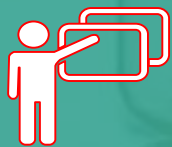


基础化学

日照职业技术学院基础化学课程组

05 配位平衡与配位滴定法

配位滴定法



C 目录 Contents

Part 1

EDTA的性质及其配合物

Part 2

副反应及条件稳定常数

Part 3

配位滴定的基本原理

Part 4

金属指示剂

Part 5

配位滴定方式及应用





学习目标



1.理解配位滴定曲线、酸效应曲线意义，掌握配位滴定中酸度控制的原理

2.掌握EDTA滴定法原理和配位滴定方式的选择，并了解金属指示剂原理、选择等

3.能计算金属离子滴定的适宜pH范围

4.能利用EDTA标准溶液测定金属离子



配位滴定法

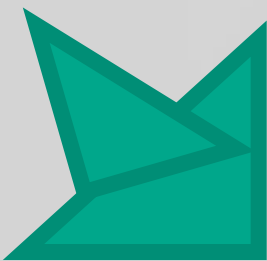


配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法。

配位滴定对化学反应的要求是：

- 反应要完全，形成的配合物要稳定。
- 在一定的条件下，配位数必须固定。
- 反应速率要快。
- 要有适当的方法确定反应终点。

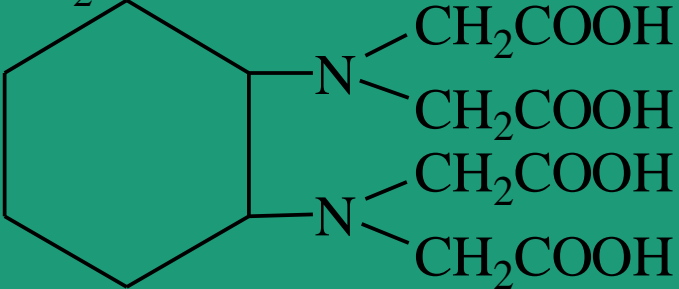
由于许多无机配位剂与金属离子形成的配合物稳定性不高，反应过程比较复杂，或找不到适当的指示剂，所以一般不能用于配位滴定。



配位滴定法

有机配位剂，特别是氨羧配位剂，稳定常数大，稳定性高。
在氨羧配位剂中，乙二胺四乙酸（简称EDTA）最常用。



名称	结构式	缩写
乙二胺四乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \qquad \qquad \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \qquad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	EDTA
1,2-二氨基环己烷四乙酸		DCTA
乙二醇二乙醚二胺四乙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \end{array}$	EGTA
乙二胺四丙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \end{array}$	EDTP



Part 1

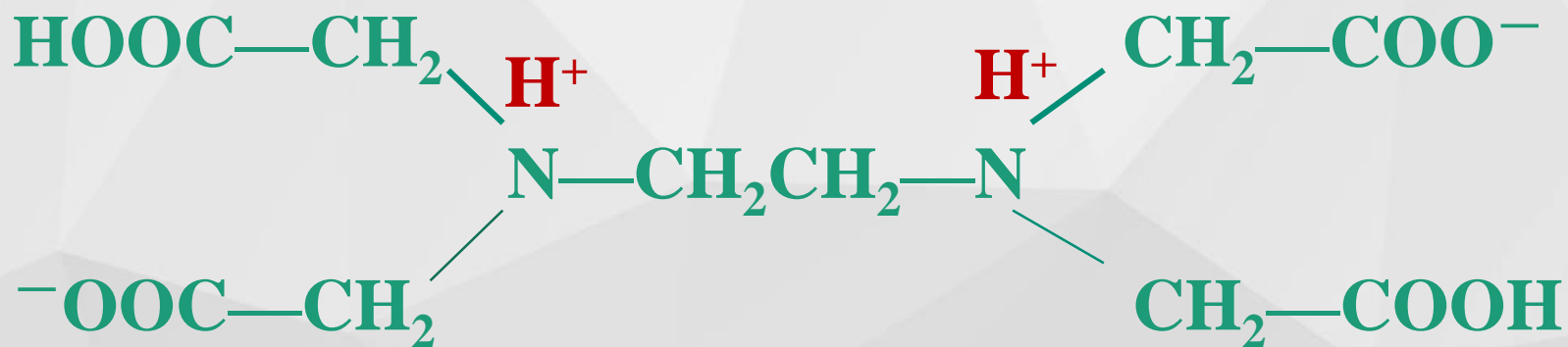
EDTA的性质及其配合物





EDTA的性质

EDTA 乙二胺四乙酸(H_4Y)



二钠盐

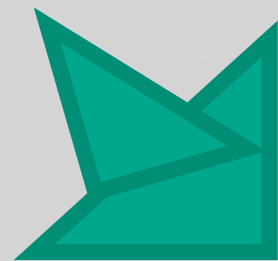
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

