

配位滴定法

Complex Titrimetry

§ 1 概述

Introduction

1. 无机配位剂

用于滴定分析的**限制** { 许多无机配合物不够稳定
在配位过程中存在分级配位现象

氰量法: 测 Ag^+ , Ni^{2+} , CN^-

汞量法: 测 Cl^- , SCN^- , Hg^{2+}

2. 有机配位剂

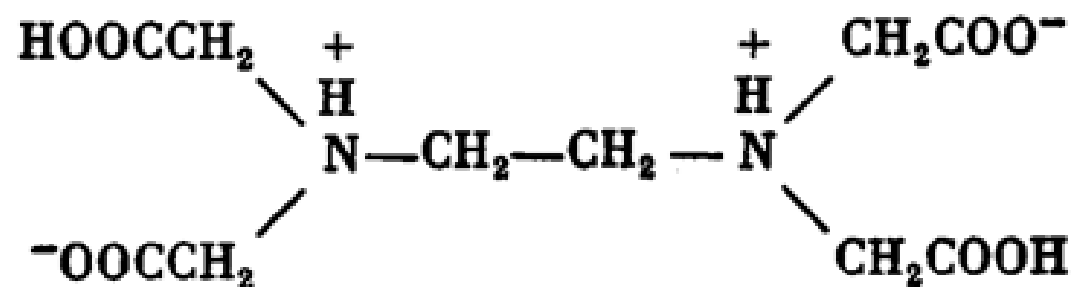
优点: 易与金属离子形成配位比简单且稳定的螯合物

二. 氨基酸配位剂

1. EDTA的一般性质 Ethylene Diamine Tetraacetic Acid

乙二胺四乙酸 简称: EDTA或EDTA酸, 常以 H_4Y 表示.

结构式:



溶解度 0.02g/100mL, 7×10^{-4} mol/L (22° C)

 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也简称EDTA

溶解度 11.1g/100mL 0.3mol/L (22° C)

2. EDTA各种型体的分布

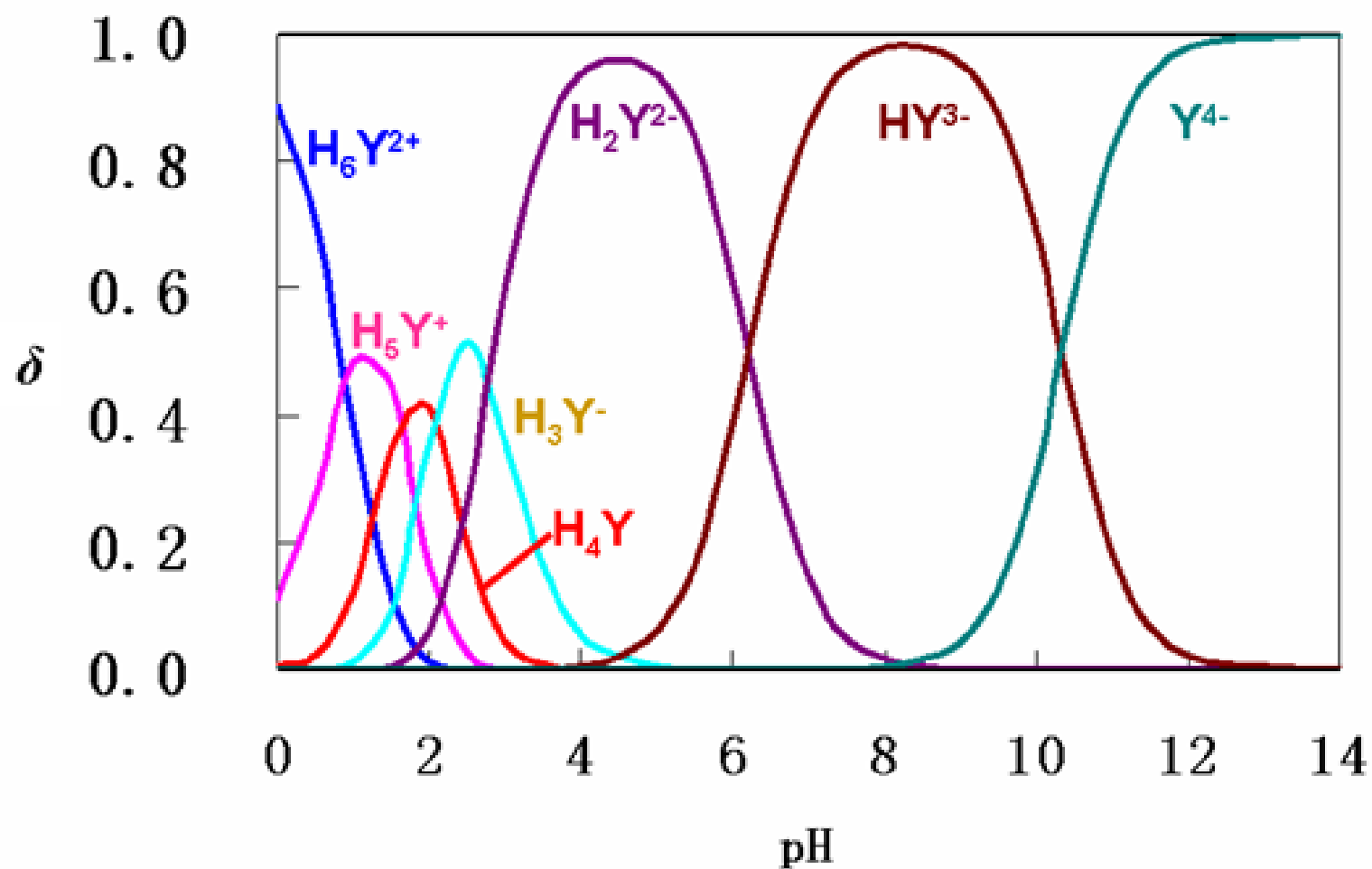
- $\text{H}_6\text{Y}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_5\text{Y}^+ \quad \text{Ka}_1 = 10^{-0.9}$
- $\text{H}_5\text{Y}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{Y} \quad \text{Ka}_2 = 10^{-1.6}$
- $\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{Y}^- \quad \text{Ka}_3 = 10^{-2.0}$
- $\text{H}_3\text{Y}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \quad \text{Ka}_4 = 10^{-2.67}$
- $\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HY}^{3-} \quad \text{Ka}_5 = 10^{-6.16}$
- $\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^{4-} \quad \text{Ka}_6 = 10^{-10.26}$

用质子化常数表示如下:

$$\text{K}_1^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}6} \quad \text{K}_2^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}5} \quad \text{K}_3^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}4}$$

$$\text{K}_4^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}3} \quad \text{K}_5^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}2} \quad \text{K}_6^{\text{H}} = 1/\text{K}_{\text{a}1}$$

EDTA: δ -pH图



3. EDTA的分析特性

(1) 广泛的配位性质

EDTA螯合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ ($I=0.1$, $20\sim 25^{\circ}\text{C}$)

离 子	$\lg K_{\text{稳}}$	离 子	$\lg K_{\text{稳}}$	离 子	$\lg K_{\text{稳}}$
Li^{+}	2.79	Dy^{3+}	18.30	Co^{2+}	36
Na^{+}	1.66	Ho^{3+}	18.74	Ni^{2+}	18.62
Be^{2+}	9.3	Er^{3+}	18.85	Pd^{2+}	18.5
Mg^{2+}	8.7	Tm^{3+}	19.07	Cu^{2+}	18.80
Ca^{2+}	10.69	Yb^{3+}	19.57	Ag^{+}	7.32
Sr^{2+}	8.73	Lu^{3+}	19.83	Zn^{2+}	16.50
Ba^{2+}	7.86	Ti^{3+}	21.3	Cd^{2+}	16.46
Sc^{3+}	23.1	TiO^{2+}	17.3	Hg^{2+}	21.7
Y^{3+}	18.09	ZrO^{2+}	29.5	Al^{3+}	16.3
La^{3+}	15.50	HfO^{2+}	19.1	Ga^{3+}	20.3
Ce^{3+}	15.98	VO^{2+}	18.8	In^{3+}	25.0
Pr^{3+}	16.40	VO_2^{+}	18.1	Tl^{3+}	37.8
Nd^{3+}	16.6	Cr^{3+}	23.4	Sn^{2+}	22.11
Pm^{3+}	16.75	MoO_4^{2-}	28	Pb^{2+}	18.04
Sm^{3+}	17.14	Mn^{2+}	13.87	Bi^{3+}	27.94
Eu^{3+}	17.35	Fe^{2+}	14.32	Th^{4+}	23.2
Gd^{3+}	17.37	Fe^{3+}	25.1	U(IV)	25.8
Tb^{3+}	17.67	Co^{2+}	16.31		

(3) 反应速度快

EDTA与无色的金属离子生产无色的螯合物，与有色金属离子一般生成颜色更深的螯合物

(4) 配位物颜色

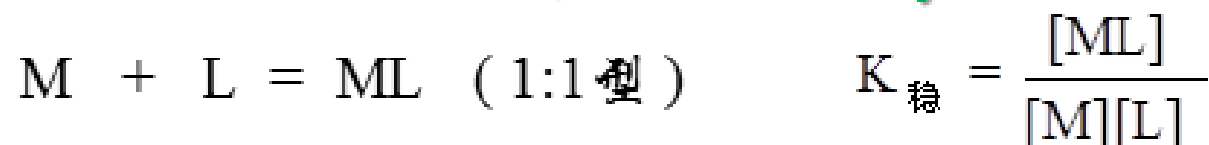
有色 EDTA 螯合物

螯 合 物	颜 色	螯 合 物	颜 色
CoY	紫红	Fe(OH)Y^{2-}	褐 ($\text{pH} \approx 6$)
CrY^-	深紫	FeY^-	黄
Cr(OH)Y^{2-}	蓝 ($\text{pH} > 10$)	MnY^{2-}	紫红
CuY^{2-}	蓝	NiY^{2-}	蓝绿

§ 2 配位平衡

Complex Equilibrium

一. 配位化合物的稳定常数 Stability Constant



⋮

$$\text{逐级稳定常数} \quad K_{\text{稳}1}, K_{\text{稳}2}, \dots, K_{\text{稳}n} \quad K_{\text{稳}n} = \frac{[ML_n]}{[L][ML]^{n-1}}$$

逐级稳定常数 $K_{\text{稳}i}$ 和累积稳定常数 β_i 的关系

$$\beta_n = K_{\text{稳}1} K_{\text{稳}2} \cdots K_{\text{稳}n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

二.配位平衡中的各种型体的分布

例: Cu^{2+} ($C_{\text{mol/L}}$) 与 NH_3 的配位反应平衡体系

Cu^{2+} 的MBE:

$$[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = C$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \beta_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^2$$

\vdots

$$C = [\text{Cu}^{2+}] + \beta_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_5 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^5$$

$$= [\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_5 [\text{NH}_3]^5)$$

$$= [\text{Cu}^{2+}] (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i)$$

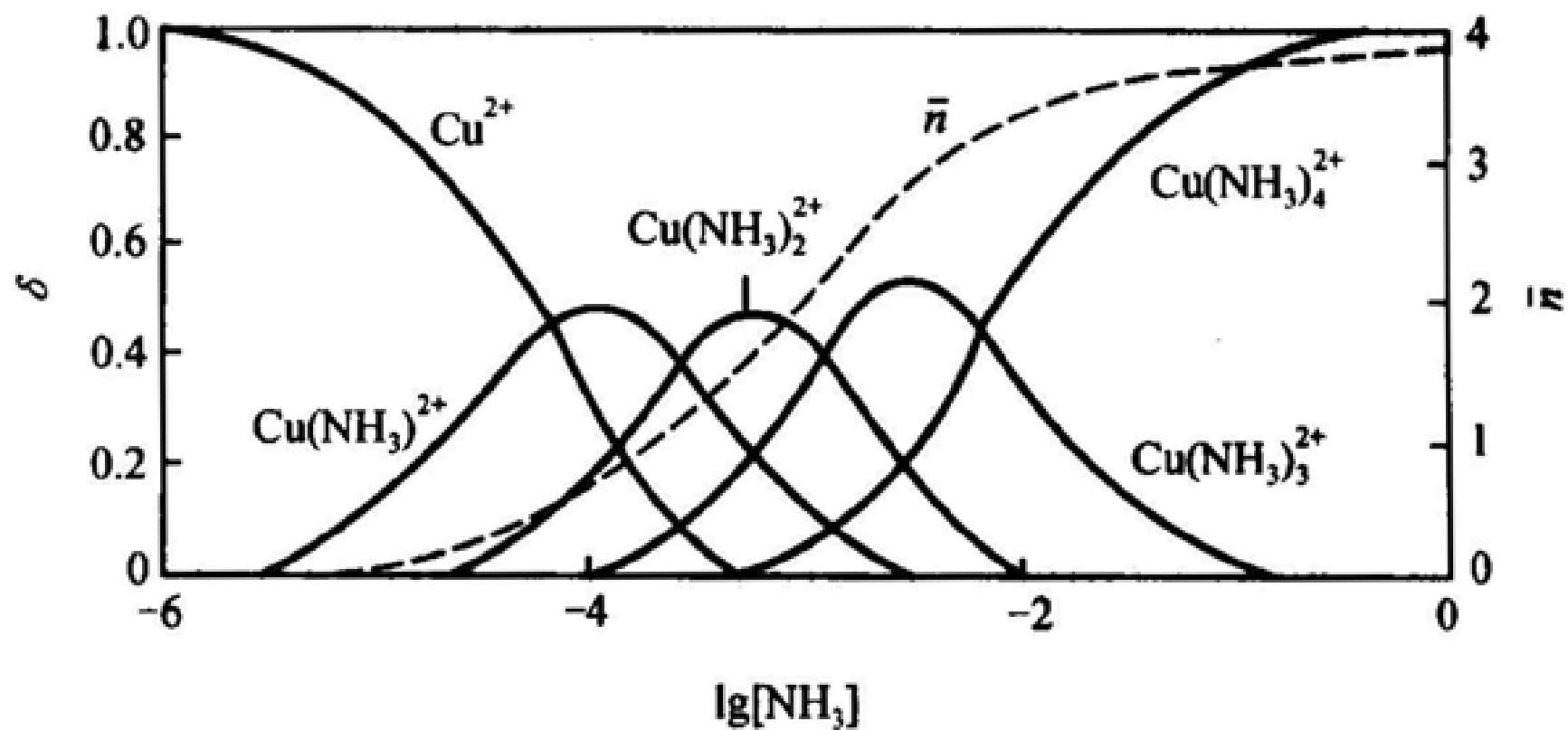
各型体的分布分数为:

$$\delta_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \cdots \beta_5[\text{NH}_3]^5)}$$
$$= \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \cdots \beta_5[\text{NH}_3]^5}$$

