高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Chapter 4

Coordination titration (Complexometry)

Lecture 1

Lectured by Shouguo Wu

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Section 1

An overview on coordination titration

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第一节　概述

- **配位滴定法：** 又称络合滴定法

  coordination　　complexation

  以配位反应为基础的滴定分析方法
- **滴定条件：titration conditions**

  定量、完全、迅速、且有指示终点的方法
- **配体种类：types of ligands**

  无机配体：分级络合物，简单、不稳定

  有机配体：低配合比的螯合物，复杂而稳定
- **常用有机氨羧配体**——乙二胺四乙酸

  Ethylene diamine tetraacetic acid；EDTA

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

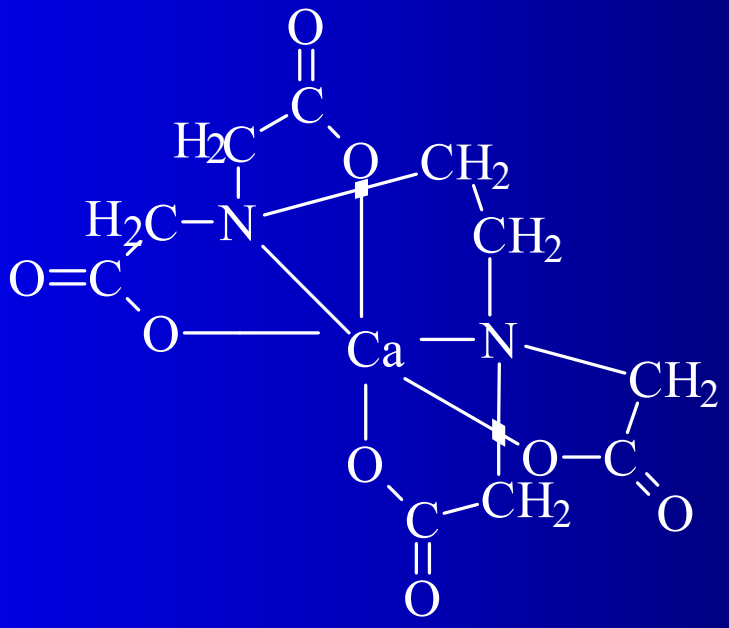
分析化学中的配合物

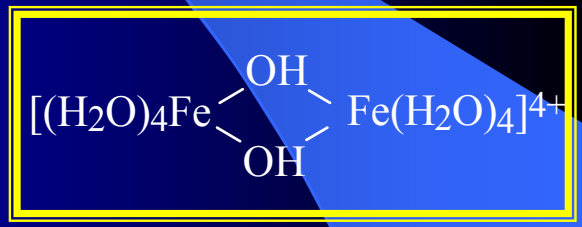