EDTA性质

酸性

配位性质

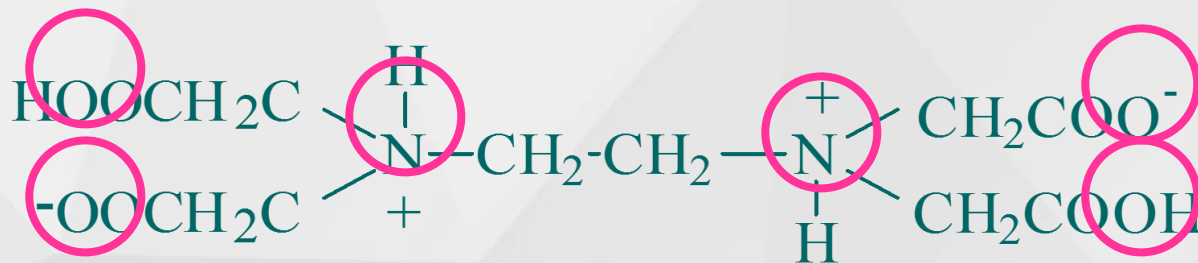
溶解度





EDTA的配位性

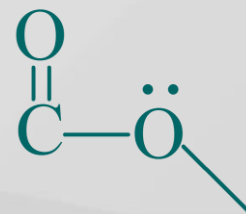
EDTA 有 6 个配位基



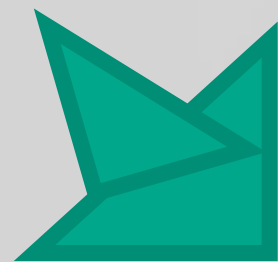
2个氨基配位原子



4个羧氧配位原子

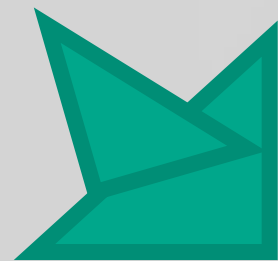
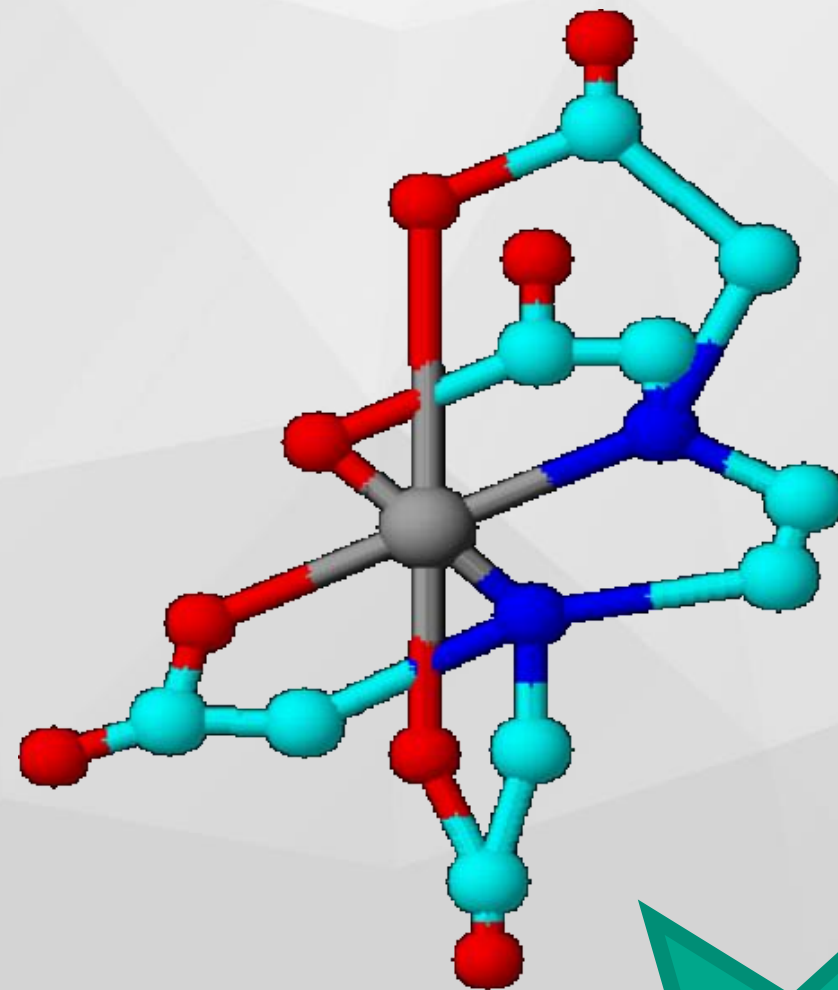
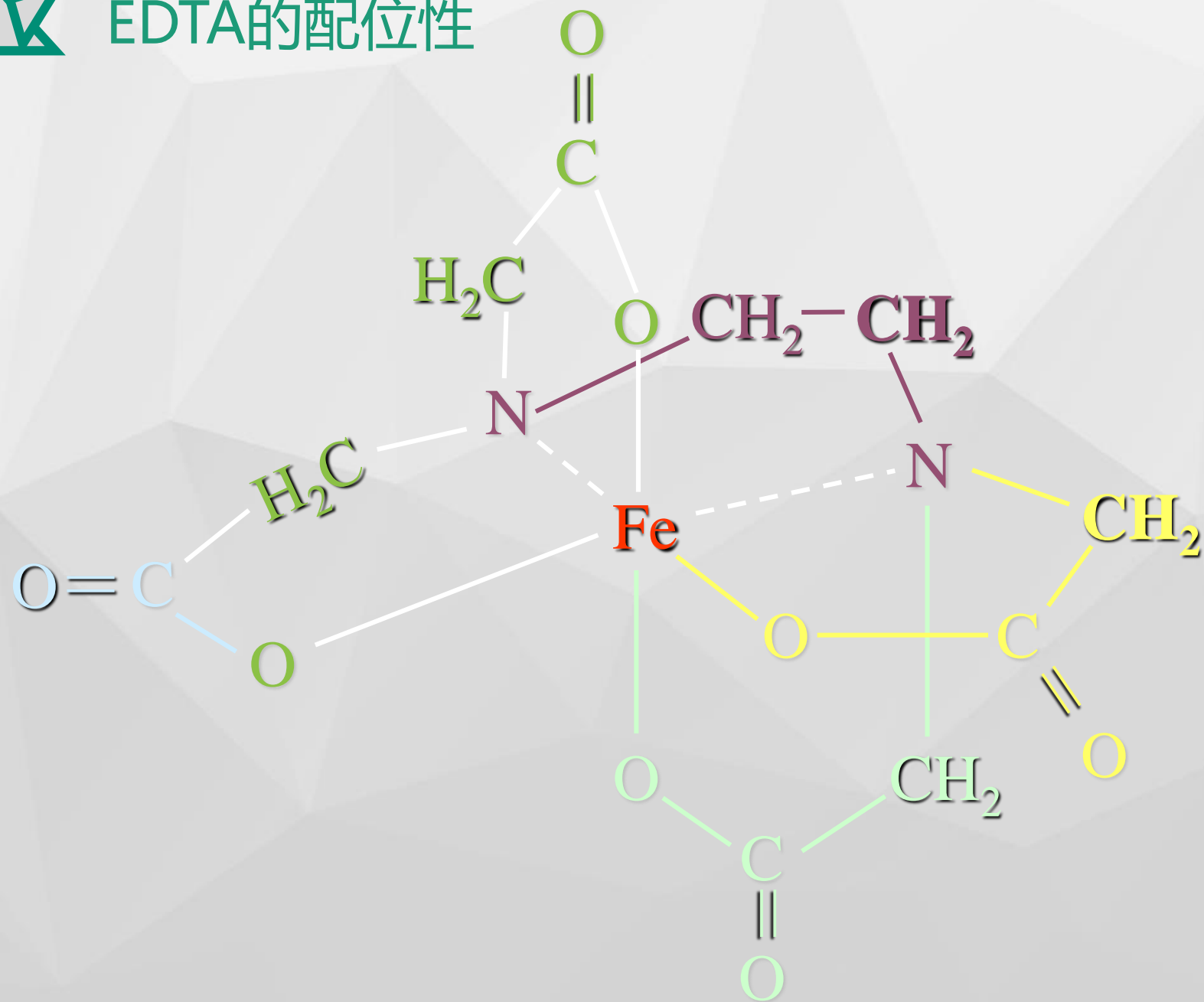


