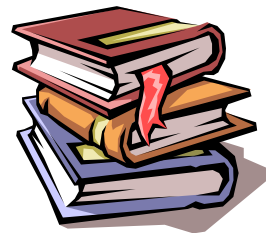


第10章 条件稳定常数和络合滴定



Chapter 10 Conditional stability constant and complexometric titration

教学要求

1. 了解分析化学中 EDTA 及其螯合物的分析特性;
2. 掌握络合平衡的副反应系数和条件稳定常数的计算;
3. 了解金属离子指示剂的作用原理、指示剂的选择原则及常用的金属离子指示剂的使用条件;
4. 熟悉络合滴定曲线、化学计量点和滴定突跃;
5. 了解络合滴定的应用及计算。

课时分配 (8 学时)

1. EDTA: 络合滴定最重要的滴定剂, 条件稳定常数 (3 学时)
逐级稳定常数, 不稳定常数, 累积稳定常数, 副反应系数, 酸效应和酸效应系数, 条件稳定常数
2. 络合滴定原理, 滴定干扰的消除 (3 学时)
金属指示剂, 络合滴定曲线, 突跃, 滴定干扰及消除, 掩蔽和络合掩蔽剂
3. 络合滴定方式 (2 学时)
返滴定, 置换滴定

以络合剂与金属离子间的络合物形成反应为基础的滴定叫**络合滴定**(complexometric titration or complexometry)。沉淀滴定和络合滴定都看作是酸碱滴定, 即广义酸和广义碱之间的滴定。

10.1 EDTA: 络合滴定最重要的滴定剂

EDTA 是乙二胺四乙酸(ethylenediamine tetraacetic acid)的英文缩写, 通常用 H_4Y 代表其化学式。 H_4Y 本身在水中的溶解度不大(295K 时, 每 100g 水中溶解 0.02 g), 作为滴定剂常用其二钠盐 $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (295K 时, 每 100g 水中溶解 11.1 g)。图 10.1 给出了 EDTA 负四价阴离子(Y^{4-})的结构, 它以其 2 个氨基氮原子和 4 个羧基氧原

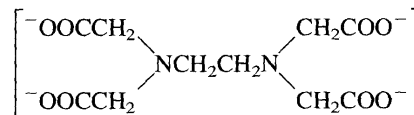


Figure 10.1 The anion of EDTA

子与金属离子配位形成六齿配位的螯合物。EDTA 在络合滴定中得到广泛应用, 是基于与金属离子形成的螯合物具有以下特点:

1. 普遍性 由于结构中存在 6 个可以提供孤对电子的配位原子, EDTA 几乎能与所有金属离子形成稳定的螯合物。
2. 组成确定 大多数金属离子的配合物中, 金属与 EDTA 按 1:1 配位, 计算十分方便。
3. 可溶性 EDTA 与金属离子形成的配合物易溶于水。
4. 稳定性高 EDTA 与大多数金属离子形成的螯合物很稳定(表 10.1)。

Table 10.1 Stability constants for some M^{n+} -EDTA complex ions (293 K)

M^{n+}	$\lg K_f^{\ominus}$	M^{n+}	$\lg K_f^{\ominus}$	M^{n+}	$\lg K_f^{\ominus}$
Na^+	1.66	Ce^{3+}	15.98	Cu^{2+}	18.80
Li^+	2.79	Al^{3+}	16.10	Hg^{2+}	21.80
Ba^{2+}	2.76	Co^{2+}	16.31	Cr^{3+}	23.00
Sr^{2+}	8.63	Cd^{2+}	16.46	Th^{4+}	23.20
Mg^{2+}	8.69	Zn^{2+}	16.50	Fe^{3+}	25.10
Ca^{2+}	10.69	Pb^{2+}	18.04	V^{3+}	25.90
Mn^{2+}	14.04	Y^{3+}	18.09	Bi^{3+}	27.94
Fe^{2+}	14.33	Ni^{2+}	18.67		