简单配合物

螯合物

多核配合物

$Cu(NH_3)_4^{2+}$





完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1 分析化学中的常见配合物

Common coordinative compounds in analytical chemistry

（1） 简单配合物 Inorganic ligands

无机配体: F^-, NH_3, SCN^-, CN^-, Cl^-

缺点:1)稳定性小 unstable

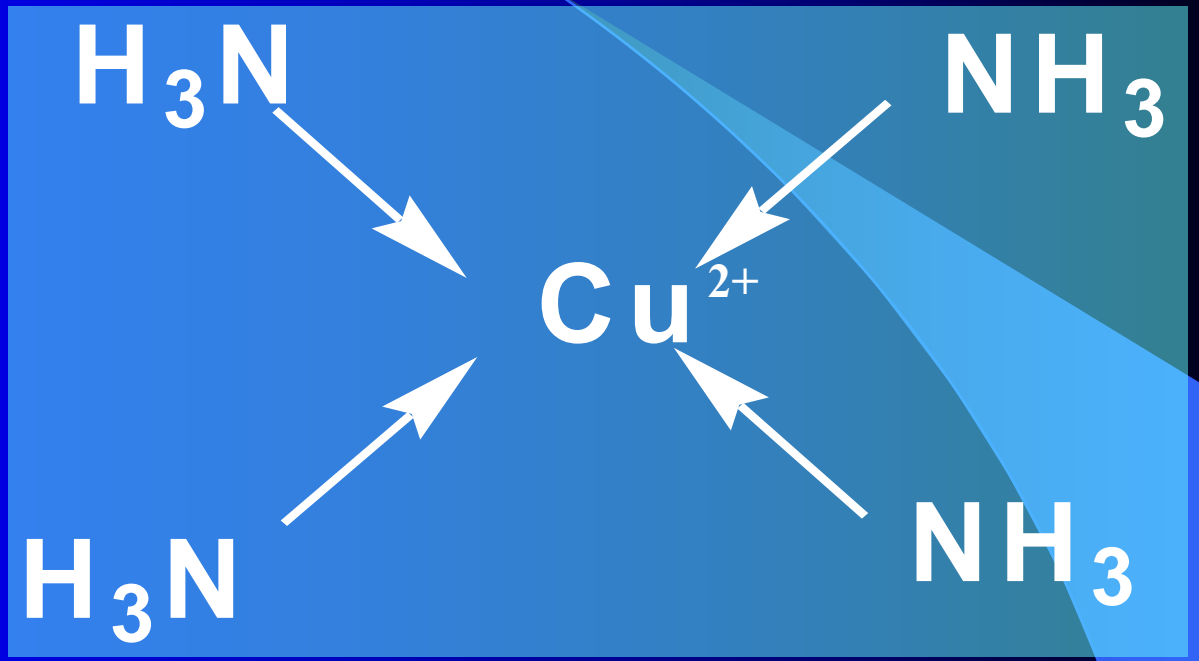
2)逐级络合现象 multistage coordination

3)选择性差 non-selective

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Cu^{2+}-NH_3 络合物



$\lg K_1 \sim K_4$：4.1、3.5、2.9、2.1

$\lg K_{总} = 12.6$

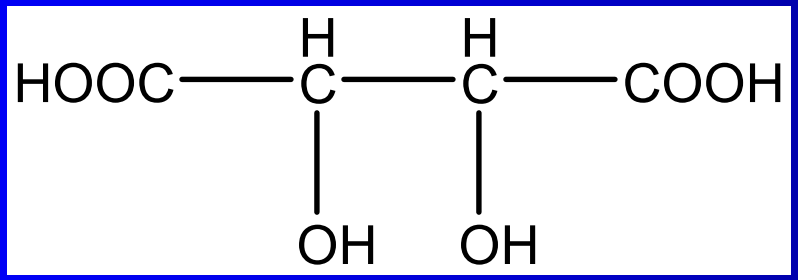
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

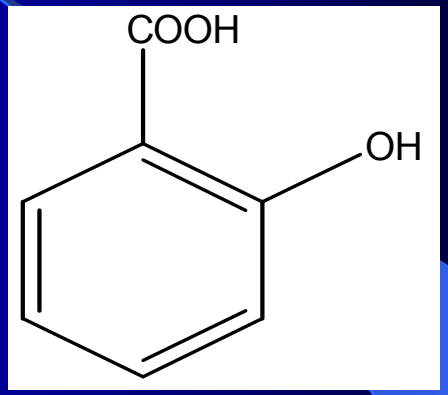
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（2） 螯合物 Chelates