EDTA与金属离子配位时形成多个五元环





EDTA的配位性





EDTA的溶解度



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



市售EDTA通常使用的是其二钠盐



EDTA配合物的特点



(1) 配位性能广泛，EDTA几乎能与所有的金属离子形成配合物

(2) 配位比简单，一般为 1 : 1



通式简化为



为简化，省去电荷

(3) 配位反应速度快，水溶性好

(4) 有多个五元环，结构稳定；绝大多数金属离子的 $\lg K > 15$ 。

(5) EDTA与无色的金属离子形成无色的配合物，与有色的金属离子形成颜色更深的配合物



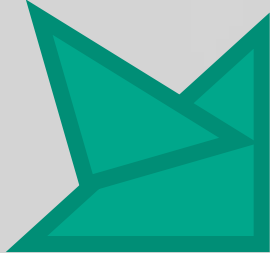
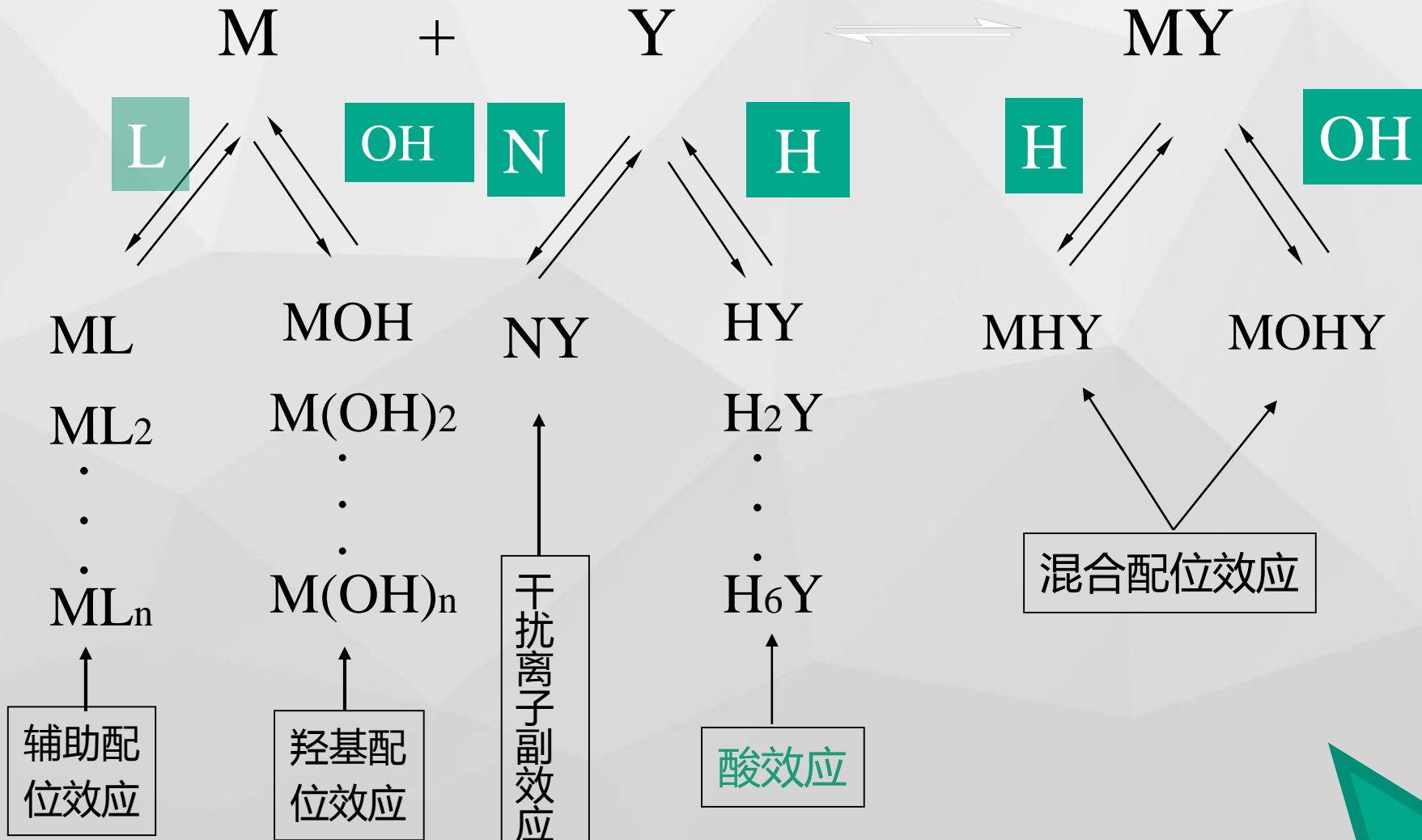
Part 2

副反应及条件稳定常数





副反应





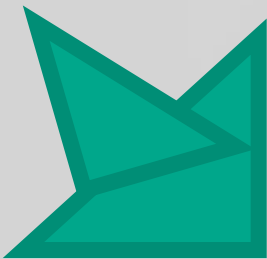
酸效应

由于H⁺的存在，H⁺与Y之间发生副反应，使Y参加主反应能力降低的现象称作酸效应。酸效应的大小用酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 来衡量。