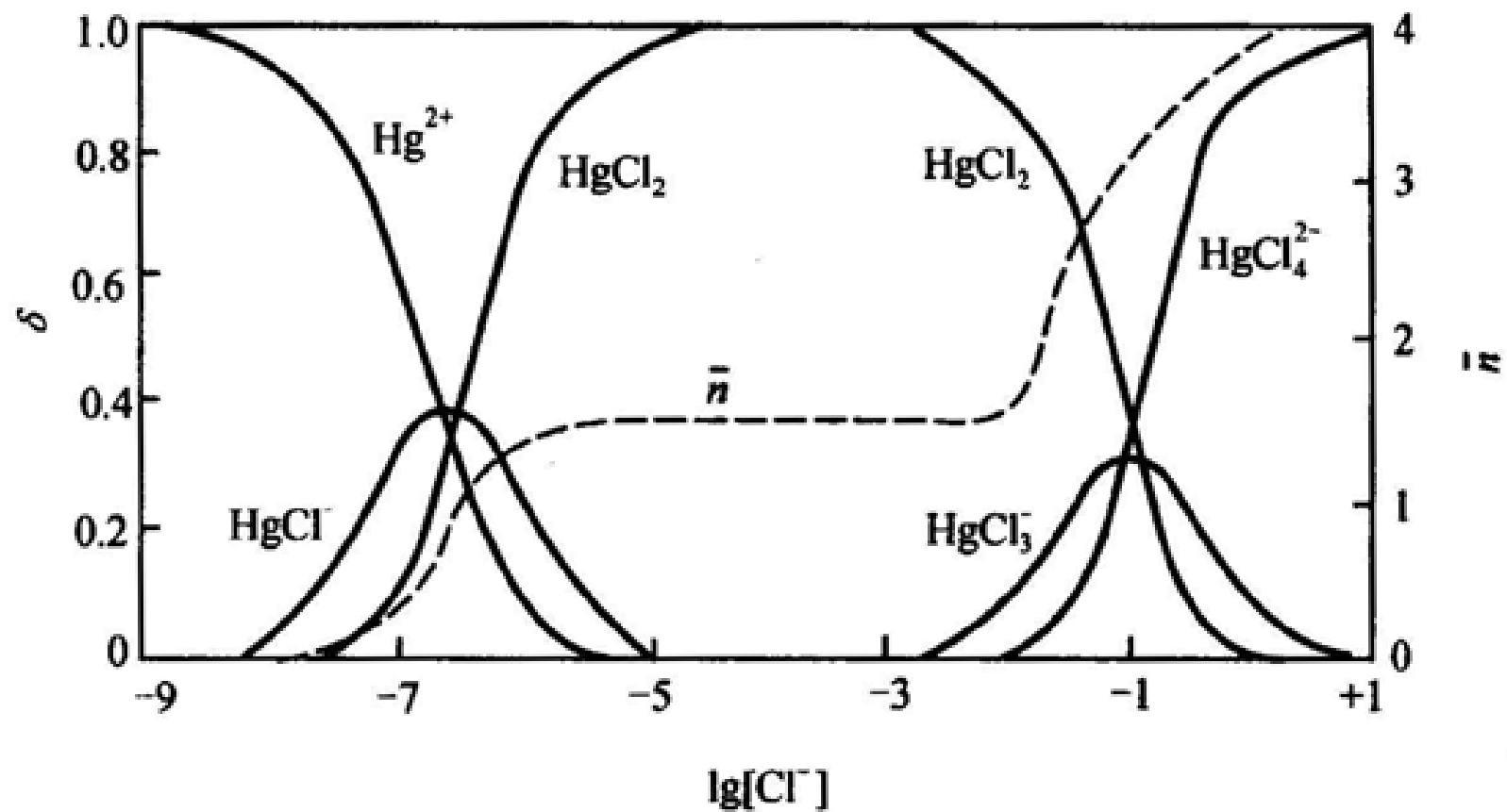
$$\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{\beta_1[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}{C_{\text{Cu}}}$$
$$= \frac{\beta_1[\text{NH}_3]}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \cdots \beta_5[\text{NH}_3]^5}$$

⋮

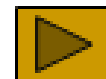
$$\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5} = \frac{\beta_5[\text{NH}_3]^5}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \cdots \beta_5[\text{NH}_3]^5}$$



铜氨络合物分布曲线及 \bar{n} 图



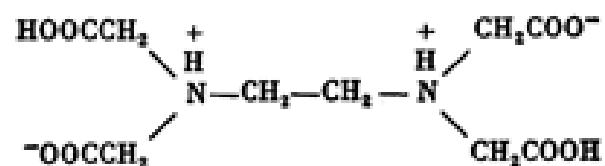
汞(Ⅱ)氯络合物分布曲线及 \bar{n} 图



1. **EDTA有6个配位基**，多数EDTA与金属形成1:1的螯合物；

2. 少数高价离子与EDTA不形成1:1螯合物，如 Mo^{5+} :Y=2: 1型

3. 与无色的金属离子生产无色的螯合物，与有色金属离子一般生成颜色更深的螯合物



例： Cu^{2+} ($C_{\text{mol/L}}$) 与 NH_3 的配位反应平衡体系

$$C = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]$$

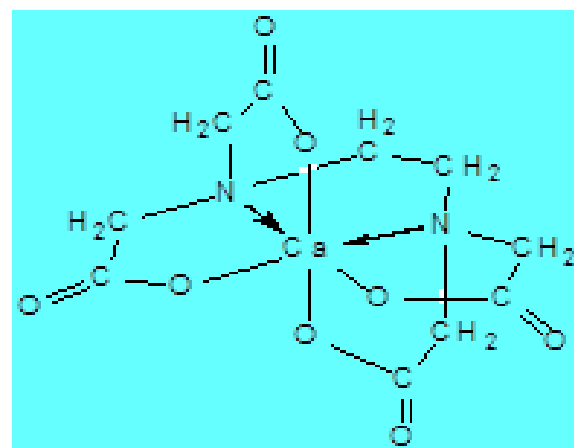
$$= [\text{Cu}^{2+}] + \beta_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^2 + \dots \beta_5 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^5$$

$$= [\text{Cu}^{2+}] (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i)$$

$$\delta_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i}$$

$$\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i}$$

$$\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{\beta_5 [\text{NH}_3]^5}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i}$$



三. 平均配位数

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \frac{C_L - [L]}{C_M} \\&= \frac{([L] + [ML] + 2[ML_2] + \cdots + n[ML_n]) - [L]}{C_M} \\&= \frac{\sum i \beta_i [L]^i}{(1 + \sum \beta_i [L]^i)}\end{aligned}$$

四.金属离子缓冲溶液



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

$$pM = \lg K_{ML} + \lg \frac{[L]}{[ML]} \quad \text{比较}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A]}{[HA]}$$



$$pM = \lg K_{\text{总稳}} + \lg \frac{[L]^n}{[ML_n]}$$

或

$$pM = \lg K'_{\text{总稳}} + \lg \frac{[L']^n}{[ML_n]}$$

单选题 1分

乙酰丙酮(L)与 Zn^{2+} 形成络合物的 $\lg\beta_1$, $\lg\beta_2$ 分别为5.0和8.8, 当溶液中络合物的浓度 $[\text{ZnL}] = [\text{ZnL}_2]$ 时, pL应是

- ☐ A 5.0
- ☒ B 3.8
- ☐ C > 3.8
- ☐ D < 3.8

单选题 1分

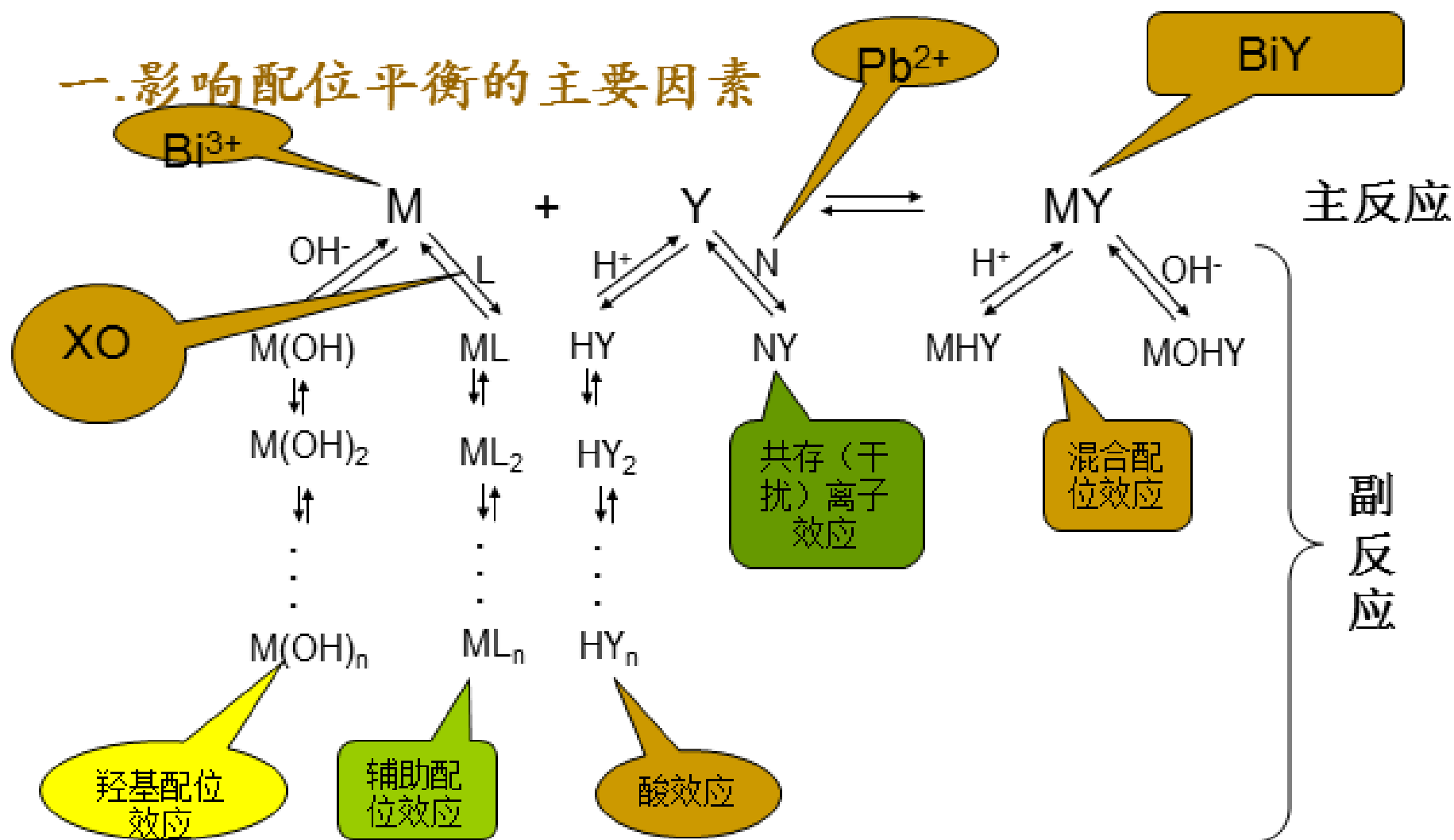
Fe^{3+} 与 F^- 形成络合物的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 分别为5.3, 9.3和12.1, 已知在某一pH时溶液中游离 F^- 的浓度为 $10^{-4.0}$ mol/L, 则溶液中铁络合物的主要存在形式是

- ☒ A FeF^{2+} 和 FeF_2^+
- ☐ B FeF_2^+ 和 FeF_3
- ☐ C FeF^{2+}
- ☐ D FeF_2^+

§ 3 配位反应的副反应系数和条件稳定常数

Factor of Side Reactions and Conditional Stability Constant

一. 影响配位平衡的主要因素



$$K_{MY} = \frac{a_{MY}}{a_M a_Y} \approx \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad M + Y \rightleftharpoons MY$$

未参加反应的M及Y

$$[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [M(OH)] + [M(OH)_2] \dots$$

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + \dots + [H_6Y] + [NY]$$

形成配合物的总量

$$[MY'] = [MY] + [MHY] + [M(OH)Y]$$

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

K'_{MY} : **条件（表观，状态）稳定常数**, 反映了某一条件下，配合物MY的实际稳定程度。

二. 各种副反应系数的计算

1. Y的副反应及副反应系数的计算

$$\alpha_Y \begin{cases} \alpha_{Y(H)} \\ \alpha_{Y(N)} \end{cases}$$

(1) 酸效应及酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$

酸效应：由于 H^+ 存在使配位体参加主反应的能力降低的现象。其大小用酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 来衡量。

$\alpha_{Y(H)}$ 的定义：

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

设： $K_1^H, K_2^H \dots K_6^H$ 分别为 $HY, H_2Y \dots H_6Y$ 的逐级形成常数，
 $\beta_1^H, \beta_2^H \dots \beta_6^H$ 分别为 $HY, H_2Y \dots H_6Y$ 的累积形成常数

则：

$$K_1^H = \frac{[HY]}{[H][Y]} = \frac{1}{k_{a6}} = \beta_1^H \quad \Rightarrow [HY] = [H][Y]\beta_1$$

$$K_2^H = \frac{[H_2Y]}{[H][HY]} = \frac{1}{k_{a5}} \quad \beta_2^H = \frac{[H_2Y]}{[H]^2[Y]} = \frac{1}{K_{a5}K_{a6}} = K_1^H K_2^H$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \Rightarrow [H_2Y] = [H]^2[Y]\beta_2$$

$$K_6^H = \frac{[H_6Y]}{[H][H_5Y]} = \frac{1}{k_{a1}} \quad \beta_6^H = \frac{[H_6Y]}{[H]^6[Y]} = \frac{1}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$

$$= K_1^H K_2^H K_3^H K_4^H K_5^H K_6^H = K_{\text{总稳}}$$

$$\Rightarrow [H_6Y] = [H]^6[Y]\beta_6$$

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

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

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

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [H]^i$$

可见 $\alpha_{Y(H)}$ 是 $[H^+]$ 的函数

例1： 计算pH=5.0时EDTA的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ ，若溶液中EDTA各种存在形式的总浓度为0.02mol/L, 问[Y]为多少？

已知：EDTA的 $pK_{a1} \dots pK_{a6}$ 分别0.9, 1.6, 2.07, 2.75, 6.24, 10.34

解：

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a6}K_{a5}} + \dots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$
$$= 1 + \frac{10^{-5.0}}{10^{-10.34}} + \frac{10^{-10.0}}{10^{-16.58}} + \frac{10^{-15.0}}{10^{-19.33}} + \frac{10^{-20.0}}{10^{-21.40}} + \frac{10^{-25.0}}{10^{-23.0}} + \frac{10^{-30.0}}{10^{-23.90}}$$
$$= 1 + 2 \times 10^5 + 4 \times 10^6 + 2 \times 10^4 + 25 + 1 \times 10^{-2} + 8 \times 10^{-7}$$
$$\approx 4 \times 10^6 \quad \lg \alpha_{Y(H)} = 6.6$$