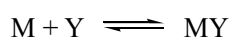
10.2 条件稳定常数

10.2.1 条件稳定常数的概念

EDTA 滴定金属离子的反应为:



为书写方便, 通常略去离子(包括络离子)的电荷:



反应的标准平衡常数(即络合物 MY 的稳定常数)为:

$$K_f^{\ominus}(MY) = \frac{\{c(MY)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(M)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}\{c(Y)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}} \quad (10.2)$$

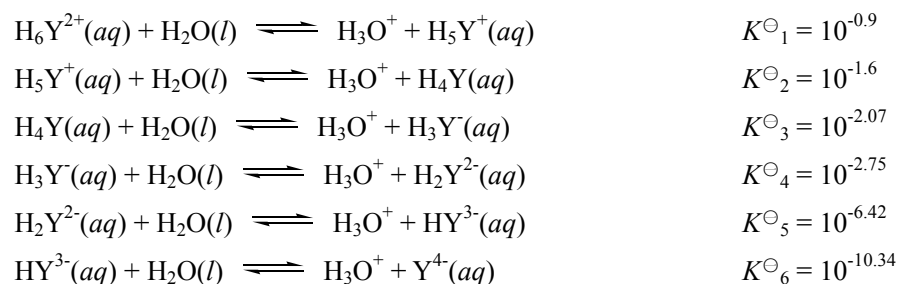
式(10.1)这个路易斯酸碱反应是进行滴定的反应, 式(10.2)的稳定常数是滴定反应的标准平衡常数。由表 10.1 中给出的标准平衡常数数据可以看出, 除 NaY^{3-} 、 LiY^{3-} 和 BaY^{2-} 外, 其余络离子的数值都很大。这一事实意味着, 大多数金属离子的络合物形成反应可以定量完成, 可以用作滴定反应。

问题在于, 滴定并不在标准平衡常数所要求的条件下进行。不同的滴定条件下还可能存在着某些副反应, 副反应的存在使稳定常数不再是标准平衡常数, 将其叫作条件稳定常数 (conditional stability constant)。一个络合物形成反应能否用作滴定反应, 是由条件稳定常数

决定的。溶液酸度是影响滴定的最重要的条件，本章只介绍不同酸度条件下的条件稳定常数。

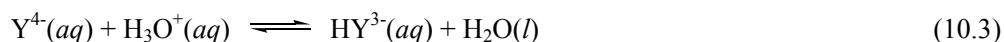
10.2.2 EDTA 的酸效应

1. EDTA 的离解平衡 EDTA(H_4Y)在高酸度溶液中以 H_6Y^{2+} 的形式存在，多出的两个质子分别键合于两个氨基 N 原子上(注意，N 原子上有孤对电子)。六元酸 H_6Y^{2+} 在水溶液中存在六级电离平衡：



上述电离平衡表明，EDTA 在水溶液中总是以 H_6Y^{2+} ， H_5Y^+ ， H_4Y ， H_3Y^- ， H_2Y^{2-} ， HY^{3-} 和 Y^{4-} 等 7 种型体存在。各型体浓度随溶液 pH 值变化而变化，您可以想象， $c(H_6Y^{2+})$ 随 pH 值升高而下降， $c(Y^{4-})$ 随 pH 值升高而上升，其他 5 种形体的浓度随 pH 值升高先升后降。图 8.2 中我们看到过 $H_2C_2O_4$ 类似的变化趋势。

2. EDTA 的酸效应和酸效应系数 Y^{4-} 与 H_3O^+ 离子发生如下反应：



该副反应消耗了部分 Y^{4-} 离子，导致 EDTA 参加主反应(10.1)的能力下降，这一现象叫作 EDTA 的酸效应。酸效应的大小用酸效应系数 $a(\text{EDTA})$ 衡量：

$$a(\text{EDTA}) = \frac{c(\text{EDTA})}{c(Y^{4-})}$$

式中 $c(\text{EDTA})$ 是平衡系统中未参与配位的 EDTA 各型体浓度之和， $c(Y^{4-})$ 是 Y^{4-} 离子的平衡浓度。酸效应系数只与溶液的酸度有关，溶液的酸度越高($c(Y^{4-})$ 值越小)，酸效应系数越大。表 10.2 给出不同 pH 溶液中的 $\lg a(\text{EDTA})$ 。