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

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a6} K_{a5}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a6} K_{a5} K_{a4}} + \dots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6} K_{a5} K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}}$$





酸效应



由上式可知， $\alpha_{Y(H)}$ 是 $[H^+]$ 的函数， $\alpha_{Y(H)}$ 随 $[H^+]$ 增大而增大。（即： $pH \uparrow, \alpha_{Y(H)} \downarrow$ ）

当 $\alpha_{Y(H)}=1$ 时， $[Y']=[Y]$ ，表示EDTA未发生任何的副反应，全部以 Y^{4-} 形式存在。 $\alpha_{Y(H)}$ 越大，表示副反应越严重

不同pH时的 $lg\alpha_{Y(H)}$

pH	$lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$lg\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	2.0	13.51	4.0	8.44	6.0	4.65	8.5	1.77
0.4	21.32	2.4	12.19	4.4	7.64	6.4	4.06	9.0	1.29
0.8	19.08	2.8	11.09	4.8	6.84	6.8	3.55	9.5	0.83
1.0	18.01	3.0	10.60	5.0	6.45	7.0	3.32	10.0	0.45
1.4	16.02	3.4	9.70	5.4	5.69	7.5	2.78	11.0	0.07
1.8	14.27	3.8	8.85	5.8	4.98	8.0	2.26	12.0	0.00



酸效应



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



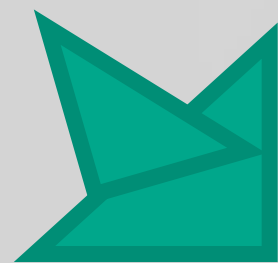
$$K'_{\text{MY}} = \frac{[(\text{MY})']}{[\text{M}'][\text{Y}']}$$

条件稳定常数

$$\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{M}} - \lg \alpha_{\text{Y}} + \lg \alpha_{\text{MY}}$$

只考虑配位剂Y的酸效应：

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





例

计算pH=2.0 和 pH=5.0 时ZnY的条件稳定常数 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 。

解

查表得： $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$

pH=2.0 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=13.5$

pH=5.0 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}= 6.5$

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

得：pH=2.0时， $\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 13.5 = 3.0$

pH=5.0时， $\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 6.5 = 10.0$



Part 3

配位滴定的基本原理



滴定曲线



在用EDTA滴定单一金属离子过程中，随着EDTA的加入， $c_M \downarrow$ 。若以pM为纵坐标，加入配位剂的量为横坐标作图，可得到酸碱滴定类似的滴定曲线。据此可分析pM的变化特点。

(以0.01000mol/L EDTA滴定0.01000mol/L Ca^{2+} 20.00mL)

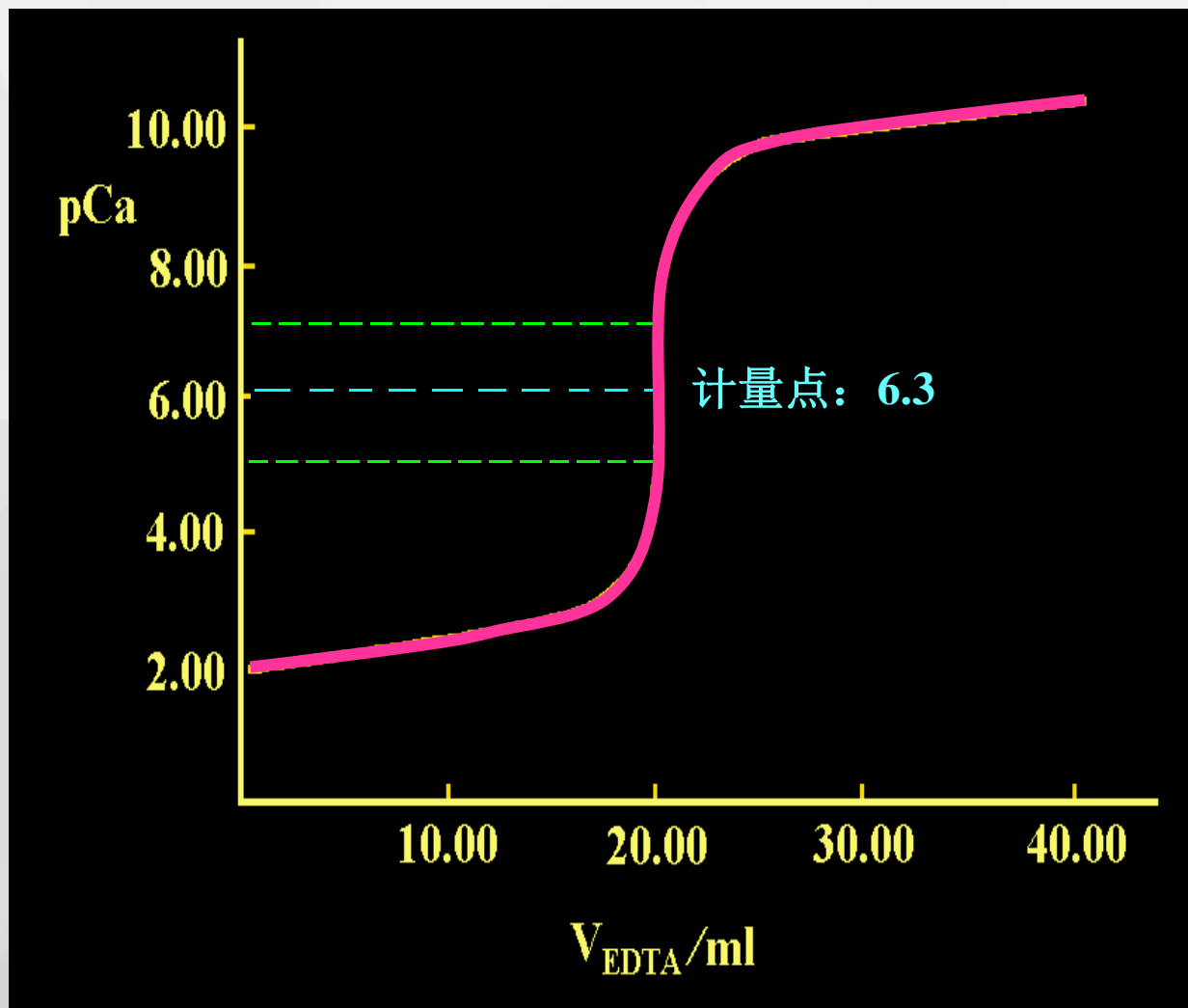
加入EDTA量		过量 EDTA V/ml	[Ca]/mol/L	pCa
V/mL	%			
0.00	0.0		0.01	2.0
18.00	90.0		5.3×10^{-4}	3.3
19.80	99.0		5.0×10^{-5}	4.3
19.98	99.9		5.0×10^{-6}	5.3
20.00	100.0		5.3×10^{-7}	6.3
20.02	100.1	0.02	5.6×10^{-8}	7.3
22.00	110.0	2.0	5.6×10^{-10}	9.3