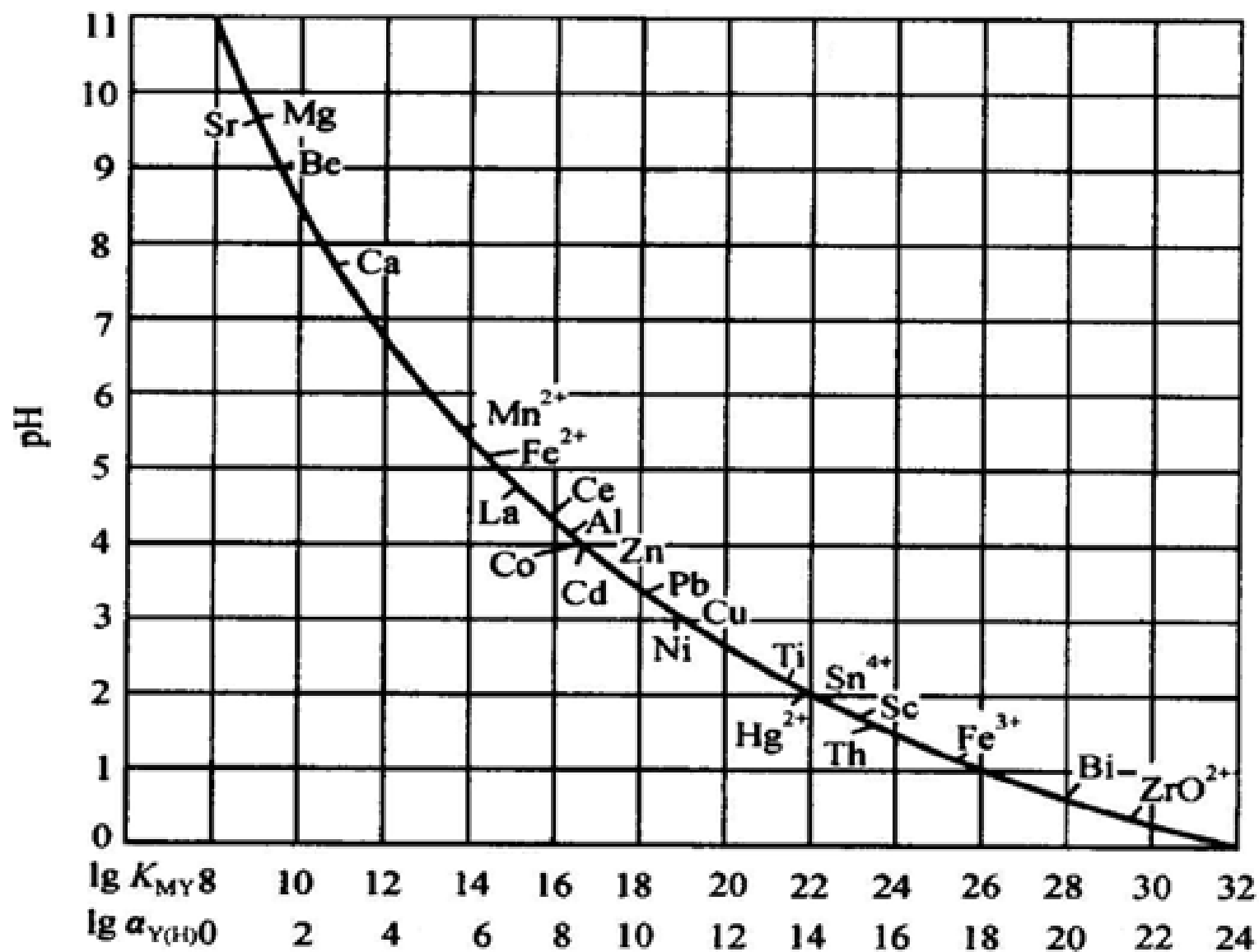
$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} \quad [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.02}{4 \times 10^6} = 5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

例2: 求pH=9.0 时 $\lg \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}$ 。 已知 $\text{p}K_{\text{b}}=4.74$

解:
$$\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}]}{K_{\text{a}}} = 1 + 10^{9.26-9.0} = 10^{0.45}$$

$$\lg \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = 0.45$$

$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}, \lg \alpha_{\text{L}(\text{H})}$ 也可分别查p403附表10, 表11



EDTA 的酸效应曲线

(2) 共存离子效应及共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$ $K_{NY} = \frac{[NY]}{[N][Y]}$

共存离子效应：由于共存金属离子N与Y的副反应而影响主反应Y与M的配位能力，即为共存离子效应或干扰离子效应，其大小用 $\alpha_{Y(N)}$ 来衡量。

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

Y的总副反应系数

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

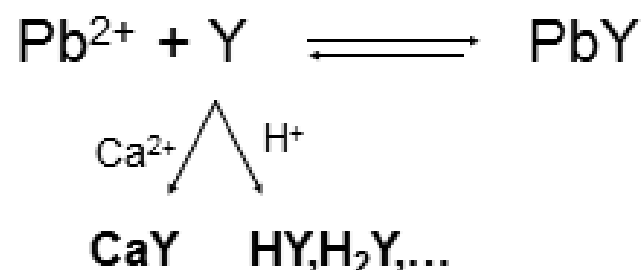
$$= \alpha_{Y(H)} + [N]K_{NY} = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$$

$$\approx \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \cdots + \alpha_{Y(N_n)} - n$$

例3：某溶液含有 Pb^{2+} 和 Ca^{2+} ，浓度均为 0.01mol/L 。在 $\text{pH}=5.0$ 时，用EDTA标准溶液滴定 Pb^{2+} ，计算 $\lg\alpha_Y$ 值。已知： $K_{\text{PbY}} = 10^{18.04}$ ， $K_{\text{CaY}} = 10^{10.7}$

解：



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

$$\text{pH}=5.0, \text{查表} \lg\alpha_{Y(\text{H})}=6.45$$

$$\alpha_{Y(\text{Ca})} = 1 + K_{\text{CaY}} [\text{Ca}] = 1 + 10^{10.7} \times 0.01 = 10^{8.7}$$

$$\therefore \alpha_Y = \alpha_{Y(\text{H})} + \alpha_{Y(\text{Ca})} - 1 = 10^{6.45} + 10^{8.7} \approx 10^{8.7}$$

$$\lg\alpha_Y = 8.7$$

2. 金属离子M的副反应及副反应系数

$$\alpha_M \begin{cases} \alpha_{M(L)} \\ \alpha_{M(OH)} \end{cases}$$

(1) 辅助配位效应及副反应系数 $\alpha_{M(L)}$

辅助配位效应：由于辅助配位剂L与M发生了络合反应，造成M与Y的主反应受到影响，这种现象称为辅助配位效应，其大小用 $\alpha_{M(L)}$ 来衡量。

$\alpha_{M(L)}$ 的定义：

$$\begin{aligned} \alpha_{M(L)} &= \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \\ &= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n \end{aligned}$$

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

分别对应于各配体的主要存在形式

3. MY的副反应及副反应系数 α_{MY}

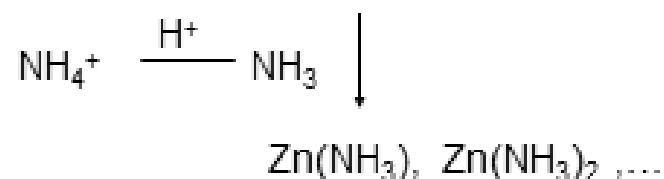
$$\alpha_{MY(H)} = \frac{[MY']}{[MY]} = \frac{[MY] + [MHY]}{[MY]} = 1 + K_{MHY}^H [H]$$

同理： $\alpha_{MY(OH)} = 1 + K_{MOHY}^{OH} [OH]$

一般可忽略MY的副反应 即 $\alpha_{MY(H)} \approx 1, \alpha_{MY(OH)} \approx 1$

例：计算pH=9.0, NH₃的浓度过量至C_{NH3}=0.1mol/L时Zn²⁺与Y反应时lgα_{Zn(NH3)}的值.

解：



$$[NH_3] = C_{NH_3} \delta_0 = \frac{K_a C_{NH_3}}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-9.26} \times 0.1}{10^{-9.0} + 10^{-9.26}} = 0.035 = 10^{-1.45} (mol/L)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(NH_3)} &= 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4 \\ &= 1 + 10^{-1.45+2.37} + 10^{-2.9+4.81} + 10^{-4.35+7.31} + 10^{-5.8+9.46} \approx 10^{3.7} \end{aligned}$$

$$\lg \alpha_{Zn(NH_3)} = 3.7$$

(2) 羟基配位效应及副反应系数 $\alpha_{M(OH)}$

同理有 $\alpha_{M(OH)}$ 的定义:

$$\alpha_{M(OH)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \cdots + [M(OH)_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + \cdots + \beta_n[OH]^n$$

$$= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

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

$\lg \alpha_{M(OH)}$ 可查p405表12

若溶液中存在多种络合剂同时与金属离子发生副反应, 则 $M_{总}$ 的副反应系数为: $\alpha_M = \alpha_{M(L1)} + \alpha_{M(L2)} + \cdots + \alpha_{M(Ln)} - (n-1)$

单选题 1分

在pH=10氨性缓冲液中,以EDTA滴定 Zn^{2+} ,已计算出 $\lg\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}=4.7$, $\lg\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})}=2.4$,此时 $\lg\alpha_{\text{Zn}}$ 值为

A 7.1

B 4.7

C 2.4

D 2.3

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 1 = 10^{4.7} + 10^{2.4} - 1 \approx 10^{4.7}$$

三. 条件稳定常数的计算

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}$$

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

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

常数

一定条件下，
为定值

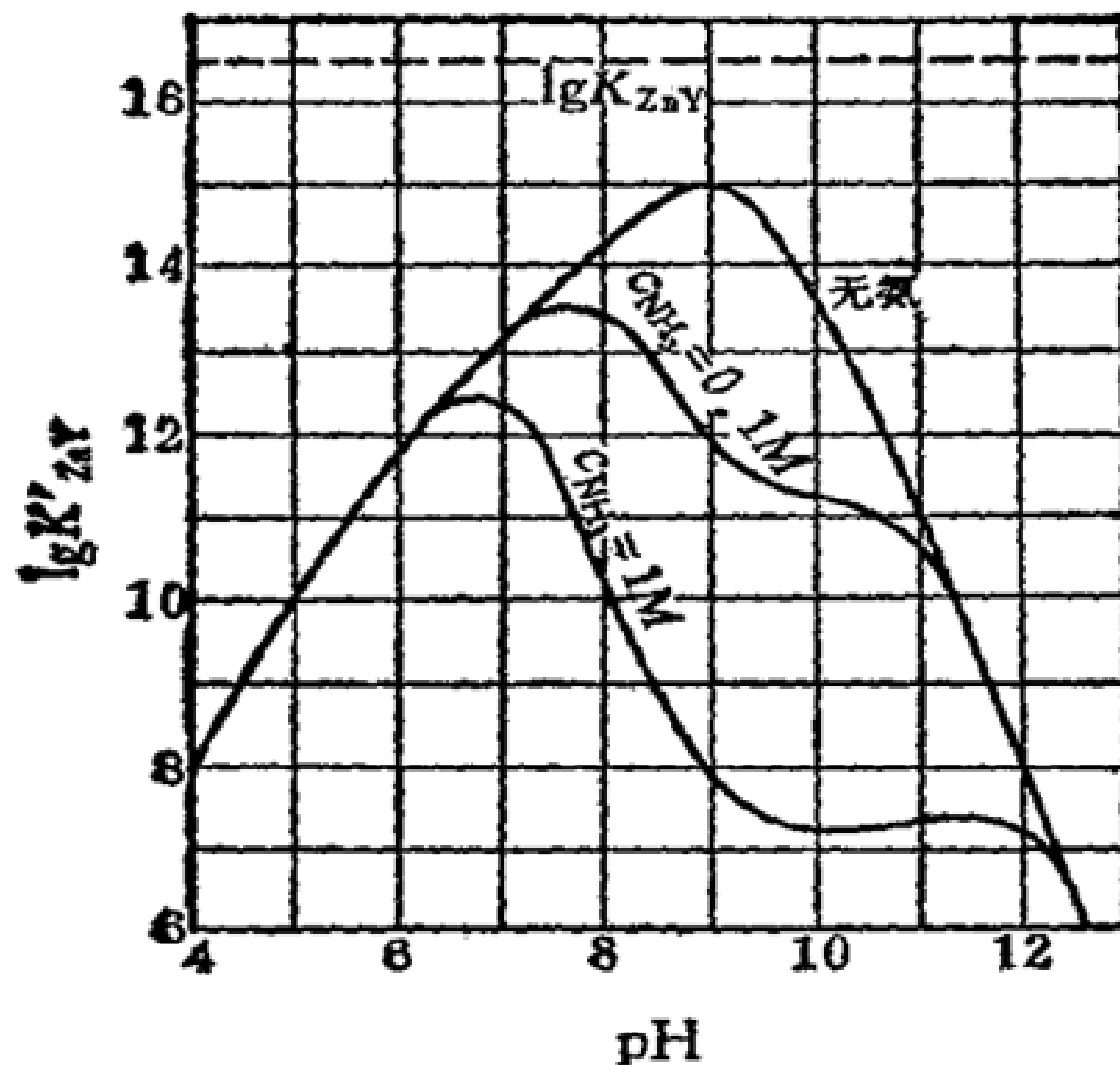
通常可忽略MHY和M(OH)Y，则上式简化为：

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

当溶液中只存在酸效应时：

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

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



← $\lg K_{MY} = 16.5$

$$pH \downarrow \Rightarrow \lg \alpha_Y \uparrow$$

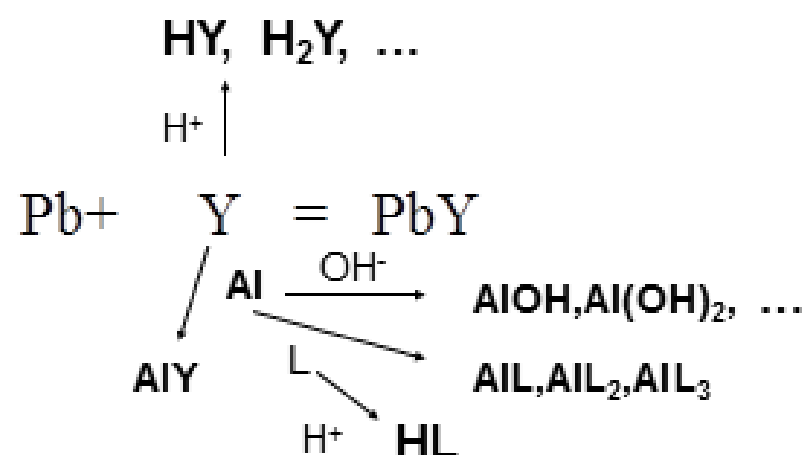
$$pH \uparrow \Rightarrow \lg \alpha_Y \downarrow, \lg \alpha_M \uparrow$$