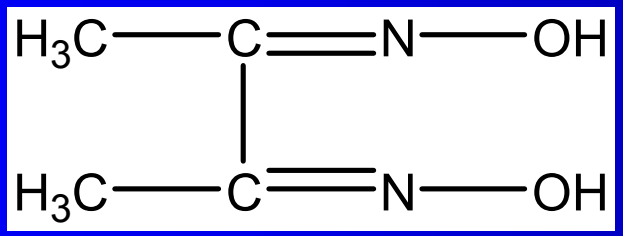
有机配体：Organic ligands

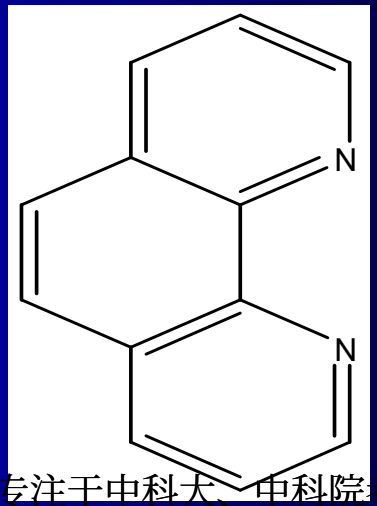
“OO” type





“NN” type



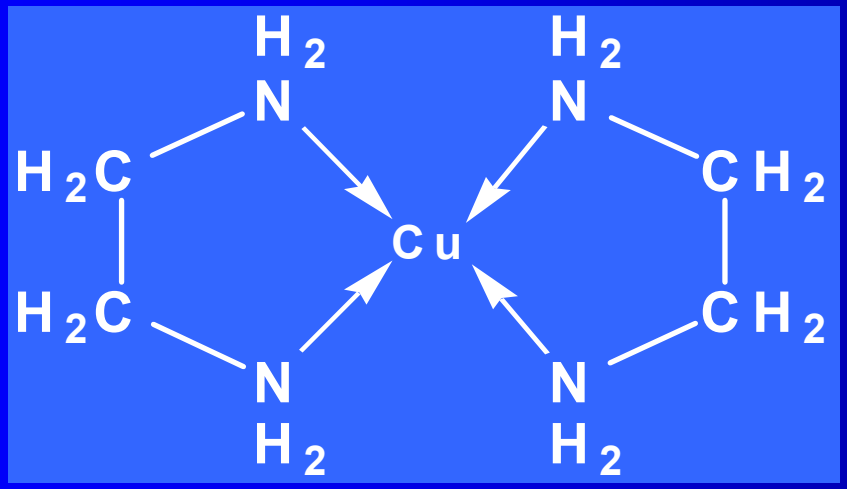


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

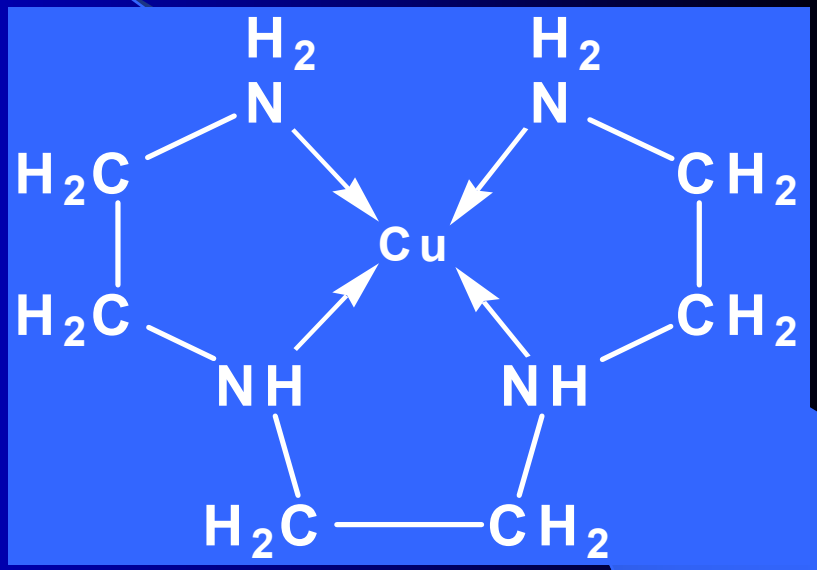
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