Table 10.2 $\lg a(\text{EDTA})$ values as a function of pH

pH	$\lg a(\text{EDTA})$	pH	$\lg a(\text{EDTA})$
0.0	23.64	7.0	3.32
1.0	18.01	8.0	2.26
2.0	13.51	9.0	1.29
3.0	10.60	10.0	0.45
4.0	8.44	11.0	0.07
5.0	6.60	12.0	0.00
6.0	4.65		

10.2.3 与酸效应有关的条件稳定常数

由表 10.2 可知, $\text{pH} \geq 12.0$ 时, $a(\text{EDTA}) = 1$, 即

$$c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{EDTA})/1 = c(\text{EDTA})$$

或者说, 平衡系统中存在的 EDTA 几乎全部以 Y^{4-} 这种型体存在。

当 pH 值低于 12.0 时, 表 10.1 中的稳定常数数据已不再反映实际平衡状态, 显然需要寻求特定 pH 条件下的平衡常数了。这种在特定 pH 条件下的平衡常数就是一种条件平衡常数, 符号为 $K(\text{MY}')$ 。“'”加在 Y 的右上角, 表示相关的副反应是 Y 发生的副反应(见反应 10.3), 而不是金属离子 M 发生的副反应。

$K(\text{MY}')$ 与 $K^{\ominus}_f(\text{MY})$ 的关系为:

$$K(\text{MY}') = K^{\ominus}_f(\text{MY}) \times \frac{1}{a(\text{EDTA})} \quad (10.4)$$

或
$$\lg K(\text{MY}') = \lg K^{\ominus}_f(\text{MY}) - \lg a(\text{EDTA}) \quad (10.5)$$

【例题 10.1】 由 BiY 的标准稳定常数计算 $\text{pH}=0.0$ 时的条件稳定常数 $\lg K(\text{BiY}')$ 。

解答: 由表 10.1 和表 10.2 查得:

$$\lg K^{\ominus}_f(\text{BiY}) = 27.94, \quad \lg a(\text{EDTA}) = 23.64$$

代入式(10.5)得: $\lg K(\text{BiY}') = 27.94 - 23.64 = 4.30$

4. EDTA 的酸效应曲线 上例的计算表明, 酸度升高至一定程度时, 表 10.1 中稳定性最大的络合物 BiY 也变得如此不稳定, 以致不再能用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 。为了适于滴定, 只能让 $K(\text{MY}')$ 等于或者高于某一最小值。

反应能否用于滴定不但与条件平衡常数有关, 而且与被滴定金属离子的浓度有关。通常将式(10.6)作为 EDTA 准确滴定单一金属离子的判别式:

$$\lg [\{ c(\text{M})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \} \cdot K(\text{MY}')] \geq 6.0 \quad (10.6)$$

式中的 $c(\text{M})$ 代表被滴定金属离子的浓度。如果 $c(\text{M}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 上述判别式可写为:

$$\lg K(\text{MY}') \geq 8.0 \quad (10.7)$$

该式的含义是, 滴定浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的金属离子时, 条件稳定常数的最小值为 8.0。

尽管 $K(\text{MY}')$ 的最小值对所有金属离子的滴定都相同, 但与之对应的 pH 值却各不相同。由式(10.5)和式(10.7)可计算相应的 $\lg a(\text{EDTA})$, 进而由表 10.2 查得能用于进行滴定的最低 pH 值。