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

$\lg K'_{ZnY}$ -pH曲线

例5：某溶液中含有 Pb^{2+} 和 Al^{3+} 两种离子，其浓度均为 0.01mol/L ，于 $\text{pH}=6.0$ 时用EDTA标准溶液滴定 Pb^{2+} ，加入乙酰丙酮过量至 0.10mol/L 以掩蔽 Al^{3+} （乙酰丙酮与 Pb^{2+} 不配位）。求 $\lg K'_{\text{PbY}}$ 值为多大？已知 Pb^{2+} 在此酸度下不水解。

解：



$$\therefore \lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_Y$$

$$\alpha_{\text{Y(Al)}} = 1 + K_{\text{AlY}} [\text{Al}]$$

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

$$[\text{Al}] = \frac{[\text{Al}']}{\alpha_{\text{Al}}}$$

$$\text{pH}=6.0, \text{查表 } \lg \alpha_{\text{Y(H)}}=4.65$$

$$\alpha_{\text{Al}} = \alpha_{\text{Al(L)}} + \alpha_{\text{Al(OH)}} - 1$$

$$\text{pH}=6.0, \text{查表 } \lg \alpha_{\text{L(H)}}=3.0 \quad [\text{L}] = \frac{[\text{L}']}{\alpha_{\text{L(H)}}} = \frac{0.10}{10^{3.0}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Al(L)}} &= 1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \beta_3[\text{L}]^3 \\ &= 1 + 4.0 \times 10^{8-4} + 3.2 \times 10^{15-8} + 2.0 \times 10^{21-12} = 10^{9.30} \end{aligned}$$

$$\text{pH}=6.0, \text{查表 } \lg \alpha_{\text{Al(OH)}}=1.3$$

$$\therefore \alpha_{\text{Al}} = \alpha_{\text{Al(L)}} + \alpha_{\text{Al(OH)}} - 1 \approx \alpha_{\text{Al(L)}}$$

$$\therefore [\text{Al}] = \frac{[\text{Al}']}{\alpha_{\text{Al}}} = \frac{0.010}{10^{9.30}} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Y(Al)}} = 1 + K_{\text{AlY}} [\text{Al}] = 1 + 5.0 \times 10^{-12} \times 10^{16.30} = 1.0 \times 10^5$$

$$\alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Al)}} = 10^{4.65} + 10^{5.0} = 10^{5.16}$$

$$\therefore \lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 18.04 - 5.16 = 12.88$$

例：浓度均为0.020mol/L的 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 混合溶液，在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下，用等浓度的EDTA滴定其中的 Cd^{2+} ，用KI掩蔽其中的 Hg^{2+} ，使终点时 I^- 的游离浓度为0.01mol/L，求 $\lg K'_{\text{CdY}}$ 值为多大？已知： $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$ ， $\lg K_{\text{HgY}}=21.7$ 。

解： $\text{Cd} + \text{Y} = \text{CdY}$ $\text{pH}=5.0$ 时 Cd不水解

$$\lg K'_{\text{CdY}} = \lg K_{\text{CdY}} - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{\text{Cd(I)}} \quad \alpha_{(\text{Y})} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Hg)}}$$

$$\alpha_{\text{Cd(I)}} = 1 + 10^{2.10-2.0} + 10^{3.43-4.0} + 10^{4.49-6.0} + 10^{5.41-8.0} = 10^{0.40}$$

$$\alpha_{\text{Hg(I)}} = 1 + 10^{12.87-2.0} + 10^{23.82-4.0} + 10^{27.60-6.0} + 10^{29.83-8.0} = 10^{22.03}$$

$$\alpha_{\text{Hg}} = \alpha_{\text{Hg(I)}} + \alpha_{\text{Hg(OH)}} - 1 = 10^{22.03} + 10^{3.9} - 1 \approx 10^{22.03}$$

$$\alpha_{\text{Y(Hg)}} = 1 + K_{\text{HgY}}[\text{Hg}] = 1 + 10^{21.7} \times \frac{0.010}{10^{22.03}} \approx 1$$

$$\alpha_{(\text{Y})} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Hg)}} \approx \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{6.45}$$

$$\lg K'_{\text{CdY}} = \lg K_{\text{CdY}} - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{\text{Cd(I)}} = 16.46 - 6.45 - 0.40 = 9.61$$

条件稳定常数的计算

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}$$

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

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

终点时游离态的L是多少；
过量至L掩蔽其中的M $L = \delta_0 c$

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

?

已知

过量至P掩蔽其中的N

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

?

已知

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

已知

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

$$[P] = \frac{[P']}{\alpha_{P(H)}}$$

$$\alpha_N = \alpha_{N(P)} + \alpha_{N(OH)} - 1$$

$$[N] = \frac{[N']}{\alpha_N}$$

§ 4 金属指示剂

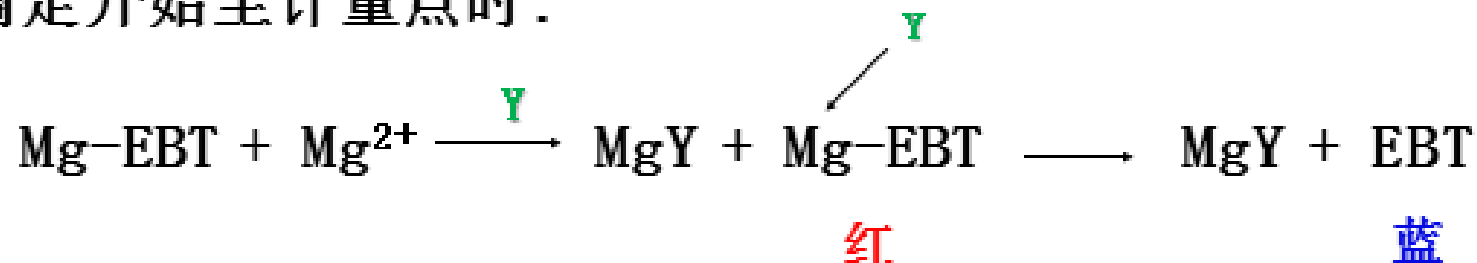
Metallochromic Indicator

一、金属指示剂的作用原理

以EDTA滴定 Mg^{2+} 为例, 指示剂为铬黑T (EBT)



滴定开始至计量点时:

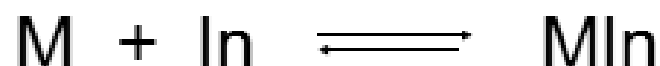


金属指示剂必须具备的几个条件:

- (1) 指示剂与金属离子形成的显色配合物(MIn)与指示剂本身(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.
- (3) 显色配合物的稳定性应适当.
- (4) 金属指示剂应比较稳定,便于储藏和使用.
- (5) 指示剂或显色配合物应易溶于水.

二、金属指示剂的变色点及指示剂的选择

1. 变色点 pM_t (pM_{ep})的计算



$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]} \quad pM = \lg K_{MIn} + \lg \frac{[In]}{[MIn]}$$

指示剂的理论变色点: $[MIn]=[In]$ 溶液呈混合色

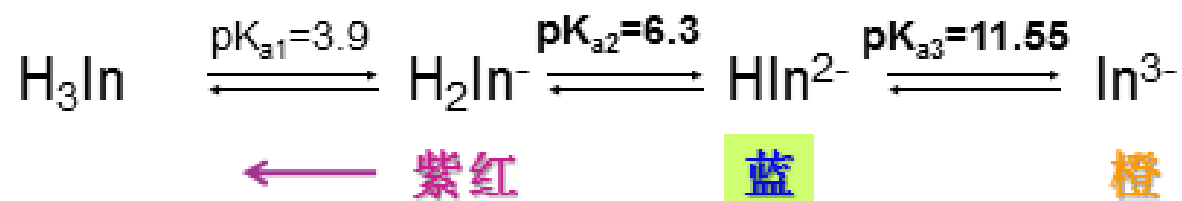
此时:

$$pM_{ep} = pM_t = \lg K_{MIn} \begin{cases} \text{当In有副反应时 则 } pM_t = \lg K'_{MIn} \\ \quad pM_t = \lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} \\ \text{当M也有副反应时则 } pM'_t = \lg K'_{MIn} \\ \quad pM'_t = \lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M \end{cases}$$

2. 指示剂的选择原则: 使指示剂的 pM'_t 尽量落在滴定突跃范围内.

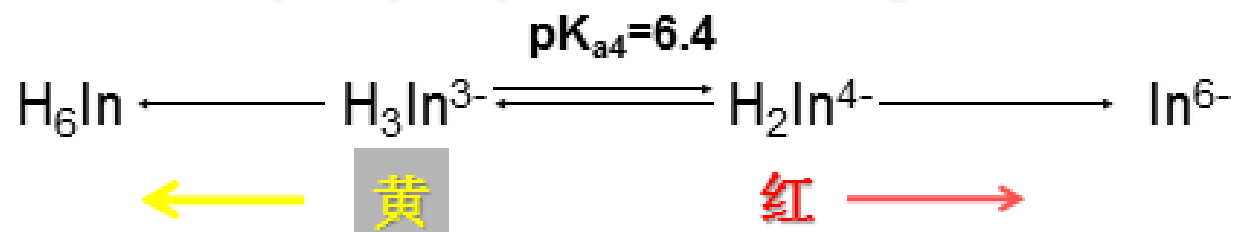
三. 常用金属指示剂

1. 铬黑T(EBT or BT) Eriochrome black T



适用pH 6.3~11.55 (9~10.5)

2. 二甲酚橙(XO) Xylenol orange



适用pH < 6 的酸性溶液

3. PAN 1-(2-pyridyl)-2-azonaphthol (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)

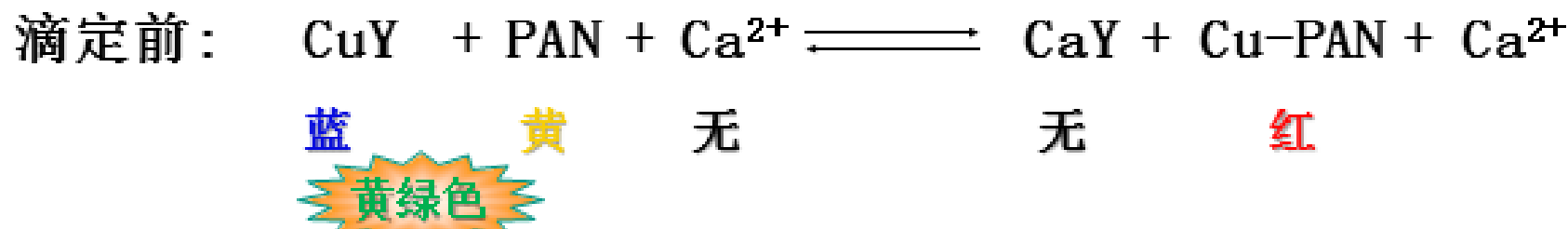


适用pH 1.9~12.2

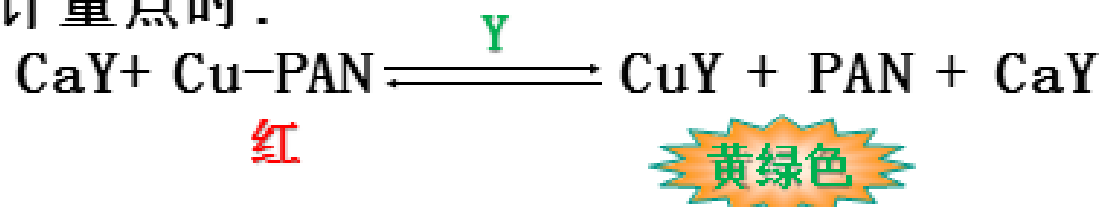
常用Cu-PAN指示剂(Cu-Y + PAN)

滴定Ca²⁺反应的指示剂:

$$\begin{cases} \lg K_{\text{CuY}}=18.8 \\ \lg K_{\text{CaY}}=10.7 \\ \lg K_{\text{CuIn}}=16.0 \end{cases}$$



滴定至计量点时:



四.注意事项

1. 指示剂的封闭现象

产生原因： （1）微量干扰元素的存在
 （2）由于动力学方面的原因

2. 指示剂的僵化现象

3. 指示剂的氧化变质现象

填空题 2分

Ca^{2+} 与PAN不显色，但加入CuY后即可指示滴定终点。今于含 Ca^{2+} 的碱性溶液中加入CuY和PAN后发生的反应为 $\text{CuY} + \text{Ca}^{2+} + \text{PAN} = \text{CaY} + \text{Cu-PAN}$ ，显 [填空1] 色；当以EDTA滴定至终点时的反应为 $\text{Cu-PAN} + \text{Y} = \text{CuY} + \text{PAN}$ ，显色 [填空2]。

§ 5 配位滴定基本原理

Theory of Complex Titration

一. 配位滴定曲线

配位滴定曲线： pM 随滴定分数的变化情况.