“NN” type

乙二胺 - Cu^{2+}



三乙撑四胺 - Cu^{2+}



$\lg K_1=10.6$，$\lg K_2=9.0$

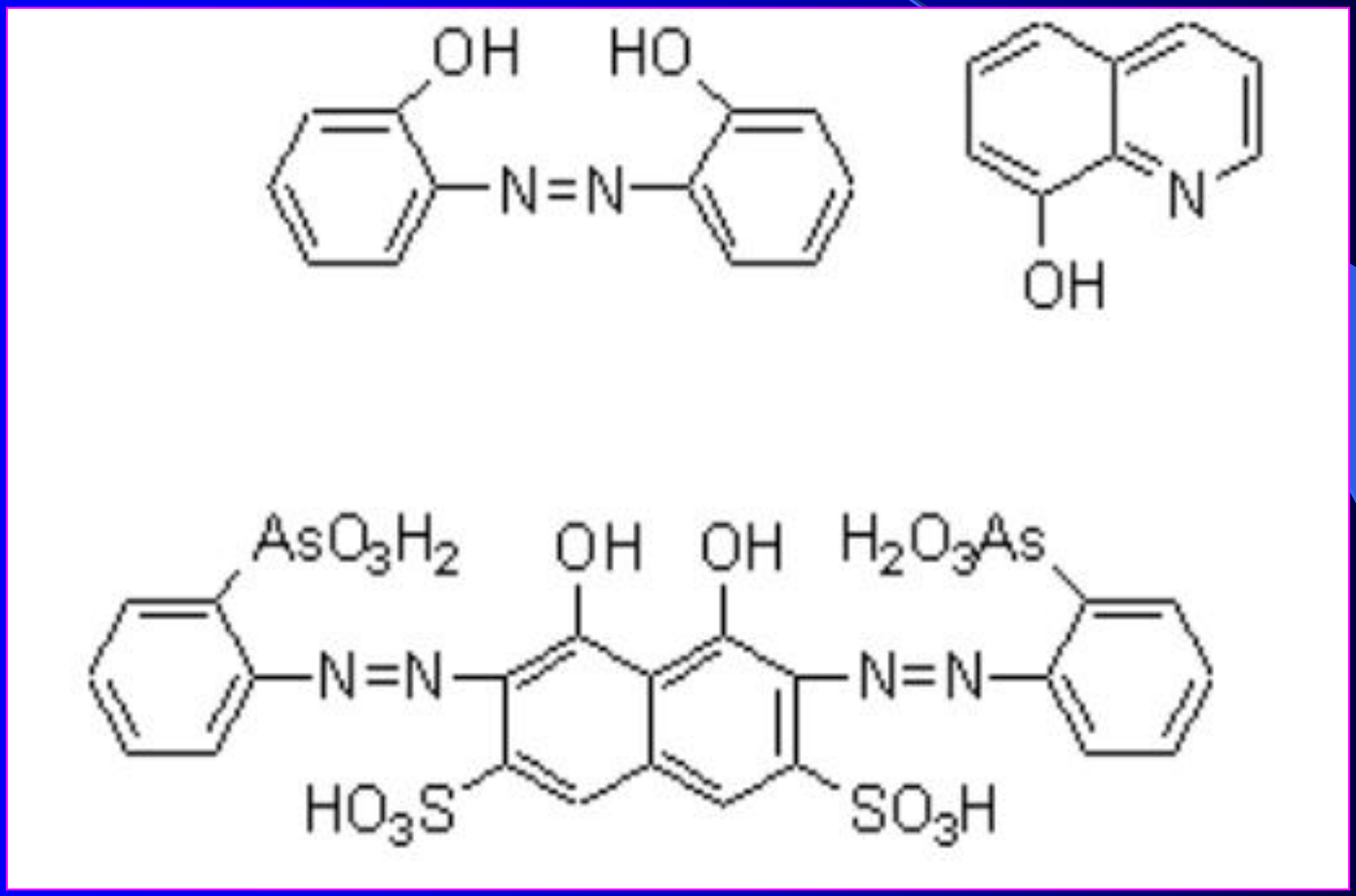
$\lg K_{总}=19.6$

$\lg K=20.6$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

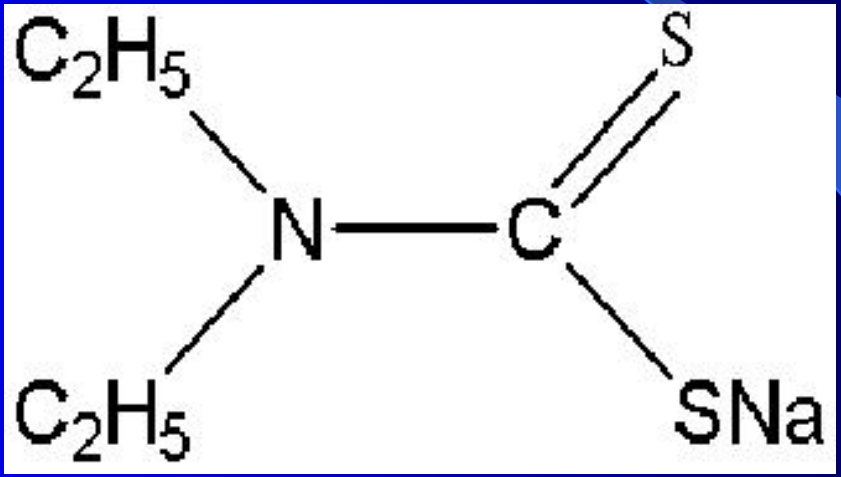
“NO” type