【例题 10.2】 试计算 EDTA 络合滴定法滴定 Zn^{2+} 离子的最低 pH 值。

解答: (1) 将表 10.1 中查得的 $\lg K^{\ominus}_f(\text{MY})$ 值和条件式(10.7)限定的 $\lg K(\text{MY}')$ 值代入式(10.5)得:

$$8.0 = 16.5 - \lg a(\text{EDTA})$$

$$\lg a(\text{EDTA}) = 16.5 - 8.0 = 8.5$$

(2) 由表 10.2 查得对应的 pH 值约为 4.0。这意味着, pH 值低于 4.0 时, 不能用 EDTA 准确滴定 Zn^{2+} 离子。

以最低 pH 值对 $\lg K^{\ominus}_f(\text{MY})$ 或对 $\lg a(\text{EDTA})$ 作图, 得到的曲线叫 酸效应曲线 或 林邦曲线

(图 10.2)。由曲线可方便地查得各种金属离子能以 EDTA 滴定法进行测定的最低 pH。不难发现, 最低 pH 值升高的顺序与表 10.1 中络合物稳定性降低的顺序相一致。

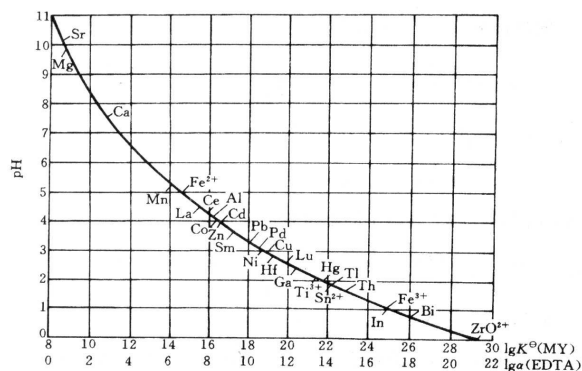


Figure 10.2 The acid-effect curve for the titration of $M^{n+}(aq)$ with EDTA.

10.3 络合滴定原理

10.3.1 滴定曲线

这里介绍一种最简单的络合滴定曲线, 目的是让您将络合滴定与第 8 章介绍过的酸碱滴定联系在一起。以 EDTA 滴定 Ca^{2+} 离子的滴定曲线(图 10.3)为例, 横坐标为滴定剂 EDTA 的加入量(滴定百分数), 纵坐标为 Ca^{2+} 离子浓度的负对数(pCa)。5 条曲线分别是用不同 pH 值的条件稳定常数的计算结果绘制的。其特征说明如下:

1. 在不同 pH 条件下得到不同的曲线, 反映了 EDTA 酸效应对 pM 的影响。在化学计量点之前的 $c(Ca^{2+})$ 与酸效应无关, 因而多条曲线重合在一起; 化学计量点和化学计量点之后的计算均以条件稳定常数为依据, 不同的曲线源于不同的 $K(CaY')$ 。

2. 滴定的突跃范围(包括突跃范围的大小和突跃范围所在 pM 区间)随 pH 不同而变化: 突跃范围随 pH 升高而扩大, 而且向 pM 值增大的区间移动。

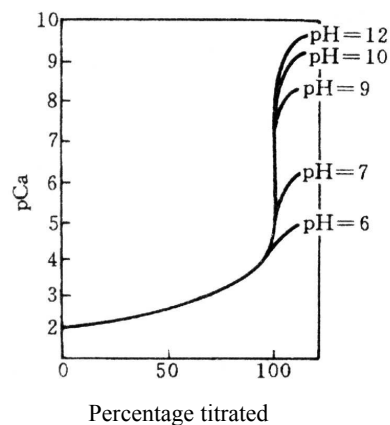


Figure 10.3 Titration curves for the titration of Ca^{2+} with EDTA at different pH.