滴定过程中 $[M]$ 的计算：

1. $[M]$ 的计算通式

见p189-190

2. 分段计算 $[M]$

2. 分段计算[M]



(1) 滴定前 (组成: **M**) $[M'] = C_M$, $pM' = -\lg C_M$

(2) 滴定至计量点前
(组成: **M+MY**) $[M'] = \frac{C_M^\circ V_M - C_Y^\circ V_Y}{V_M + V_Y}$

(3) 计量点时 (组成: **MY**) $\therefore [M']_{sp} = [Y']_{sp}$

$$K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M']_{sp} [Y']_{sp}} = \frac{[MY]}{[M']_{sp}^2} \quad \therefore [M']_{sp} = \sqrt{\frac{[MY]_{sp}}{K'_{MY}}} \approx \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K'_{MY}}}$$

$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})$$

$$\{pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})\}$$

当M无副反应时

(4) 滴定至计量点后
(组成: **MY+Y**) $[Y'] = \frac{C_Y^\circ V_Y - C_M^\circ V_M}{V_M + V_Y}$ $[M'] \approx \frac{C_M}{K'_{MY} [Y']}$

二.影响滴定突跃的因素

1. 配位滴定中的滴定突跃

滴定至计量点前后 $\pm 0.1\%$ 的 pM' (或 pM)变化量

2. 影响滴定突跃的因素

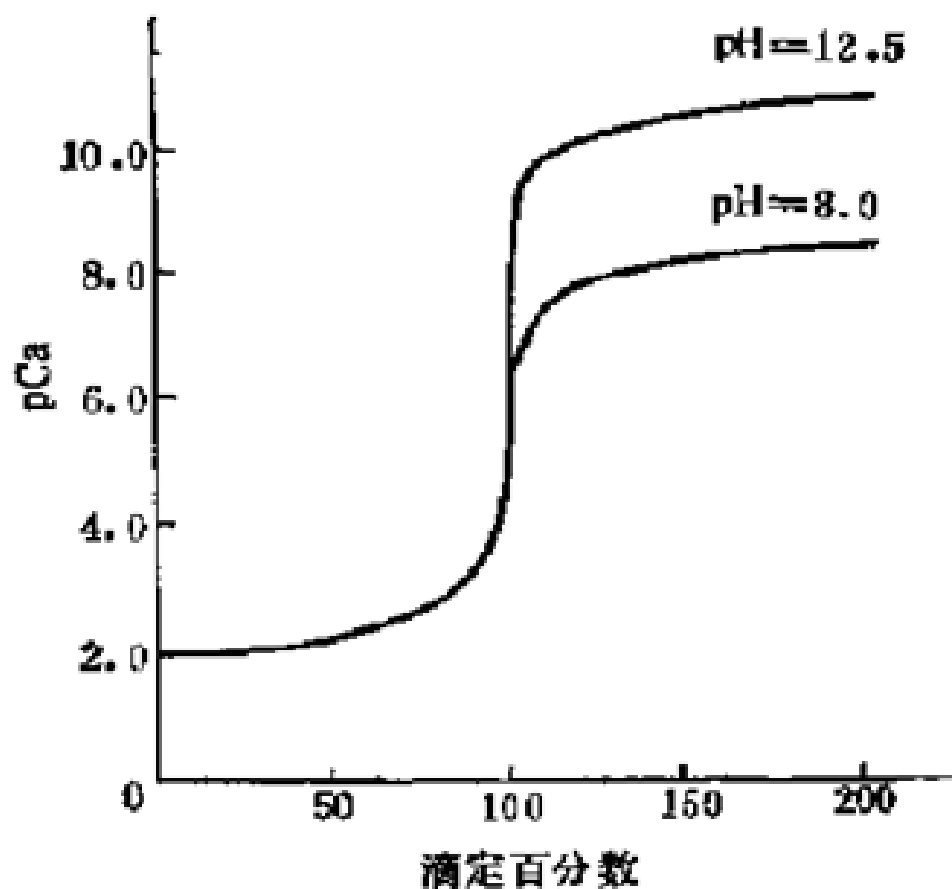
(1) 无副反应的滴定过程: C_M 及 K_{MY}

(2) 存在副反应的滴定过程: C_M 及 K'_{MY}

➤ 以 $pM' \sim a$ 作滴定曲线时, 各种副反应主要影响 K'_{MY} 值

二.影响滴定突跃的因素

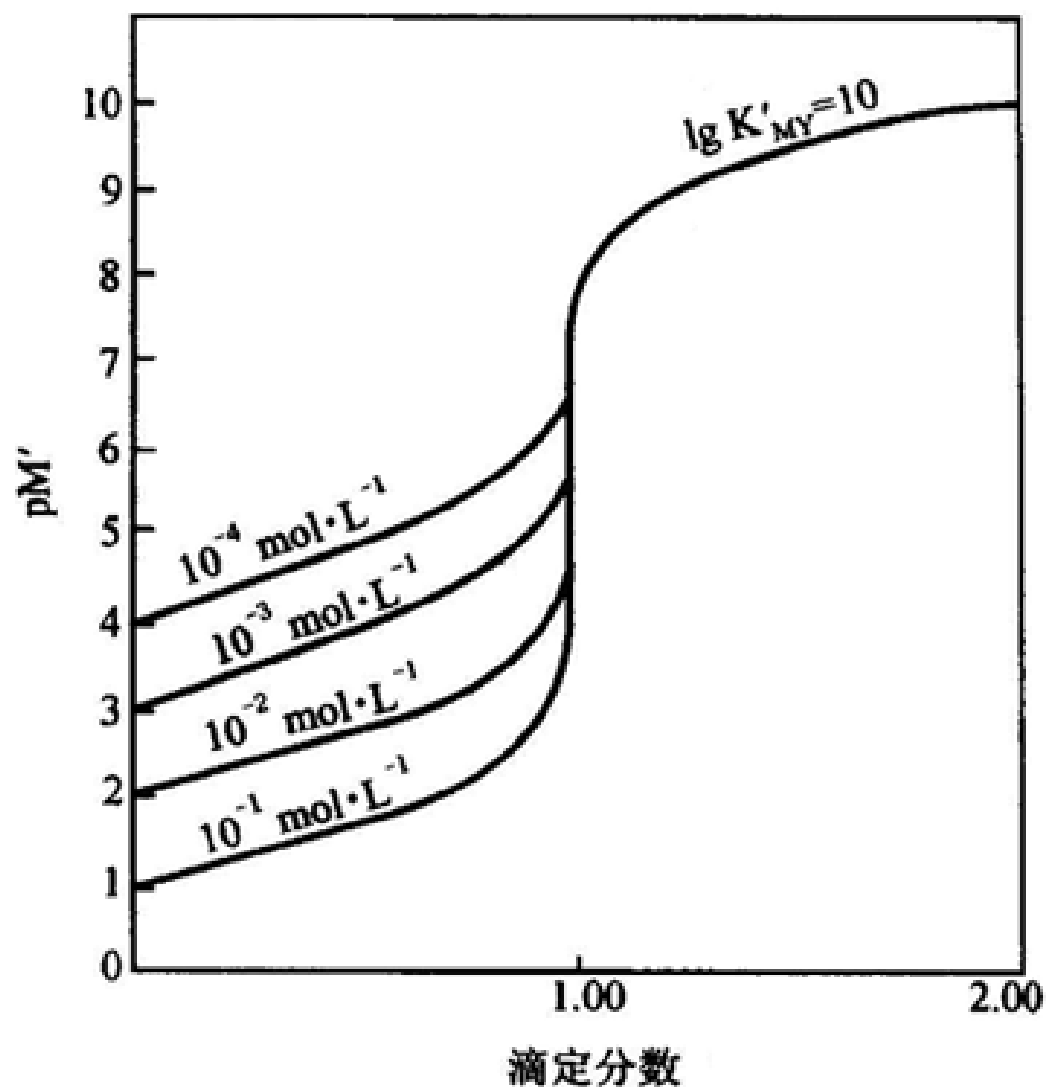
1. 配位滴定中的滴定突跃



0.01000mol/L EDTA 滴定0.01mol/L Ca^{2+}

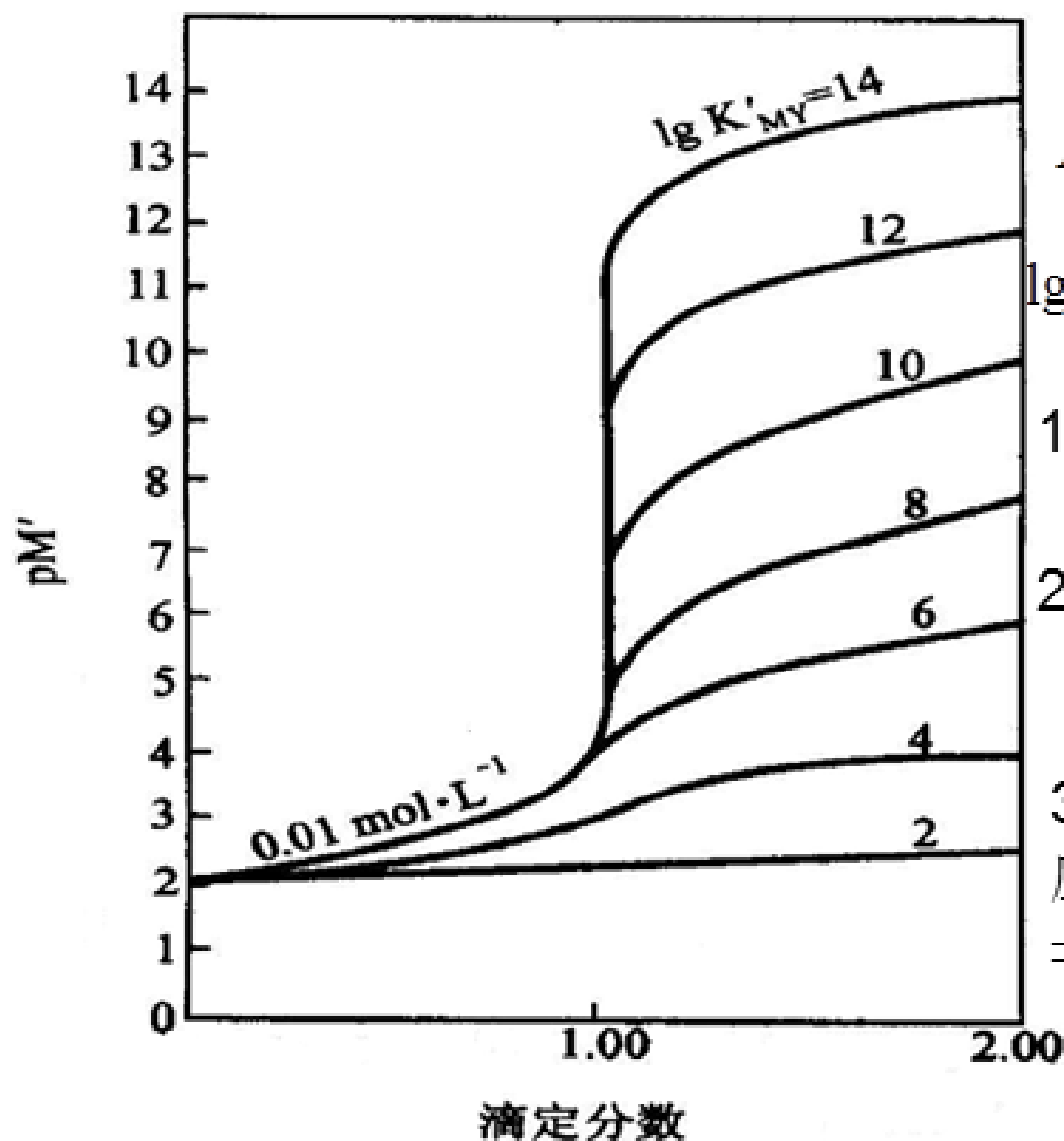
滴定分数a: 滴定过程中标准溶液与待测溶液中物质的量之比。

可见，不同pH值影响滴定曲线形状，但总形状和酸碱滴定相似。



不同浓度 EDTA 与 M 的滴定曲线

c_M 的浓度越大，
滴定曲线起点越低，
 pM' 突越就越大。



不同 $\lg K'_{MY}$ 时的滴定曲线

$K'_{MY} \uparrow \Rightarrow$ 突越越大 \uparrow 。

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

1, $K_{MY} \uparrow \Rightarrow$ 突越越大 \uparrow 。

2, 酸度 $\uparrow \Rightarrow \alpha_{Y(H)} \uparrow$

$$K'_{MY} \Rightarrow \downarrow。$$

3, 缓冲剂(对M有配位效应)或辅助络合剂浓度 \uparrow
 $\Rightarrow \alpha_{M(L)} \uparrow \Rightarrow K'_{MY} \downarrow$

➤ 以 $pM \sim a$ 作滴定曲线时，各种副反应 ($\alpha_M, \alpha_{Y(H)}$) 如何影响滴定突跃？

计量点前0.1% : α_M 因 $pM = pM' + \lg \alpha_M$

计量点后0.1% : $\alpha_{Y(H)}$ $\because [M'] \approx \frac{C_M}{K'_{MY} [Y']}$

$$\begin{aligned} pM &= pM' + \lg \alpha_M = pC_M + \lg K'_{MY} + \lg [Y'] + \lg \alpha_M \\ &= pC_M + \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y + \lg [Y'] \end{aligned}$$

结论： $\left\{ \begin{array}{l} c_M \text{ 和 } \alpha_M \\ pC_M, \lg K_{MY}, \lg [Y'] \text{ 和 } \alpha_Y \end{array} \right.$ 影响滴定曲线前部
影响滴定曲线后部

被滴定剂影响滴定曲线前部，滴定剂影响滴定曲线后部

例：用0.020mol/L EDTA滴定pH=10.0含有0.020mol/L游离氨体系中的Cu²⁺（不考虑Cu(NH₃)₄²⁺释放的NH₃），计算滴定至化学计量点及计量点前后0.1%时的pCu'和pCu值以及pY'和pY值。

解： 计量点时 $\text{Cu}^{2+} + \text{Y} = \text{CuY}$ $\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{M}} - \lg \alpha_{\text{Y}}$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 1 + 10^{4.31} \times 0.010 + 10^{7.98} \times 0.010^2 + 10^{11.02} \times 0.010^3 + 10^{13.32} \times 0.010^4 + 10^{12.86} \times 0.010^5 = 10^{5.51}$$

$$\text{pH}=10.0 \text{ 时 } \lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1.7 \quad \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} - 1 = 10^{1.7} + 10^{5.51} - 1 = 10^{5.51}$$

$$\therefore \lg K'_{\text{CuY}} = 18.80 - 0.45 - 5.51 = 12.84$$

$$\text{计量点前 } 0.1\% \quad [\text{Cu}'] = 0.1\% \times 0.02000 / 2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad p\text{Cu}' = 5.00$$

$$p\text{Cu} = p\text{Cu}' + \lg \alpha_{\text{Cu}} = 5.00 + 5.51 = 10.51 \quad \alpha_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}']}{[\text{Cu}]}$$

$$[\text{Y}'] = \frac{[\text{CuY}]}{K'_{\text{CuY}} [\text{Cu}']} = \frac{0.010}{10^{12.84} \times 10^{-5.0}} = 10^{-9.84} \text{ mol/L} \quad p\text{Y}' = 9.84$$

$$p\text{Y} = p\text{Y}' + \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 9.84 + 0.45 = 10.29$$

计量点时 $pCu'_{sp} = pY'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{CuY} + pC_{Cu}^{sp}) = \frac{1}{2}(12.84 + 2) = 7.42$

$$pCu_{sp} = 7.42 + 5.51 = 12.93 \quad pY_{sp} = 7.42 + 0.45 = 7.87$$

计量点后0.1% $[Y'] = 0.1\% \times 0.02000 / 2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