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

“SS” type

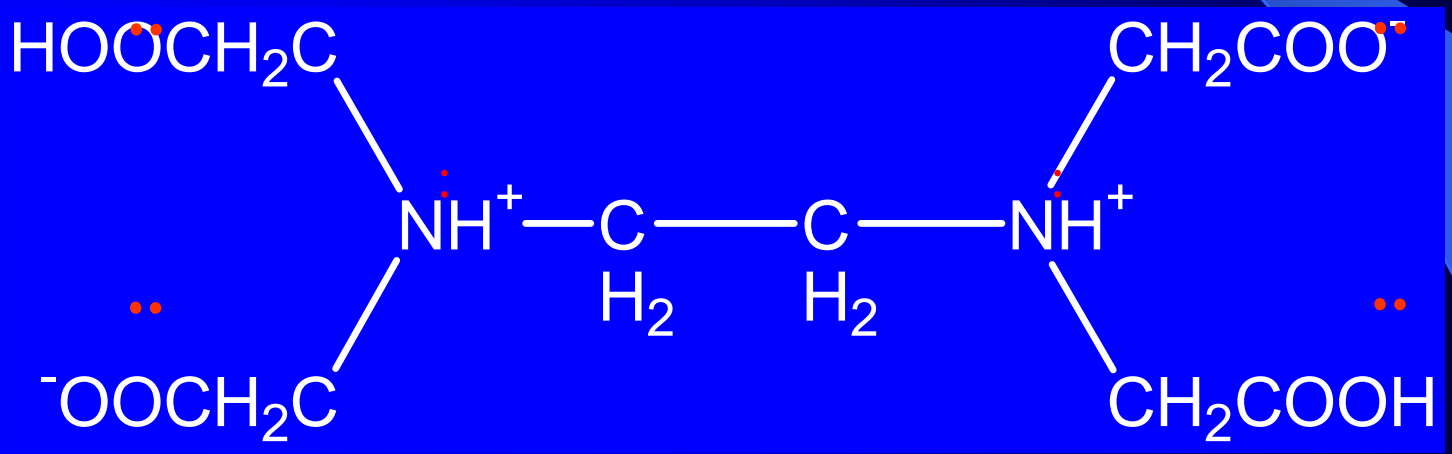


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

氨羧络合剂
aminocarboxyl chelating agents

乙二胺四乙酸(EDTA)
(Ethylene diamine tetraacetic acid)



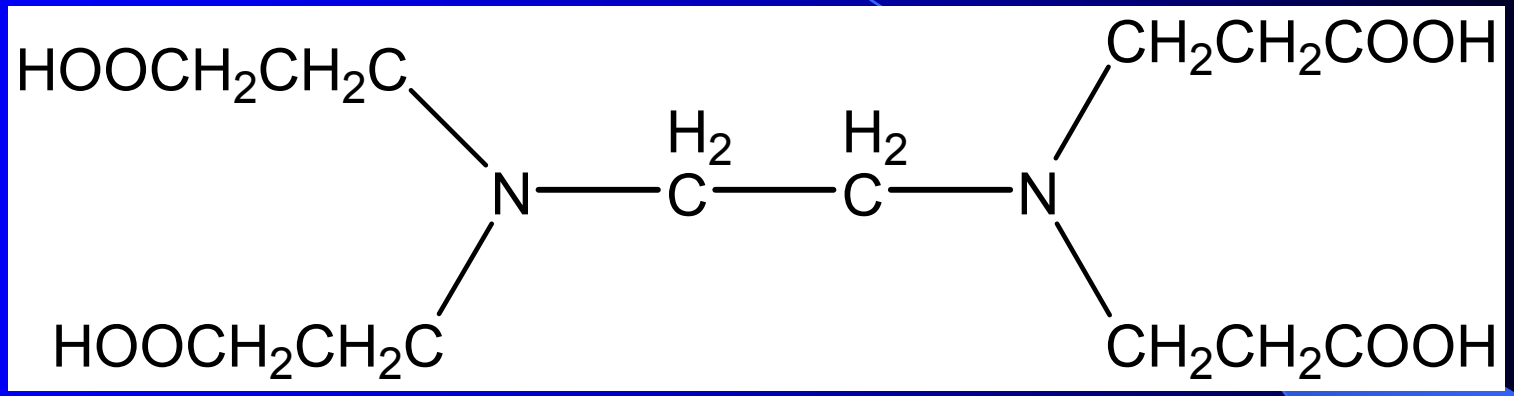
乙二胺四乙酸 (H_4Y)