滴定曲线



pH=10.0时，用
0.01mol/L的Y滴定
0.01mol/L Ca^{2+} 的曲线



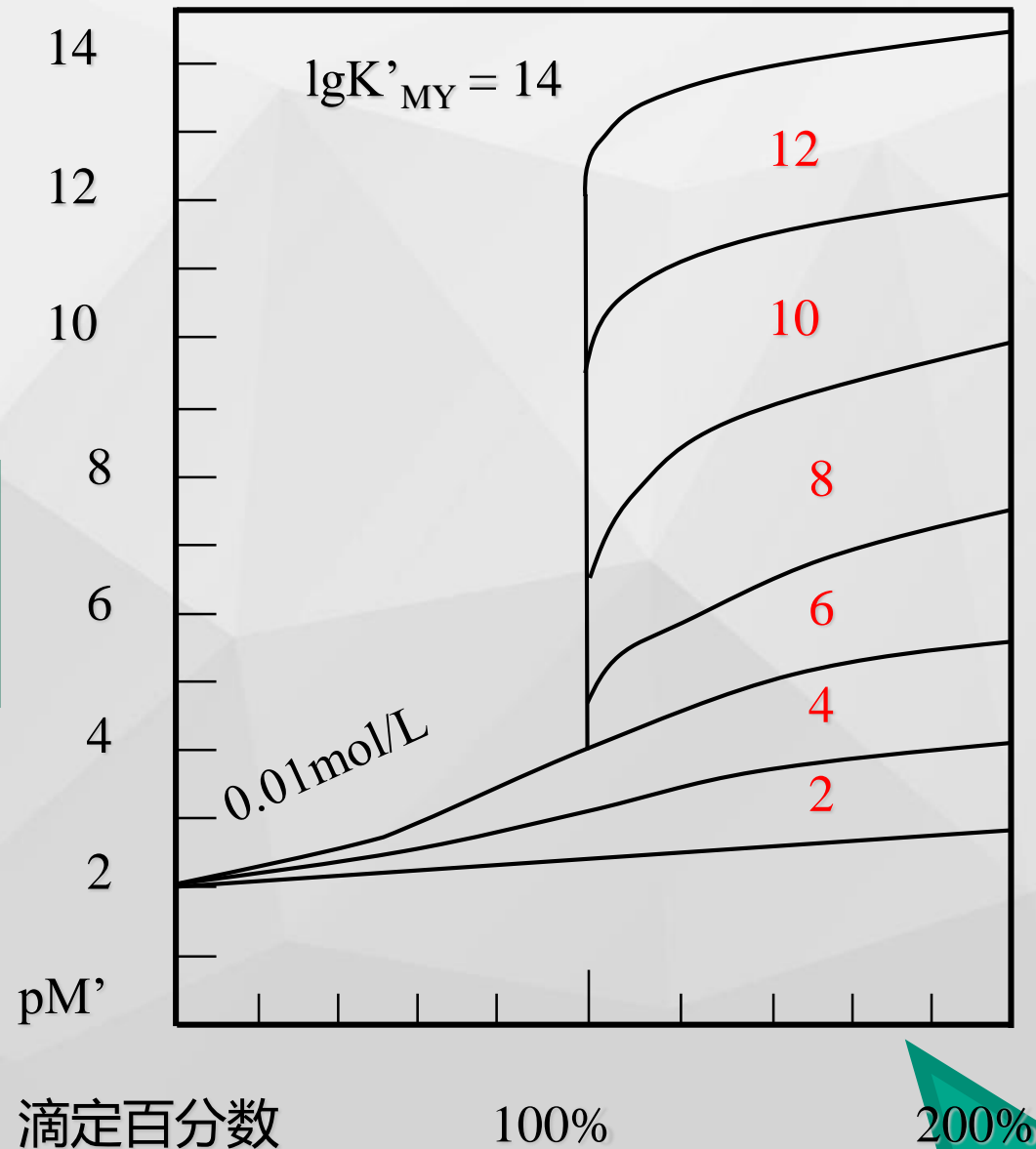


影响滴定突跃的因素



□ 配合物条件稳定常数

C_M 一定时, $K'_{MY} \nearrow$,
突跃范围 \nearrow



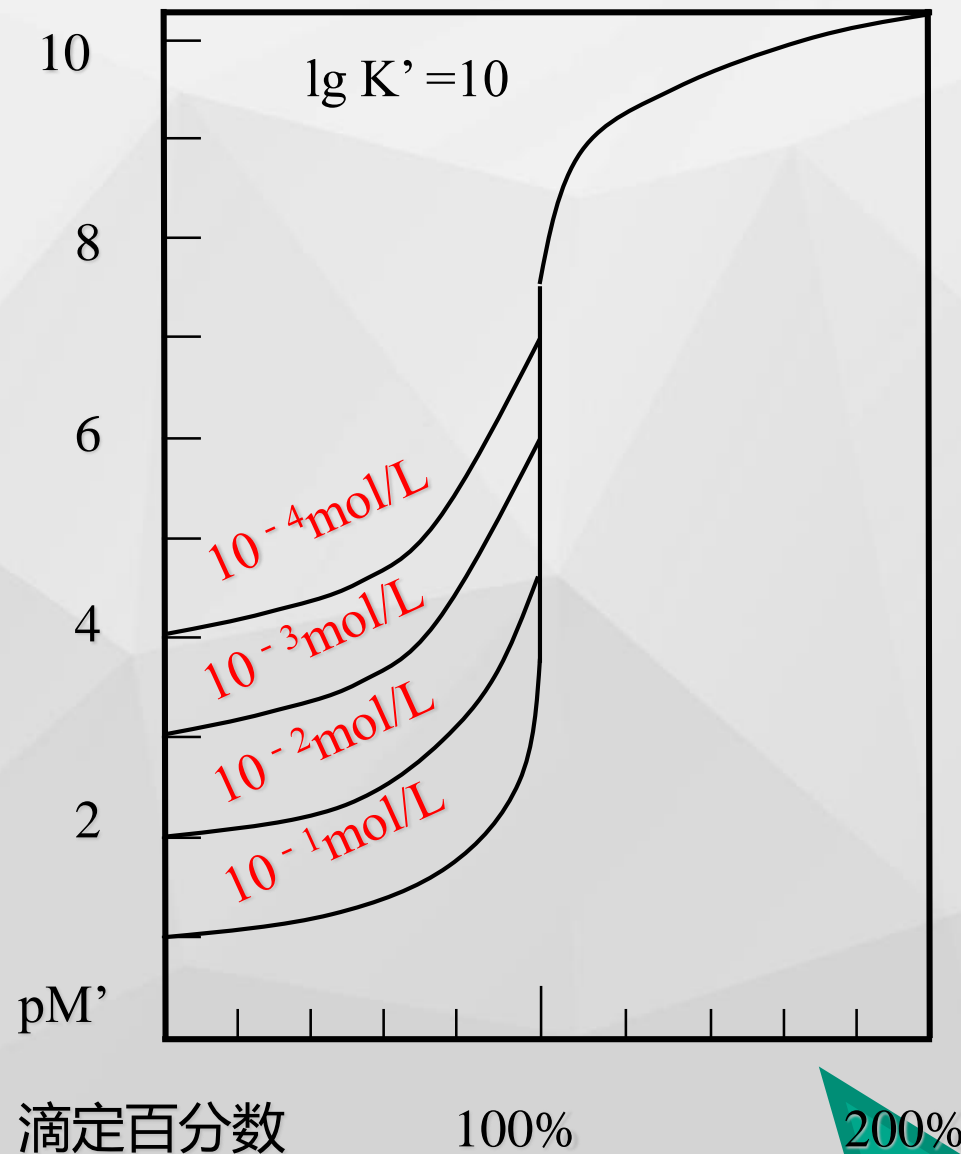


影响滴定突跃的因素



□ 被测金属离子浓度的影响

K'_{MY} 一定时, $C_M \nearrow$,
突跃范围 \nearrow 。对同一
金属离子, 不同初始
浓度 c_0 (M) 会影响到滴
定曲线的起点和突跃
下限, 但对突跃的上
限无影响。





EDTA准确滴定单一离子的条件



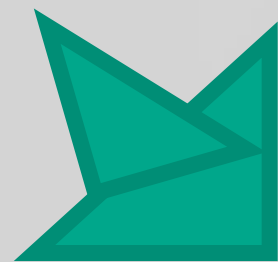
若 $\Delta pM = \pm 0.2$ ，要求 $E_t \leq 0.1\%$ ：

$$c_0(M) / c^{\ominus} \times K_{MY}^{\ominus} \geq 10^6$$

$$\lg c_0(M) \times K_{MY}^{\ominus} \geq 6.0$$



EDTA准确直接滴定单一金属离子的条件。





EDTA滴定中酸度的控制



当 $c_0(\text{M}) = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时:

$$K_{\text{MY}}^{\ominus'} (\text{MY}) \geq 10^8$$

$$\lg K_{\text{MY}}^{\ominus'} \geq 8$$

$$\lg K_{\text{MY}}^{\ominus'} = \lg K_{\text{MY}}^{\ominus} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} \geq 8.0$$



最高酸度:

$$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} \leq \lg K_{\text{MY}}^{\ominus} - 8.0$$

最低酸度: 以金属离子不生成氢氧化物沉淀为限

对 $\text{M}(\text{OH})_n$:

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{M}]}}$$



计算用 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA滴定等浓度 Zn^{2+} 适宜的pH范围（即最高酸度和最低酸度）。



查表得： $\lg K_f^\ominus(\text{Zn Y}) = 16.50$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_f^\ominus(\text{Zn Y}) - 8.0 = 16.50 - 8.0 = 8.50$$

查表得，此时 $\text{pH} \approx 4.0$ ← 最高酸度

$$K_{\text{SP}}^\ominus[\text{Zn(OH)}_2] = 6.68 \times 10^{-17}$$

$$c(\text{OH}^-)/c^\ominus = \sqrt{\frac{K_{\text{SP}}^\ominus(\text{Zn(OH)}_2)}{c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus}} = \sqrt{\frac{6.68 \times 10^{-17}}{0.02000}} = 5.78 \times 10^{-8}$$

$\text{pOH} = 7.24$ $\text{pH} = 6.7$ ← 最低酸度

∴ 用 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA滴定等浓度 Zn^{2+} 适宜的pH范围为4.00—6.76。