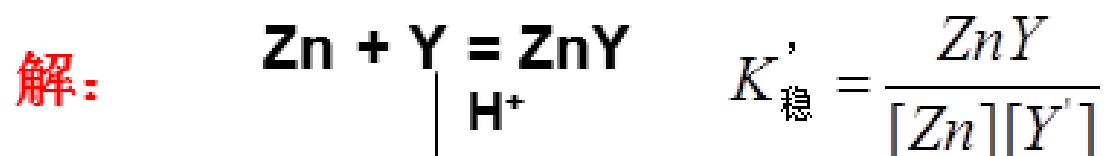
$$[Cu'] = \frac{[CuY]}{K'_{CuY}[Y']} = \frac{0.010}{10^{12.84} \times 10^{-5.0}} = 10^{-9.84} \text{ mol/L}$$

$$pCu' = 9.84 \quad pY' = 5.00$$

$$pCu = 9.84 + 5.51 = 15.35$$

$$pY = 5.00 + 0.45 = 5.45$$

例： 15mL 0.020mol/L EDTA与10mL 0.020mol/L Zn^{2+} 溶液相混合，若pH为4.0，计算 $[\text{Zn}^{2+}]$ 。若欲控制 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 10^{-7}mol/L ，问溶液pH应控制在多大？ **已知：** $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$ ， pH=4.0时 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=8.44$



(1) EDTA过量，所以混合后 $[\text{Y}'] = \frac{15 \times 0.020 - 10 \times 0.020}{10 + 15} = 0.0040 \text{ mol/L}$

$$[\text{ZnY}] = \frac{0.020 \times 10}{10 + 15} = 0.0080 \text{ mol/L}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 16.5 - 8.44 = 8.1$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{ZnY}]}{K'_{\text{ZnY}} [\text{Y}']} = \frac{0.0080}{10^{8.1} \times 0.0040} = 10^{-7.8} \text{ mol/L}$$

(2) 欲控制 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 10^{-7}mol/L

$$K'_{\text{ZnY}} = \frac{[\text{ZnY}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}']} = \frac{0.0080}{10^{-7.0} \times 0.0040} = 10^{7.3}$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 7.3 = 9.2 \quad \therefore \text{pH} \approx 3.6$$

单选题 1分

在pH=5.5的六次甲基四胺缓冲溶液中，用EDTA滴定 Zn^{2+} 至化学计量点时，以下关系正确的是

- A $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$
- B $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$
- C $[\text{Y}^{4-}] = [\text{ZnY}] / K'_{\text{ZnY}}$
- D $c(\text{Y}) = [\text{MY}]$

单选题 1分

已知 Ac^- 和 Pb^{2+} 能形成络合物，今在 $\text{pH}=5.5$ 的醋酸缓冲溶液中，用EDTA滴定等浓度的 Pb^{2+} 至化学计量点时，下列叙述不正确的是

- A $\text{pPb} = \text{pY}'$
- B $\text{pPb} = \text{pY}$
- C $\text{pPb}' = \text{pY}'$
- D $\text{pPb}' = \text{pY}$

单选题 1分

今有两份相同浓度的 Zn^{2+} 溶液，分别为 $\text{pH}=10.0$ 的氨性缓冲溶液和 $\text{pH}=5.5$ 的六次甲基四胺缓冲溶液。对 pZn 值的大小叙述正确的是

- ☐ A pZn 值相等
- ☒ B 前者的 pZn 值大于后者的 pZn 值
- ☐ C 前者的 pZn 值小于后者的 pZn 值
- ☐ D 上述三种情况均不正确

三. 终点误差

$$E_t \% = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{C_M^{ep}} \times 100\% \quad (1)$$

林邦误差公式

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

林邦误差公式的推导:

设: $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} = \lg \frac{[M']_{sp}}{[M']_{ep}}$

即 $[M']_{ep} = [M']_{sp} 10^{-\Delta pM'}$ 同理得 $[Y']_{ep} = [Y']_{sp} 10^{-\Delta pY'}$

代入 (1) 式 $E_t \% = \frac{[Y']_{sp} 10^{-\Delta pY'} - [M']_{sp} 10^{-\Delta pM'}}{C_M^{ep}} \times 100\% \quad (2)$

计量点时 $[M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K'_{MY}}}$ 且因 $C_M^{ep} \approx C_M^{sp}$

代入 (2) 式 $E_t \% = \frac{10^{-\Delta pY'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\% \quad (3)$

又因计量点时的 K'_{MY} 与终点时的 K'_{MY} 近似相等

所以 $\frac{[MY']_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}} = \frac{[MY']_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} \quad \because [MY']_{ep} \approx [MY']_{sp}$

$\therefore \frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} = \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}} \quad pM'_{ep} - pM'_{sp} = pY'_{sp} - pY'_{ep} \quad \text{即 } \Delta pM' = -\Delta pY'$

代入 (3) 式

$$E_t \% = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\% \quad (4)$$

又因 $\Delta pM' \approx \Delta pM$

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\% \quad (4')$$

一. 金属指示剂的作用原理

指示剂的理论变色点: $[MIn]=[In]$ 溶液呈混合色

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

二. 影响滴定突跃的因素

c(浓度)和 $\lg K'$

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

c_M 和 α_M

影响滴定曲线前部

pC_M 、 $\lg K_{MY}$ 、 $\lg[Y']$ 和 α_Y 影响滴定曲线后部

被滴定剂影响滴定曲线前部，滴定剂影响滴定曲线后部

$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})$$

$$pM = pM' + \lg \alpha_M$$

$$pY = pY' + \lg \alpha_Y$$

三. 终点误差

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

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\%$$

例：用0.020mol/L EDTA滴定0.020mol/L Pb^{2+} . 若pH=5.0, 终点时 $\text{pPb}_{\text{ep}}=7.0$, 问终点误差为多少? **已知：** $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$

解： pH=5.0时 查表 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.45$ 此时 Pb^{2+} 不水解

$$\lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 18.0 - 6.45 = 11.6$$

$$\text{pPb}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{PbY}} + \text{pC}_{\text{Pb}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (11.6 + 2.0) = 6.8$$

$$\Delta \text{pPb} = \text{pPb}_{\text{ep}} - \text{pPb}_{\text{sp}} = 7.0 - 6.8 = 0.2$$

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{\sqrt{10^{11.6} \times 0.010}} \times 100\% = 0.003\%$$

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

例：在pH=10.0的氨性溶液中，以 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ EDTA标准溶液滴定同浓度的 Mg^{2+} 溶液，用EBT为指示剂，能否达到 $E_t \leq 0.1\%$ 的准确度？**已知：** $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ ， $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.0$

解： Mg^{2+} 无副反应 pH=10.0时 $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8.7 - 0.45 = 8.2$$

$$\text{pMg}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{MgY}} + \text{pC}_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (8.2 + 2.0) = 5.1$$

$$\text{pH}=10.0 \text{ 时 } \lg \alpha_{\text{In}(H)} = 1.6$$

$$\text{pMg}_{\text{ep}} = \text{pMg}_t = \lg K'_{\text{MgIn}} = \lg K_{\text{MgIn}} - \lg \alpha_{\text{In}(H)} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

$$\Delta \text{pMg} = 5.4 - 5.1 = 0.3$$

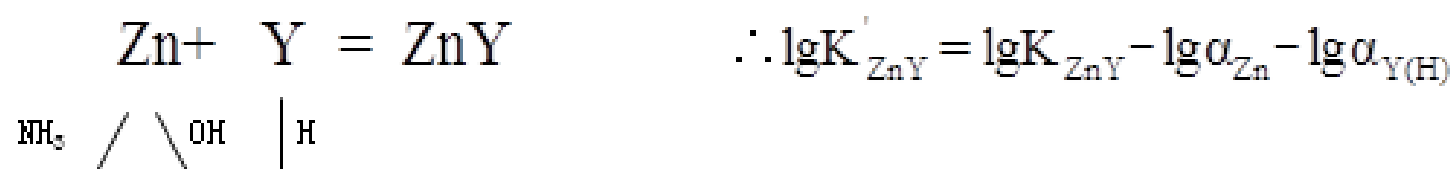
$$\therefore E_t \% = \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{\sqrt{10^{8.2} \times 0.010}} \times 100\% = 0.1\%$$

基本能达到 $E_t \leq 0.1\%$ 的准确度要求。

思考：若滴定同浓度的 Ca^{2+} 溶液，情况如何？

例： 在pH=10.0的氨性溶液中, $[\text{NH}_3]=0.20\text{mol/L}$, 以EBT为指示剂, 用 $2.00\times 10^{-2}\text{mol/L}$ EDTA标准溶液滴定同浓度的 Zn^{2+} 溶液, 求终点误差?

解： Zn^{2+} 、Y均有副反应 pH=10.0时 $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=0.45$, $\lg\alpha_{\text{Zn(OH)}}=2.4$



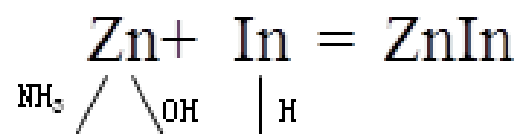
终点时 $[\text{NH}_3]=0.10\text{mol/L}$

$$\alpha_{\text{Zn(NH}_3)} = 1 + 10^{2.27} \times 0.10 + 10^{4.61} \times 0.10^2 + 10^{7.01} \times 0.10^3 + 10^{9.83} \times 0.10^4 = 10^{5.84}$$

$$\lg \alpha_{\text{Zn}} = \lg (\alpha_{\text{Zn(NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn(OH)}} - 1) = \lg (10^{5.84} + 10^{2.4} - 1) = 5.84$$

$$\therefore \lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 5.84 - 0.45 = 10.2$$

$$pZn'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{ZnY} + pC_{Zn}^{sp}) = \frac{1}{2} (10.2 + 2.0) = 6.1$$



$$pZn'_{ep} = pZn'_t = \lg K'_{ZnIn} = \lg K_{ZnIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_{Zn} = 12.2 - 5.84 = 6.36$$

$$\Delta pZn' = 6.36 - 6.1 = 0.26$$

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{0.26} - 10^{-0.26}}{\sqrt{10^{10.2} \times 0.010}} \times 100\% = 0.01\%$$

单选题 1分

以EDTA滴定金属离子M，影响滴定曲线化学计量点后突跃范围大小，哪一种说法是正确的？

- ☐ A 金属离子M的络合效应
- ☐ B 金属离子M的浓度
- ☒ C EDTA的酸效应
- ☐ D A.金属离子M的浓度及其络合效应

§ 6 配位滴定中酸度控制

Acidity Control

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

一. 配位滴定的可行性(单一金属离子)

设 $\Delta pM' = \pm 0.2$, $E_t \leq \pm 0.1\%$

据林邦公式有判别式:

$$\lg C_M^{sp} K'_{MY} \geq 6$$

当 $C_M = 0.01 \text{ mol/L}$ 时 $\lg K'_{MY} \geq 8$

例：为什么用EDTA溶液滴定 Ca^{2+} 时，必须在 $\text{pH}=10.0$ 而不能在 $\text{pH}=5.0$ 的溶液中进行，但滴定 Zn^{2+} 时，则可以在 $\text{pH}=5.0$ 时进行？

已知： $\text{pH}=10.0$ $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.45$ $\lg\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})}=2.4$

$\text{pH}=5.0$ $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.45$

$\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$ $\lg K_{\text{CaY}}=10.7$

解：

$\text{pH}=5.0$ $\lg K'_{\text{ZnY}}=16.5-6.45=10.05>8$

$\lg K'_{\text{CaY}}=10.7-6.45=4.25<8$

$\text{pH}=10.0$ $\lg K'_{\text{ZnY}}=16.5-0.45-2.4=13.65>8$

$\lg K'_{\text{CaY}}=10.7-0.45=10.25>8$

二.单一金属离子滴定的酸度控制

1.适宜酸度范围

(1) 最高酸度 ($C_M=0.01\text{mol/L}$)

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_M \geq 8$$

当只受酸度影响时: $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$

则 $\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$ 对应的pH即为最低pH (最高酸度)

见酸效应曲线



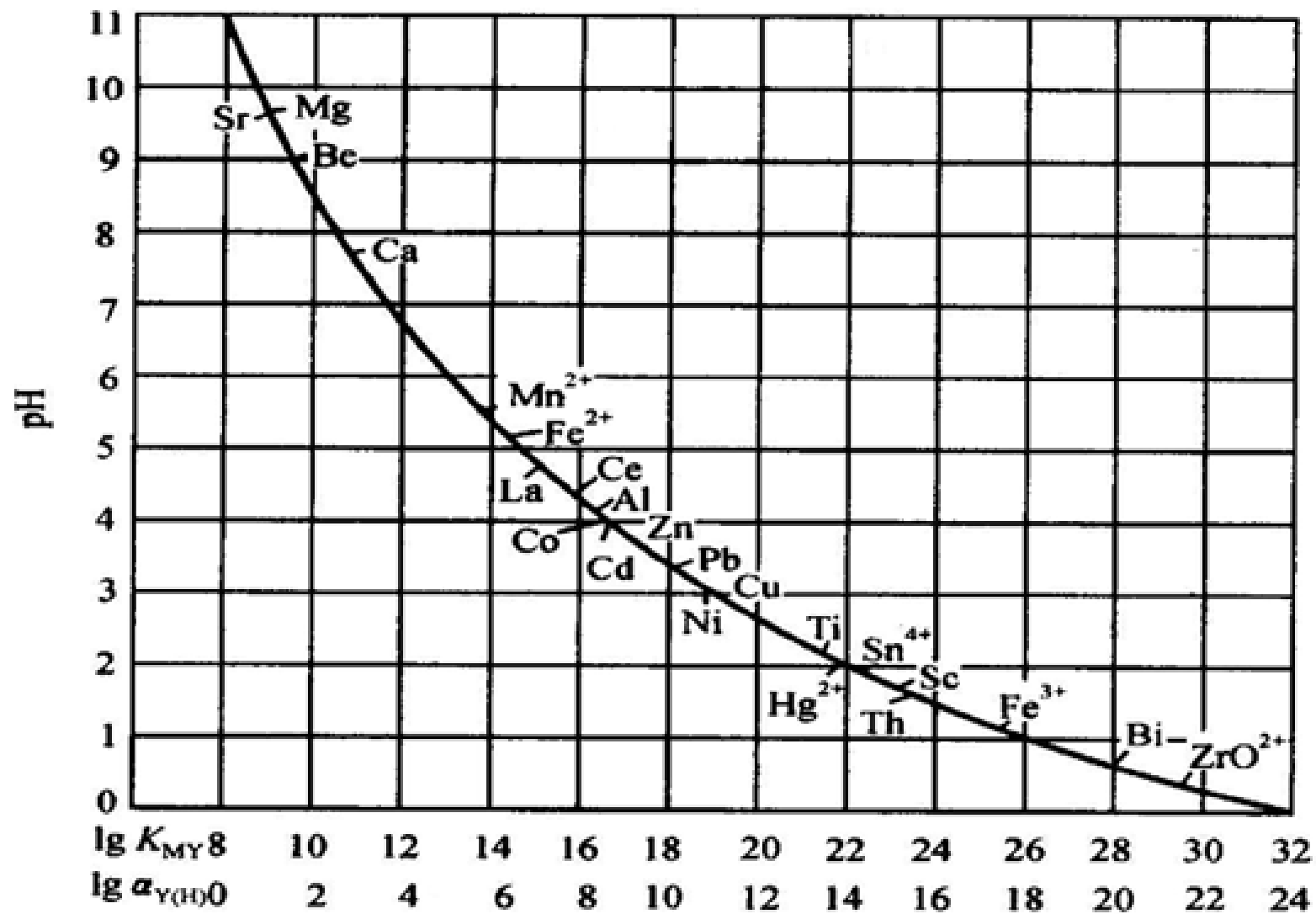
(2) 最低酸度

即 金属离子开始水解的酸度 如: $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Zn}^{2+}]}}$