乙二胺四乙酸二钠盐 (Na_2H_2Y)

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

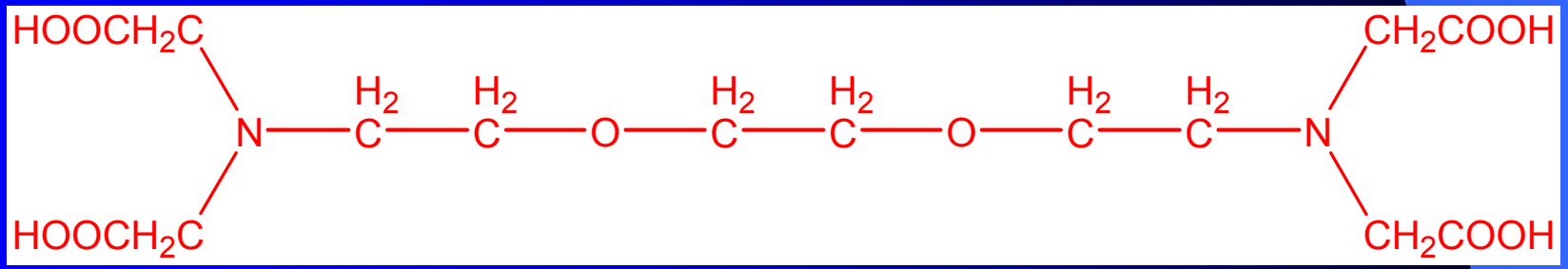
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

乙二胺四丙酸(EDTP)
Ethylene diamine tetrapropyl acid



乙二胺二乙醚四乙酸(EGTA)

- **Ethylene glyceroldiamine tetraacetic acid**

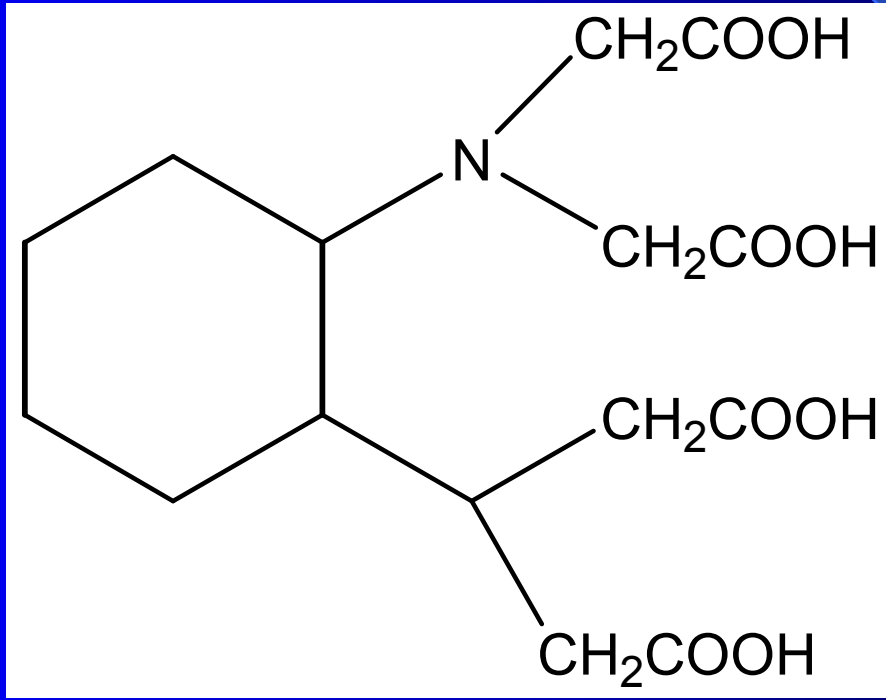


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

环已烷二胺四乙酸(CyDTA)