10.3.2 金属指示剂

1. 作用原理和选择指示剂的条件

金属指示剂(metal indicator)是能与金属离子形成有色络合物的一类有机配位试剂, 其作用原理可通过铬黑 T 指示剂在滴定终点发生的颜色变化作说明。铬黑 T(简称 EBT)的结构式以及它与金属离子的配位方式见图(10.4)。

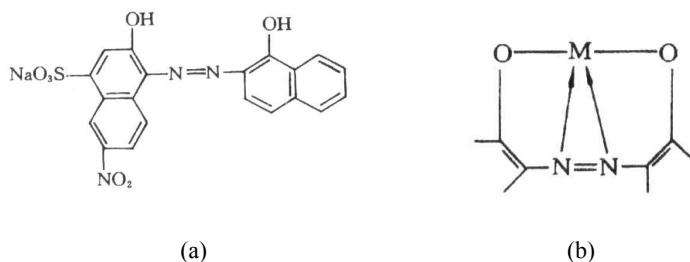
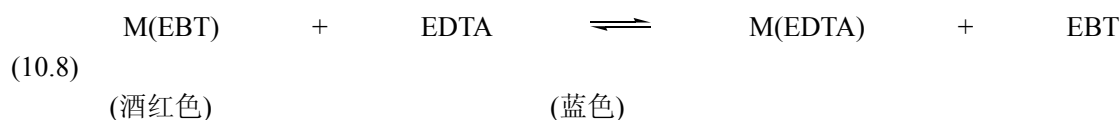
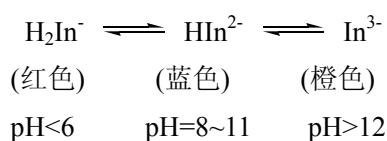


Figure 10.4 EBT(a) and its metal complex(b).

EBT 本身在 pH=8~11 的溶液中显蓝色, 而与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子形成的络合物呈酒红色。在指示剂存在的条件下, 金属离子溶液在开始滴定之前显示络合物的酒红色, 滴定过程中该颜色一直保持到 EDTA 的加入量接近化学计量点的理论量。这种情况下, 未与指示剂配位的游离金属离子几乎全部形成了 EDTA 络合物, 继续加入 EDTA 将夺走铬黑 T 配合物中的金属离子而将铬黑 T 游离出来, 溶液由红色变为蓝色, 指示滴定终点到达。



金属指示剂不仅具有配位功能, 而且常是多元弱酸或弱碱。像酸碱指示剂一样, 随溶液 pH 的变化而显示不同的颜色。铬黑 T 是个三元弱酸, 第二、第三级电离平衡和相应型体的颜色为:



显然, 铬黑 T 在 pH<6 和 pH>12 的溶液中不能用作上述滴定的指示剂, 因为在这样的 pH 区间内, 指示剂本身的颜色与指示剂配合物的颜色没有显著差别。由上述讨论不难看出合适的指示剂应当具备的基本条件:

- 1) 配合物 MIn 的条件稳定常数必须小于 M(EDTA) 的条件稳定常数, 否则, 如式(10.8)那样的竞争反应将不可能向右进行。
- 2) 显色配合物(MIn)与指示剂(In)本身的颜色应显著不同。
- 3) 指示剂必须在滴定突跃范围内变色, 突跃范围太小时, 将严重限制选择指示剂的余地。

金属指示剂大多是具有双键的化合物, 易受日光、空气、氧化剂的作用而分解。为了避免指示剂变质, 往往将指示剂与中性盐配成固体混合物使用。有时可在配制的指示剂溶液中加入盐酸羟胺或抗坏血酸, 以防止指示剂氧化。配好的指示剂一般不宜久置。

10.4 滴定干扰的消除

EDTA 能与多种金属离子形成配合物, 溶液中存在的两种或多种金属离子时, 其他离子可能对待测离子的测定造成干扰, 从而影响测定。在许多情况下, 这种干扰可通过下列方法消除。