2.最佳酸度

$pM_{ep} = pM_{sp}$ 时所对应的pH即为最佳酸度





EDTA 的酸效应曲线

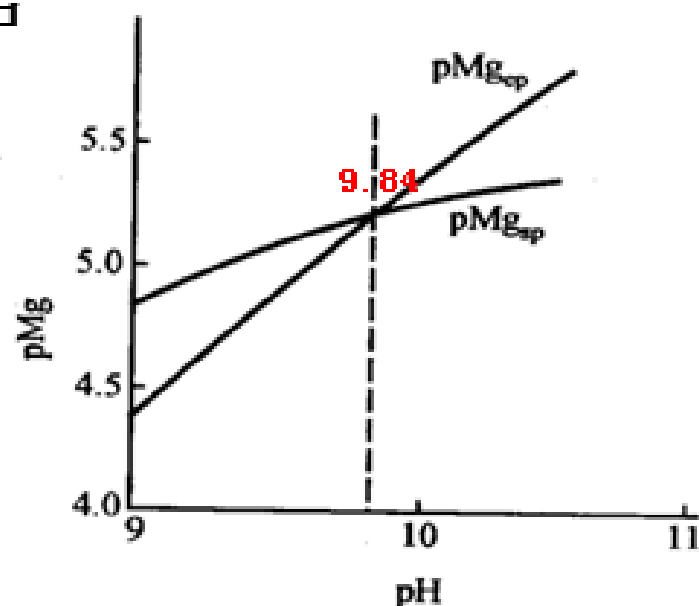


例：（P198例14）

配位滴定 Mg^{2+} 时，通常以铬黑T为指示剂，在 $\text{pH}=9.0\sim 10.5$ 的氨性溶液中进行，试以 0.010mol/L EDTA滴定 0.010mol/L Mg^{2+} 为例，讨论酸度与终点误差的关系。

解： 据不同 pH 下 pMg_{sp} 及 pMg_{ep} 计算 E_t ：

pH	pMg_{sp}	pM_{ep}	ΔpMg	$E_t/\%$
9.0	4.86	4.4	-0.46	-0.70
9.5	5.09	4.9	-0.19	-0.15
9.7	5.17	5.09	-0.08	-0.05
9.8	5.21	5.19	-0.02	-0.01
9.9	5.24	5.29	0.05	0.03
10.0	5.28	5.39	0.11	0.05
10.5	5.38	5.82	0.44	0.20



pMg_{sp} 及 pMg_{ep} 与 pH 的关系

三.混合离子选择滴定的可行性判断

1. 分别滴定的判断

当存在共存离子N时 $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$

设 $\Delta pM' = \pm 0.2$, $E_t \leq \pm 0.3\%$

据林邦公式有判别依据:

$$\lg C_M^{sp} K'_{MY} \geq 5$$

当 $C_M = 0.01 \text{ mol/L}$ 时 $\lg K'_{MY} \geq 7$

2. 讨论（设M无副反应）

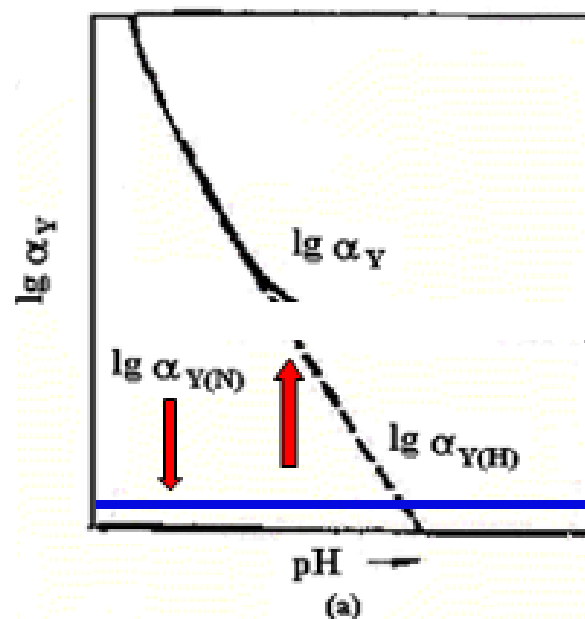
(1) 当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ 时 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)}$

N 对 M 的配位反应基本无影响，
若 N 与指示剂也不起作用，则 N
对 M 的滴定就没有影响，与单独
滴定 M 情况一样，计算 K'_{MY} ，并
按 $\lg C_M K'_{MY} \geq 5$ 来判断能否准确
滴定。

(2) 当 $\alpha_{Y(H)}$ 与 $\alpha_{Y(N)}$ 相近时

则 $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$ 计算 K'_{MY}

然后按 $\lg C_M K'_{MY} \geq 5$ 来判断能否准确滴定



lg α_Y 与 pH 关系的示意图

(3) 当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$ 时 即 N 干扰最严重的情况 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$

此时应有 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)} \geq 7$

$$\text{因 } K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(N)}} = \frac{K_{MY}}{1 + K_{NY} [N]} \approx \frac{K_{MY}}{K_{NY} [N]}$$

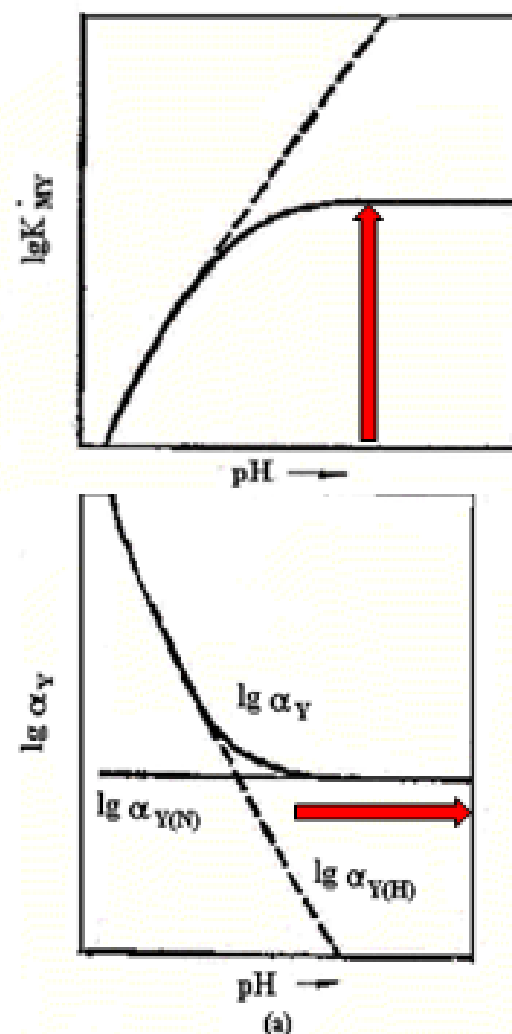
$$\lg C_M K'_{MY} = \lg C_M + \lg K_{MY} - \lg K_{NY} - \lg [N]$$

当 N 无其它副反应时 $[N] = C_N$

$$\lg C_M K'_{MY} = \lg K_{MY} C_M - \lg K_{NY} C_N \geq 5$$

即 $\Delta \lg KC \geq 5$

当 $C_M = C_N$ 时 $\Delta \lg K \geq 5$



lg α_Y 与 pH 关系的示意图

当有共存离子存在时可不加掩蔽剂或不需分离而准确选择滴定的条件:

也即分别滴定的判别式:

$$\Delta \lg KC \geq 5 \text{ 或 } \Delta \lg K \geq 5 \text{ (等浓度)}$$

注意: (1) 若存在能与M及N产生配位效应的辅助配位剂L, 则此时应为:

$$\lg K_{MY} \frac{C_M}{\alpha_{M(L)}} - \lg K_{NY} \frac{C_N}{\alpha_{N(L)}} \geq 5$$

$$\text{或} \quad \Delta \lg KC / \alpha \geq 5$$

(2) 应注意N对指示剂是否有作用而对M的滴定产生干扰

单选题 1分

以 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ EDTA滴定同浓度的 Zn^{2+} ，若 $\Delta \text{pM} = 0.2$, $E_t = 0.1\%$ ，要求 $\lg K'_{\text{MY}}$ 的最小值是多少？

A 5

B 6

C 7

D 8

单选题 1分

以 EDTA 滴定同浓度的金属离子 M，已知检测终点时， $\Delta pM=0.2$ ， $K'_{MY}=10^{9.0}$ ，要求 $E_t=0.1\%$ ，则被测离子 M 的最低原始浓度是多少？

- ☐ A. 0.010 mol/L
- ☐ B. 0.020 mol/L
- ☐ C. 0.0010 mol/L
- ☒ D. 0.0020 mol/L

单选题 1分

为了滴定水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量，以下消除少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 干扰的方法中，哪一种是正确的？

- ☐ A 于pH=10的氨性溶液中直接加入三乙醇胺
- ☐ B 于酸性溶液中加入KCN，然后调至pH=10
- ☒ C 于酸性溶液中加入三乙醇胺，然后调制pH=10的氨性溶液
- ☐ D 加入三乙醇胺时，不需要考虑溶液的酸碱性

四.分别滴定的酸度控制

如何控制
酸度呢?

可通过控制酸度选择滴定的条件

$$\lg C_M K'_{MY} = \lg K_{MY} + \lg C_M - \lg K_{NY} - \lg C_N = \Delta \lg KC \geq 5$$

例：滴定等浓度的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 混合液中的 Cu^{2+}

已知：

$$\lg K_{\text{CuY}} = 18.8, \lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$$

$$\text{由于 } \Delta \lg K = 18.8 - 16.5 = 2.3 < 5$$

所以无论调节到哪个酸度都无法选择滴定 Cu^{2+}

又例：滴定 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 混合液中的 Bi^{3+}

已知：

$$\lg K_{\text{BiY}} = 27.94, \lg K_{\text{PbY}} = 18.04$$

$$\Delta \lg K = 27.94 - 18.04 = 9.9 > 5$$

所以可以通过控制酸度选择滴定 Bi^{3+}

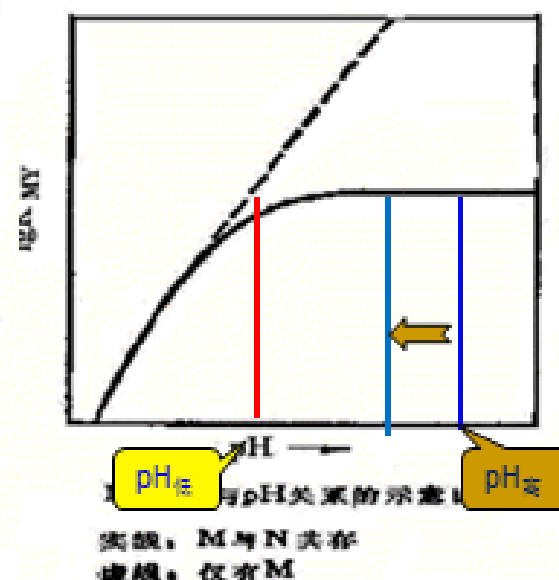
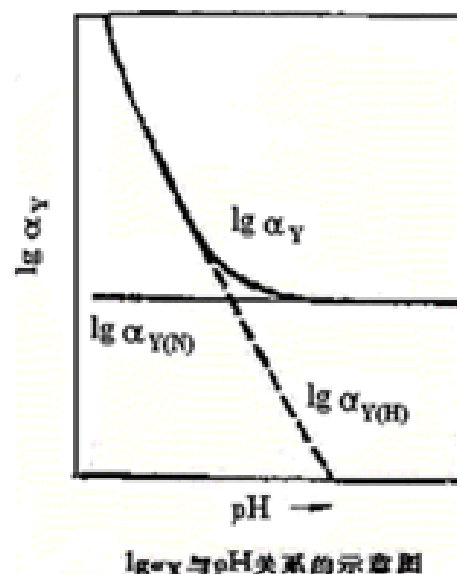
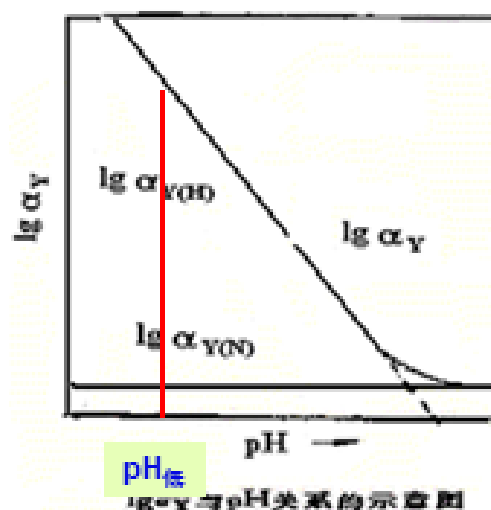
1. 适宜酸度范围

(1) 最高酸度 (最低pH)

当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ 时 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)}$ ，类似于单一金属离子滴定
 $\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 7$ 时对应的pH值
 当 $\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(H)}$ 时 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$
 取 K'_{MY} 刚达最大时，即 $\alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(N)}$ 时对应的pH值

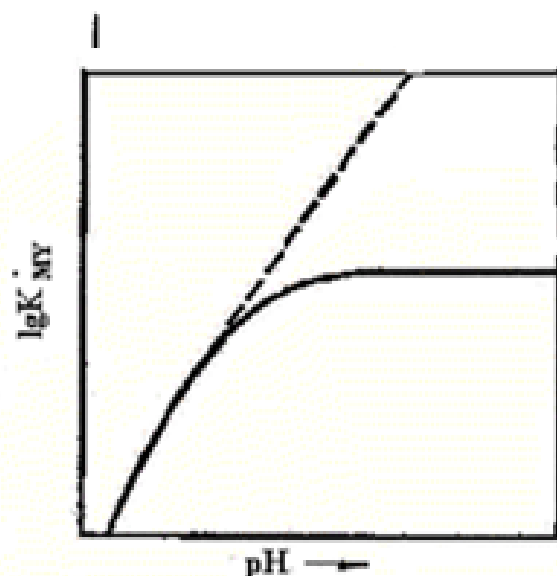
(2) 最低酸度 (最高pH)