酸效应曲线

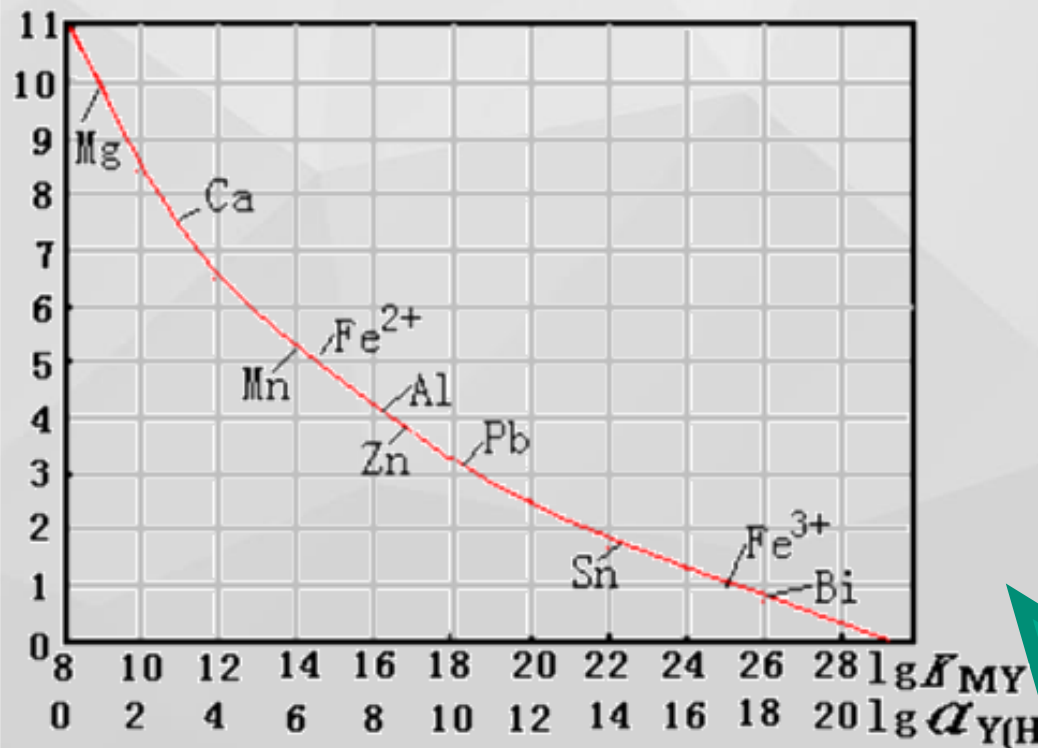


$$\text{FeY}^- : \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{MY}} - 8 = 25.1 - 8 = 17.1 \Rightarrow \text{pH} = 1.0$$

$$\text{ZnY}^{2-} : \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{MY}} - 8 = 16.5 - 8 = 8.5 \Rightarrow \text{pH} = 4.0$$

$$\text{MgY}^{2-} : \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{MY}} - 8 = 8.7 - 8 = 0.7 \Rightarrow \text{pH} = 9.6$$

酸效应曲线：将各种金属离子的 $\lg K_f$ 与其滴定时允许的最低pH作图，得到的曲线。





酸效应曲线的应用



①确定单独滴定某一金属离子时，所允许的最低pH。

如，EDTA滴定 Fe^{3+} 时，pH应大于1；滴定 Zn^{2+} 时，pH应大于4。

②判断在某一pH下测定某种离子，什么离子有干扰

如在pH=4~6滴定 Zn^{2+} 时，若存在 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子， Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 有干扰，而 Mg^{2+} 无干扰

③调节溶液的pH值，还可以进行选择滴定和连续滴定

如，当 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 共存时，由于它们在酸效应曲线上相距较远，我们可以先在pH = 1~2时滴定 Fe^{3+} ，然后在pH = 5~6时滴定 Zn^{2+} ，最后再调节溶液pH = 10左右滴定 Mg^{2+} 。



Part 4

金属指示剂





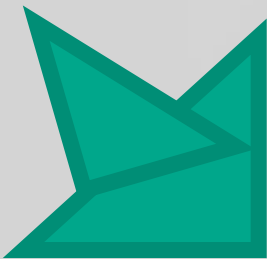
金属指示剂



在配位滴定中，用来指示滴定过程中金属离子浓度变化的一种能与金属离子生成有色配合物的有机染料显色剂称为金属指示剂。

作用原理：

以铬黑T(EBT)滴定 Mg^{2+} 为例

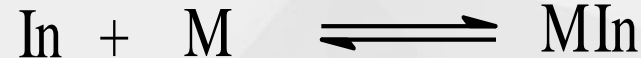




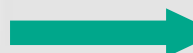
金属指示剂



滴定前加入指示剂



游离态颜色



配合物颜色

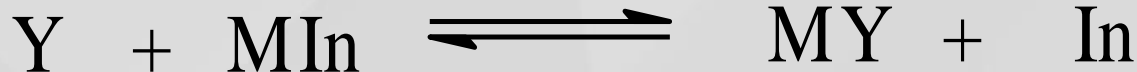
滴定开始至终点前



MIn形成背景颜色

MY无色或浅色

终点



配合物颜色

MY无色或浅色

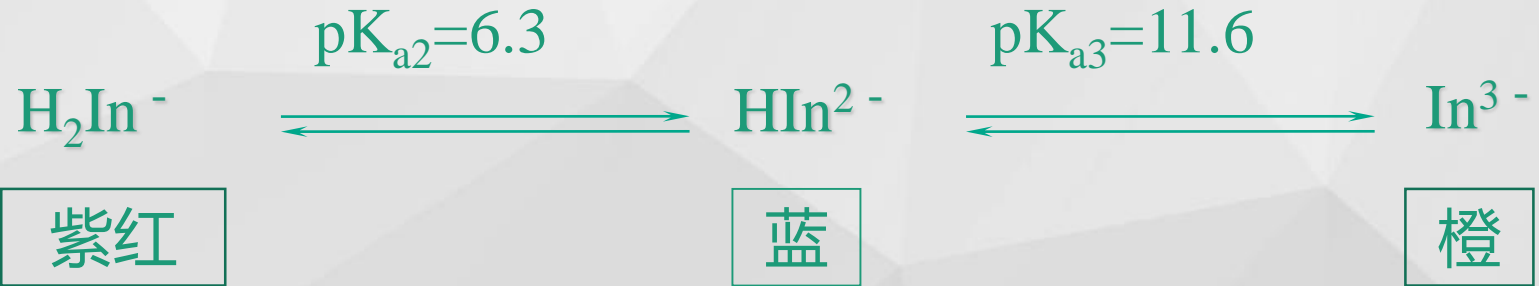
游离态颜色



金属指示剂

金属指示剂必须具备的条件

① 在滴定的pH范围内，In与MIn的颜色应有显著不同。



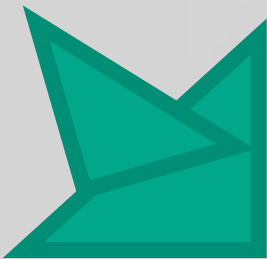
② MIn配合物的稳定性要适当

指示剂的封闭现象

$\lg K'_{\text{MY}} - \lg K'_{\text{MIn}} > 2$ 否则终点拖后

$\lg K'_{\text{MIn}} > 4$ 否则终点提前

③ MIn配合物应易溶于水，显色反应灵敏、迅速，有良好的变色可逆性。





金属指示剂



常用金属指示剂

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+} Cd^{2+} Pb^{2+}
二甲酚橙 (XO))	< 6	黄	红	Bi^{3+} Pb^{2+} Zn^{2+} Cd^{2+}
磺基水杨酸(Ssal)	1.5-2.5	无	紫红	Fe^{3+}
钙指示剂	10-13	蓝	红	Ca^{2+}
PAN	2-12	黄	红	Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+}