1. 选择合适的酸度以分别滴定 假定溶液中存在 M_1 和 M_2 两种金属离子, 同时假定 $c(\text{M}_1) = c(\text{M}_2)$, $K(\text{M}_1\text{Y}') > K(\text{M}_2\text{Y}')$ 。加入 EDTA 时, M_1 将先于 M_2 被滴定。如果 $K(\text{M}_1\text{Y}')$ 与 $K(\text{M}_2\text{Y}')$ 的值相差足够大, 在 M_1 的滴定定量完成之后, EDTA 才与 M_2 反应, 即 M_1 和 M_2 可以分别进行滴定。 $\Delta \lg K(\text{MY}')$ 越大, 进行分别滴定的可能性就越大。

2. 掩蔽干扰离子以分别滴定 若被测离子与干扰离子的 $\Delta \lg K(\text{MY}')$ 值太小, 或者干扰离子比待测离子与 EDTA 形成更稳定的配合物, 选择酸度以分别滴定的方法不再适用。在这种情况下, 需要利用掩蔽剂来降低干扰离子的浓度以消除干扰。几种常用的掩蔽方法是:

1) 络合掩蔽法 掩蔽剂使用某种络合剂,它与干扰离子形成的络合物比 EDTA 与干扰离子形成的络合物更稳定,但却不与被测离子形成稳定配合物。例如,用 EDTA 滴定水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以测定水的硬度时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子存在对测定有干扰。若加入三乙醇胺使之与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 生成更稳定的配合物,则 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子为三乙醇胺掩蔽而不再干扰测定。又如,在 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 两种离子共存的系统中加入 NH_4F ,使 Al^{3+} 生成更稳定的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 络离子而被掩蔽,因而在 $\text{pH}=5\sim 6$ 的条件下可以用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 离子。

2) 沉淀掩蔽法 掩蔽剂使用只与干扰离子形成沉淀的化学试剂,即选择性沉淀剂。例如,在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子共存的系统中加入 NaOH 使 $\text{pH}>12$,待 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀后,再加入钙指示剂用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 离子。

3) 氧化还原掩蔽法 此法通过氧化还原反应变更干扰离子的氧化态以消除其干扰。例如,用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等离子时,溶液中存在的 Fe^{3+} 离子对测定有干扰。加入抗坏血酸或羟胺可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。由于 Fe^{2+} -EDTA 络合物的稳定性比 Fe^{3+} -EDTA 小得多(见表 10.1),从而使干扰被消除。

3. 干扰离子的预先分离 用前两类方法均不能满意地消除干扰时,需要将干扰离子预先分离。例如,钴、镍离子的混合物中测定 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子时,事先需要通过离子交换法进行分离。又如,磷矿物中通常含大量氟组分, F^- 离子的存在严重干扰某些离子(如 Al^{3+} 和 Ca^{2+} ,前者与 F^- 离子形成稳定的配合物,后者则生成 CaF_2 沉淀)的测定。为消除 F^- 离子造成的干扰,通常在酸化和加热条件下使 F^- 以 HF 形式挥发而离开系统。

4. 其它方法 例如选用其他滴定剂。

10.5 络合滴定方式

采用不同滴定方式是扩大络合滴定应用范围的一条重要途径。第 8 章提到的 4 种滴定方式在络合滴定中均适用。

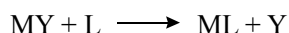
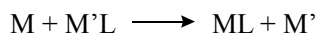
1. 直接滴定(direct titration) 用滴定剂直接滴定待测离子的方式叫直接滴定。直接滴定迅速方便、引入的误差小,但不是任何场合都能采用。例如,待测离子不与滴定剂形成络合物(如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}),或者不形成稳定的络合物(如 Na^+);待测离子虽能与滴定剂形成具有一定稳定性的络合物,但难以找到合适的指示剂(如 EDTA 滴定 Ba^{2+});待测离子与滴定剂反应速率太慢(如 EDTA 与 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 的反应)。