M 离子的水解酸度
 (N在此酸度范围内与指示剂不显色)
 调整至N与指示剂不显色的酸度
 (当N在M离子的水解酸度与指示剂有显色作用时)

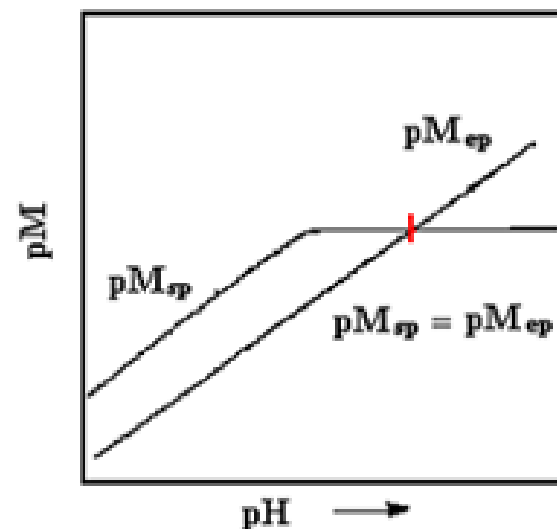


2. 最佳酸度

- (1) 当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ 时 与单一金属离子滴定一样
- (2) 当 $\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(H)}$ 时 使 $\lg K'_{MY}$ 达到最大, 并因 $pM_{sp}(\lg K'_{MY})$ 在一定 pH 范围内不变
- 使 $pM_{sp} = pM_{ep}$
对应的 pH 即为最佳酸度



pM_{sp} 及 pM_{ep} 与 pH 的关系



(c) pM_{sp} , pM_{ep} 与 pH 的关系

例p220 16: 溶液中含有0.020mol/L的Th(IV)、La³⁺, 用0.020mol/L的EDTA滴定, 计算:

- (1) 滴定Th(IV)的合适酸度范围;
- (2) 以二甲酚橙为指示剂滴定Th(IV)的最佳pH值;
- (3) 以二甲酚橙为指示剂在pH=5.5继续滴定La³⁺, 终点误差多大?

已知: $\lg K_{LaY}=15.5$, $\lg K_{ThY}=23.2$ $K_{sp(Th(OH)_4)}=10^{-44.89}$, $K_{sp(La(OH)_3)}=10^{-18.8}$

解: $\because \Delta \lg K = 23.2 - 15.5 = 7.7 > 5$ 可以通过控制酸度选择滴定Th(IV)

(1) 滴定Th(IV)的合适酸度范围

最高酸度 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg \alpha_{Y(La)} = \lg(1 + 10^{15.5} \times 0.010) = 13.5$
对应的pH约为2.0

最低酸度 $[OH^-] = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{C_{Th}}} = \sqrt[4]{\frac{10^{-44.89}}{0.020}} = 10^{-10.80} \text{ mol/L}$ pH=3.2

由题意知, La³⁺与XO在pH为1.0~2.5时不显色, 则pH>2.5可能显色而影响Th(IV)的滴定, 所以滴定Th(IV)的合适酸度范围为**2.0~2.5**。

(2) 以二甲酚橙为指示剂滴定Th(IV)的最佳pH值

$$\lg K'_{\text{ThY}} = \lg K_{\text{ThY}} - \lg \alpha_{\text{Y(La)}} = 23.2 - \lg(1 + 10^{15.5} \times 0.010) = 9.7$$

$$\text{pTh}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ThY}} + \text{pC}_{\text{Th}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (9.7 + 2.0) = 5.8$$

pH=2.5时pTh_{sp}与pTh_t最接近，故最佳pH为2.5

(3) 以二甲酚橙为指示剂在pH=5.5继续滴定La³⁺的终点误差

$$\text{pH}=5.5 \text{ 时 } \lg \alpha_{\text{Y(H)}}=5.5 \quad C_{\text{La}}^{\text{sp}} = \frac{0.020}{3} = 10^{-2.2} \text{ mol/L}$$

$$\lg K'_{\text{LaY}} = 15.5 - 5.5 = 10.0$$

$$\text{pLa}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{LaY}} + \text{pC}_{\text{La}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (10.0 + 2.2) = 6.1$$

$$\Delta \text{pLa} = 5.0 - 6.1 = -1.1$$

$$\therefore E_{\text{t}} \% = \frac{10^{-1.1} - 10^{1.1}}{\sqrt{10^{10.0} \times 10^{-2.2}}} \times 100\% = -0.15\%$$



§ 7 提高配位滴定选择性的途径

Approaches for Improvement the Selectivity of Complex Titration

一. 利用掩蔽剂

1. 配位掩蔽法

加入掩蔽剂L, 使 $\lg K_{MY} C_M - \lg K_{NY} \frac{C_N}{\alpha_{N(L)}} \geq 5$

配位掩蔽剂(p203): 注意使用的酸度

● 无机掩蔽剂: **KCN**, **NH₄F (NaF)**

● 有机掩蔽剂:

●●型配体: 乙酰丙酮, 酒石酸, 柠檬酸, 草酸, 磺基水杨酸等

NN型配体: 1,10-邻二氮菲, 乙二胺

ON型配体: 三乙醇胺

含硫型配体等

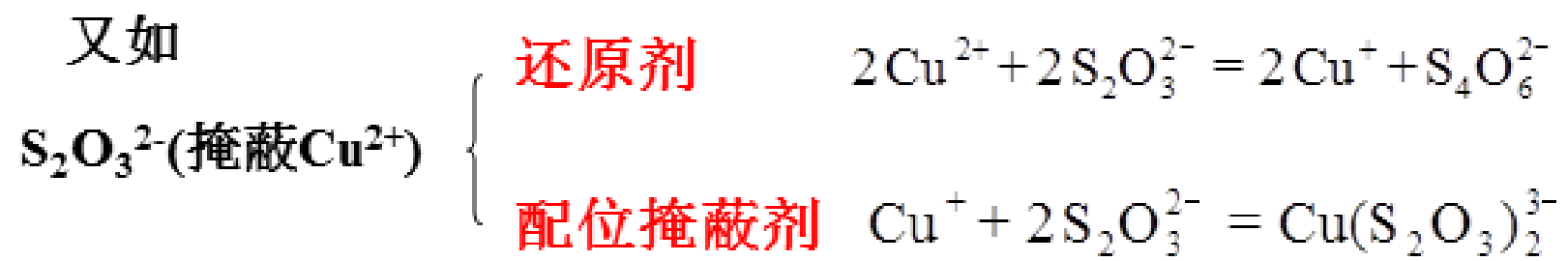
2. 沉淀掩蔽法

例 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中选择滴定 Ca^{2+} ，加入强碱使 $\text{pH} > 12$ ，生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，以掩蔽 Mg^{2+}

3. 氧化还原掩蔽法

如 $\lg K_{\text{Fe(III)Y}} = 25.1$ $\lg K_{\text{Fe(II)Y}} = 14.33$

又如

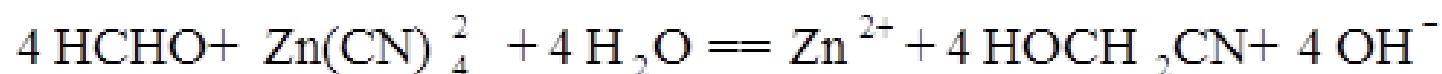


二. 利用解蔽剂

1、氟化物解蔽法 （测定 Al^{3+} 、 Sn(IV) 、 Ti(IV) ）

2、苦杏仁酸解蔽法 （测定 Sn(IV) 、 Ti(IV) ）

3、甲醛解蔽法 （测定 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} ）



三. 改用其它滴定剂

如：	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\lg K_{\text{MEDTP}}$	15.4	7.8	6.0
$\lg K_{\text{MEDTA}}$	18.8	16.5	16.46

§ 8 配位滴定方式及应用

Mode and Application of Complex Titration

一、配位滴定方式

- 1 直接滴定法
- 2 返滴定法
- 3 置换滴定法
- 4 间接滴定法

二、标准溶液的配制和标定

三、配位滴定结果计算

例：用0.020mol/L的EDTA滴定浓度为0.020mol/L的 La^{3+} 和0.050mol/L的 Mg^{2+} 混合溶液中的 La^{3+} ，设 $\Delta\text{pLa}'=0.2\text{pM}$ 单位，欲要求 $\text{Et} \leq 0.5\%$ 时，合适的酸度范围多大？若以二甲酚橙为指示剂， $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.1$ $\alpha_{\text{Y}(\text{N})}$ 时，滴定 La^{3+} 的终点误差为多大？
已知： $\lg K_{\text{LaY}}=15.5$ ， $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$

解： $\Delta\text{pLa}'=0.2\text{pM}$ 要求 $\text{Et} \leq 0.5\%$

据林邦公式有： $\lg C_{\text{M}} K'_{\text{MY}} \geq 4.56$ 或 $\Delta \lg KC \geq 4.56$

$$\therefore \Delta \lg KC = \lg(10^{15.5} \times 0.010) - \lg(10^{8.7} \times 0.025) = 6.4 > 4.56$$

可以通过控制酸度选择滴定 La^{3+}

(1) 滴定La³⁺的合适酸度范围

最高酸度 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg \alpha_{Y(Mg)} = \lg(1 + 10^{8.7} \times 0.025) = 7.10$

对应的pH约为4.7

最低酸度 $[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{C_{La}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{0.020}} = 10^{-5.7} \text{ mol/L}$ **pH=8.3**

(2) 以二甲酚橙为指示剂, $\alpha_{Y(H)}=0.1 \alpha_{Y(Mg)}$ 时

$\alpha_{Y(H)} = 0.1 \times 10^{7.10} = 10^{6.10}$ **对应pH为5.2 此时 pLa_{ep}=4.7**

$$\lg K'_{LaY} = \lg K_{LaY} - \lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Mg)}) = 15.50 - \lg(10^{6.10} + 10^{7.10}) = 8.36$$

$$\text{pLa}_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{LaY} + \text{p}C_{La}^{sp}) = \frac{1}{2}(8.36 + 2.0) = 5.18 \quad \Delta \text{pLa} = 4.7 - 5.18 = -0.48$$

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{-0.48} - 10^{0.48}}{\sqrt{10^{8.36} \times 0.010}} \times 100\% = -0.2\%$$

例：浓度均为 0.020mol/L 的 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 混合溶液，用等浓度的EDTA滴定其中的 Cd^{2+} ，已知： $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$ ， $\lg K_{\text{HgY}}=21.7$ 。问：

- (1) 用KI掩蔽其中的 Hg^{2+} ，使终点时 I^- 的游离浓度为 0.01mol/L ，能否完全掩蔽 Hg^{2+} ，而准确滴定 Cd^{2+} ，合适的酸度范围多大？
- (2) 已知二甲酚橙与 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 都显色，在 $\text{pH}=6.0$ 时 $\lg K'_{\text{CdIn}}=5.5$ ， $\lg K'_{\text{HgIn}}=9.0$ ，能否用二甲酚橙作 Cd^{2+} 的指示剂，终点误差多大？

解: $\because \Delta \lg K = 16.46 - 21.7 = -5.24 < 5$

所以应加入掩蔽剂以掩蔽 Hg^{2+} , 而选择滴定 Cd^{2+}

(1) 经计算 $\alpha_{\text{Hg(I)}} = 10^{22.03}$ $\alpha_{\text{Cd(I)}} = 10^{0.40}$

$$\alpha_{\text{Y(Hg)}} = 1 + K_{\text{HgY}} [\text{Hg}] = 1 + 10^{21.7} \times \frac{0.010}{10^{22.03}} \approx 1 \quad \text{能完全掩蔽Hg}^{2+}$$

$$\begin{aligned} \because \Delta \lg K \frac{C}{\alpha} &= \lg K_{\text{CdY}} - \lg K_{\text{HgY}} + \lg \alpha_{\text{Hg(I)}} - \lg \alpha_{\text{Cd(I)}} \\ &= 16.46 - 21.7 + 22.03 - 0.40 = 16.39 > 5 \end{aligned}$$

Hg^{2+} 已完全掩蔽, 可以准确滴定 Cd^{2+} , 合适的酸度范围可按单独滴定 Cd^{2+} 考虑

最高酸度 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{MY}} - 7 = 16.46 - 7 = 9.46$ 对应的pH约为3.5

最低酸度 $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{Cd}}}} = \sqrt{\frac{10^{13.60}}{0.020}} = 10^{-5.95} \text{ mol/L}$ pH=8.05

(2) pH=6.0时 $\lg\alpha_{Y(H)}=4.65$ 所以 $\alpha_Y=\alpha_{Y(H)}$

$$\lg K'_{CdY} = \lg K_{CdY} - \lg\alpha_{Y(H)} - \lg\alpha_{Cd(I)} = 16.46 - 4.65 - 0.40 = 11.41$$

$$pCd'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{CdY} + pC_{Cd}^{sp}) = \frac{1}{2} (11.41 + 2.0) = 6.7$$

此时

$$[Hg] = \frac{0.010}{10^{22.03}} = 10^{-24.03} \text{ mol/L} < 10^{-9.0}$$

Hg^{2+} 达不到与XO显色浓度，不会影响 Cd^{2+} 的滴定

$$pCd'_t = \lg K'_{CdIn} = \lg K_{CdIn} - \lg\alpha_{In(H)} - \lg\alpha_{Cd(I)} = 5.5 - 0.40 = 5.1$$

$$\Delta pCd' = 5.1 - 6.7 = -1.6$$

$$\therefore E_t \% = \frac{10^{-1.6} - 10^{1.6}}{\sqrt{10^{11.41} \times 0.010}} \times 100\% = -0.08\%$$



补充题

- 1、在 $\text{pH}=5.5$ 时，用 0.020mol/L EDTA滴定浓度均为 0.020mol/L Pb^{2+} , Al^{3+} 溶液中的 Pb^{2+} ，若加入 NH_4F 掩蔽 Al^{3+} ，并使终点时游离 F^- 的浓度为 0.01mol/L . 计算化学计量点时的 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sp}}$ 及EDTA铝配合物的浓度 $[\text{AlY}]_{\text{sp}}$.
- 2、在含有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 $\text{pH}=9.0$ 的氨性缓冲液中， $C_{\text{C}_2\text{O}_4}=0.3\text{mol/L}$, $C_{\text{NH}_3}=0.2\text{mol/L}$. 用 0.020mol/L EDTA滴定同浓度的 Cu^{2+} 溶液，计算计量点及计量点前后 0.1% 时的 pCu' 和 pCu 以及 pY' 和 pY 值.