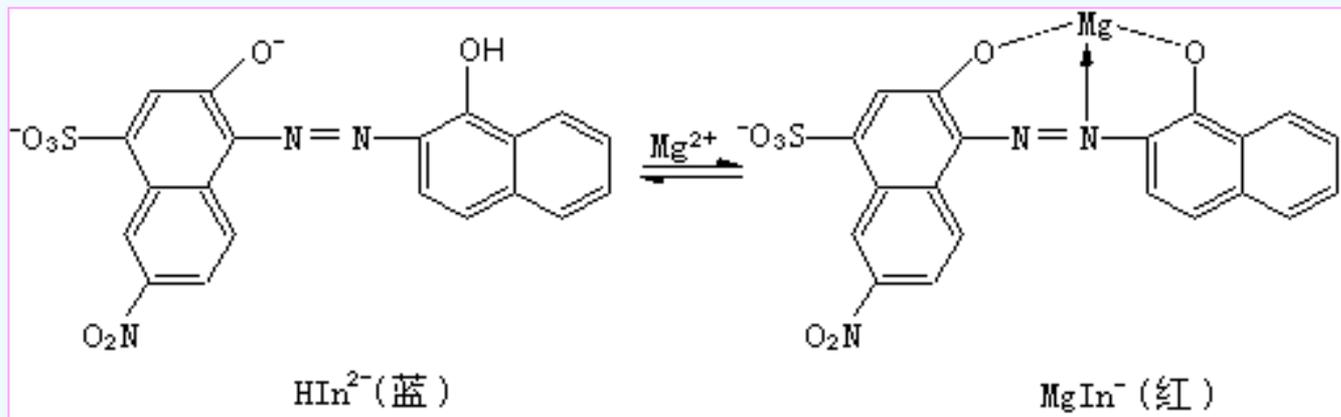
酸效应曲线的应用

- ✎ 确定金属离子单独进行滴定时，所允许的最低 pH_{\min} 值。
- ✎ 从曲线上可以看出，在一定的pH范围内，什么离子可被滴定，什么离子有干扰；
- ✎ 利用控制溶液pH的方法，在同一溶液中进行选择滴定或连续滴定。

五、金属指示剂

金属指示剂：用于指示络合滴定计量点前后金属离子浓度突跃、颜色变化和滴定终点的试剂。是一种**有机染料**，也是一种**配位剂**，它与被滴定金属离子反应，形成与染料本身**颜色不同**的配合物。

例：铬黑T及其镁配合物（图）



(1) 作用原理

金属指示剂是一种有颜色的、具有酸碱性质的有机染料 (In, 甲色), 能与金属离子生成另一种颜色的有色络合物(MIn, 乙色), 且指示剂络合物MIn稳定性小于EDTA络合物MY稳定性 ($K'_{MIn} < K'_{MY}$)。因此达到计量点时, 稍过量的EDTA便完全置换出指示剂络合物MIn中的金属离子, 释放出游离的金属指示剂, 溶液随之由乙色变为甲色.

金属指示剂变色过程:

滴定前加入指示剂, $M + In = MIn$ 溶液呈乙色
甲色 乙色

以EDTA进行滴定, 滴定反应为: $M + Y = MY$

终点, $MIn + Y = MY + In$ 溶液由乙色 \longrightarrow 甲色
乙色 甲色

例:络合滴定法测定镁离子, 滴定前加入铬黑T (EBT)指示剂, 溶液呈紫红色
:

铬黑T(蓝色) + Mg^{2+} = Mg^{2+} —铬黑T(紫红色),

滴定终点时, 滴定剂EDTA夺取 Mg^{2+} —铬黑T中的 Mg^{2+} , 使铬黑T游离出来, 溶液呈蓝色, 反应如下:

Mg^{2+} —铬黑T(紫红色) + Y = 铬黑T(蓝色) + Mg^{2+} —Y

因此滴定时溶液颜色变化为紫红色 蓝色。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/108143032021007006>