Part 5

配位滴定方式及应用





直接滴定法

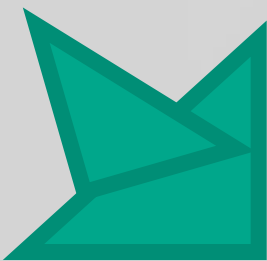


直接滴定的条件：

①反应完全，有一定的突跃；②有足够大的反应速度；③有变色敏锐的指示剂

可直接滴定的离子： Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。

例如，在 $\text{pH} \approx 10$ 时，滴定 Pb^{2+} ，可先在酸性试液中加入酒石酸盐，将 Pb^{2+} 络合，再调节溶液的 pH 为10左右，然后进行滴定，这样就防止了 Pb^{2+} 的水解。



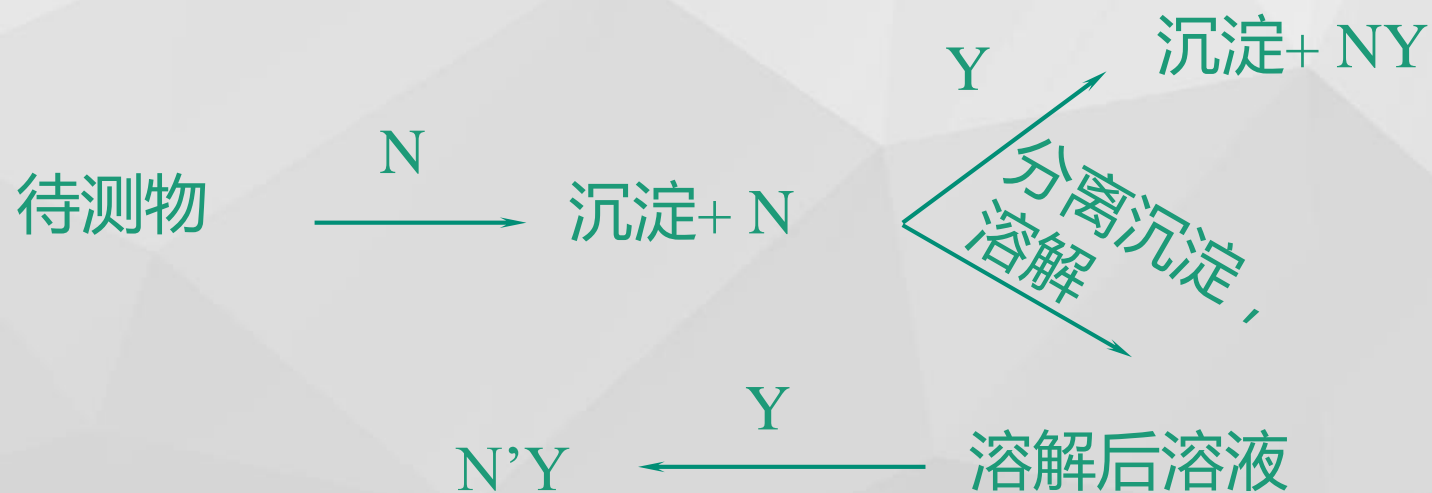


间接滴定法



间接滴定法适用于：

不与EDTA发生配合反应或生成物不稳定的金属或非金属离子。



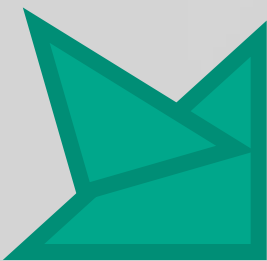
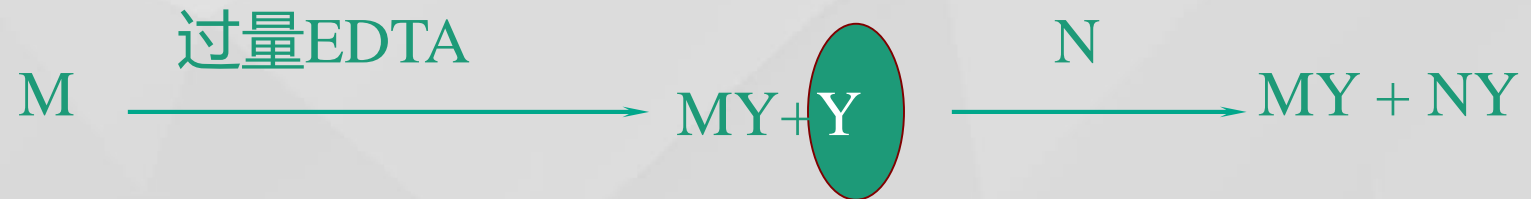


返滴定法



返滴定法适用于：

- ①反应完全，有一定的突跃；
- ②没有足够大的反应速度；
- ③或没有变色敏锐的指示剂。





置换滴定法



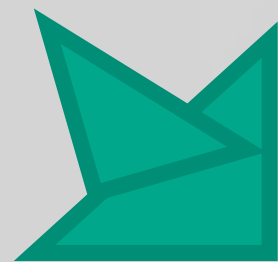
①金属离子置换法



②EDTA置换法



...





教学检测



1

EDTA的多种存在形式中，与金属离子形成最稳定配合物的形式是（**D**）。

A. H_2Y^{2-}

B. H_3Y^-

C. H_4Y

D. Y^{4-}

2

配位滴定突跃范围的大小主要决定于（ c_M ）和（ K'_{MY} ）两个因素。



感谢观看

Thanks