2. 间接滴定(indirect titration) 待测离子不形成络合物或不形成稳定络合物的情况下,可考虑采用间接滴定法。例如, PO_4^{3-} 与 EDTA 不形成络合物,如果先加入准确量的过量 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 使之生成 BiPO_4 沉淀,再用 EDTA 滴定过量的 Bi^{3+} 离子,不难计算出 PO_4^{3-} 的含量。又如, Na^+ 的 EDTA 络合物不稳定(见表 10.1),如果加入醋酸铀酰锌使之生成具有确定化学组成的 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,则可将沉淀分离,洗净,溶解后用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 离子。

3. 返滴定(back titration) 直接滴定法面临的后两种困难可通过返滴定方式解决。即先加入准确量的过量滴定剂,使待测离子与滴定剂反应完全后,再用金属离子的标准溶液返滴过量的滴定剂。例如用 EDTA 测定 Al^{3+} 离子。由于 Al^{3+} 离子形成一系列羟基络合物,这种络合物与 EDTA 的反应太缓慢,因而无法进行直接滴定。如果先加入准确量的过量 EDTA,并

在加热条件下使之反应完全,则可用 Cu^{2+} 或者 Zn^{2+} 标准溶液返滴过量的 EDTA。又如用 EDTA 滴定 Ba^{2+} 时选不到合适的指示剂, 如果加入准确量的过量 EDTA, 再用 Mg^{2+} 离子标准溶液滴定剩余的 EDTA, 就可采用滴定 Mg^{2+} 的指示剂铬黑 T。

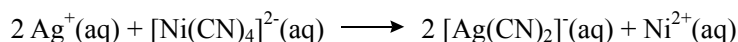
4. 置换滴定(substitution titration) 相关的置换反应分两类:



式中略去了物种可能携带的电荷。前一个反应是待测金属离子(M)置换络合物中金属离子(M')的反应, M'是实际被滴定的离子。后一个反应是另一个配位体(L)置换 EDTA 络合物中 EDTA 的反应, 实际被滴定的是 EDTA。对置换出来的金属离子或 EDTA 进行滴定, 进而计算待测离子含量的方法叫置换滴定法。

置换滴定法不但可以扩大络合滴定的适用范围, 而且是提高滴定选择性的一种有效途径。除此之外, 还可利用置换滴定原理改善指示剂指示滴定终点的敏锐性。下边分别举几个例子作说明。

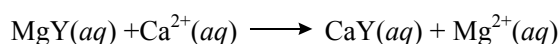
Ag^+ 的 EDTA 络合物不稳定, 不能用 EDTA 直接滴定。如果将待测的 Ag^+ 离子溶液注到 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 溶液中, 则可置换出后者中的 Ni^{2+} 离子:



在 pH 值为 10 的氨缓冲溶液中以紫脲酸胺作指示剂, 用 EDTA 滴定置换出的 Ni^{2+} , 即可求得 Ag^+ 的含量。

测定合金中的 Sn 时, 可先加入过量滴定剂使 Sn^{4+} 和干扰离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 等一起生成 EDTA 络合物, 然后用 Zn^{2+} 的标准溶液滴定以除去过量的 EDTA, 这样一种操作相当于前述的返滴定。接下来加入 NH_4F 将 SnY 中的 EDTA 释放出来, 再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定释放出来的 EDTA, 即可求得 Sn^{4+} 的含量。上述干扰离子均不形成稳定的氟络合物, 从而大大提高了滴定 Sn^{4+} 的选择性。

用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 离子时, 铬黑 T 在滴定终点显色不灵敏。如果在溶液中加入少量 MgY , 则发生下述置换反应:



置换出来的 Mg^{2+} 离子与铬黑 T 形成酒红色络合物 $\text{Mg}(\text{EBT})$ 。滴定过程中加入的 EDTA 先与 Ca^{2+} 起反应, 达到滴定终点时夺取 $\text{Mg}(\text{EBT})$ 中的 Mg^{2+} , 显示出游离铬黑 T 的蓝色。由于滴定前加入的 MgY 和最后生成的 MgY 等量, 因而 MgY 的加入不影响滴定结果。

end