- **Cyclohexane diamine tetraacetic acid**



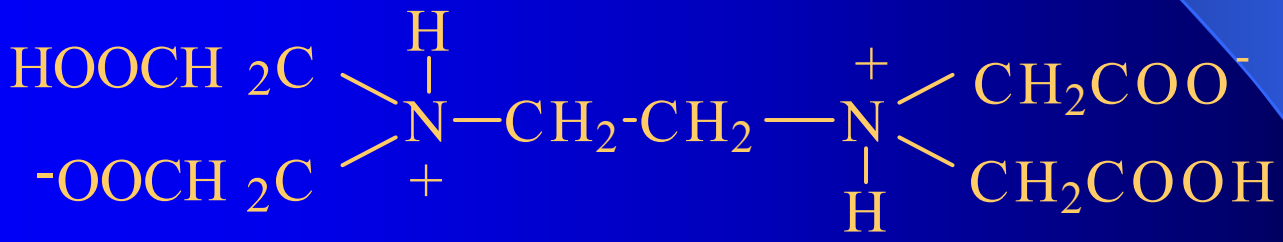
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

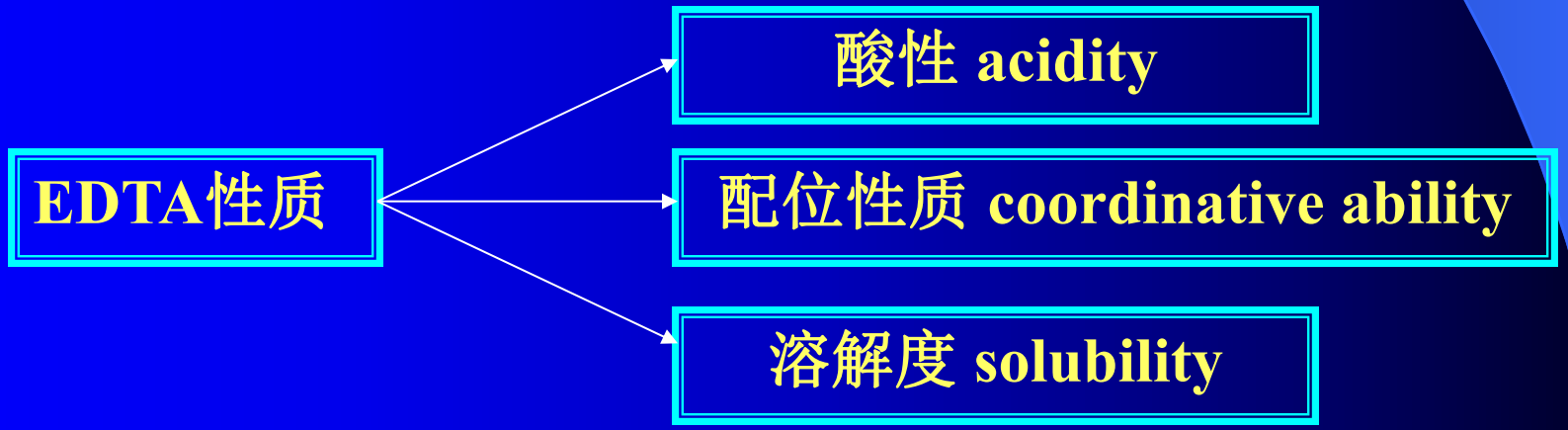
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2 EDTA及其配合物

EDTA 乙二胺四乙酸

Ethylene diamine tetraacetic acid



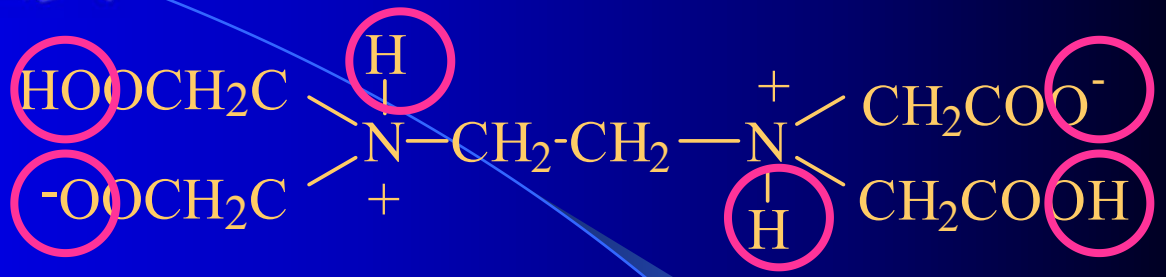


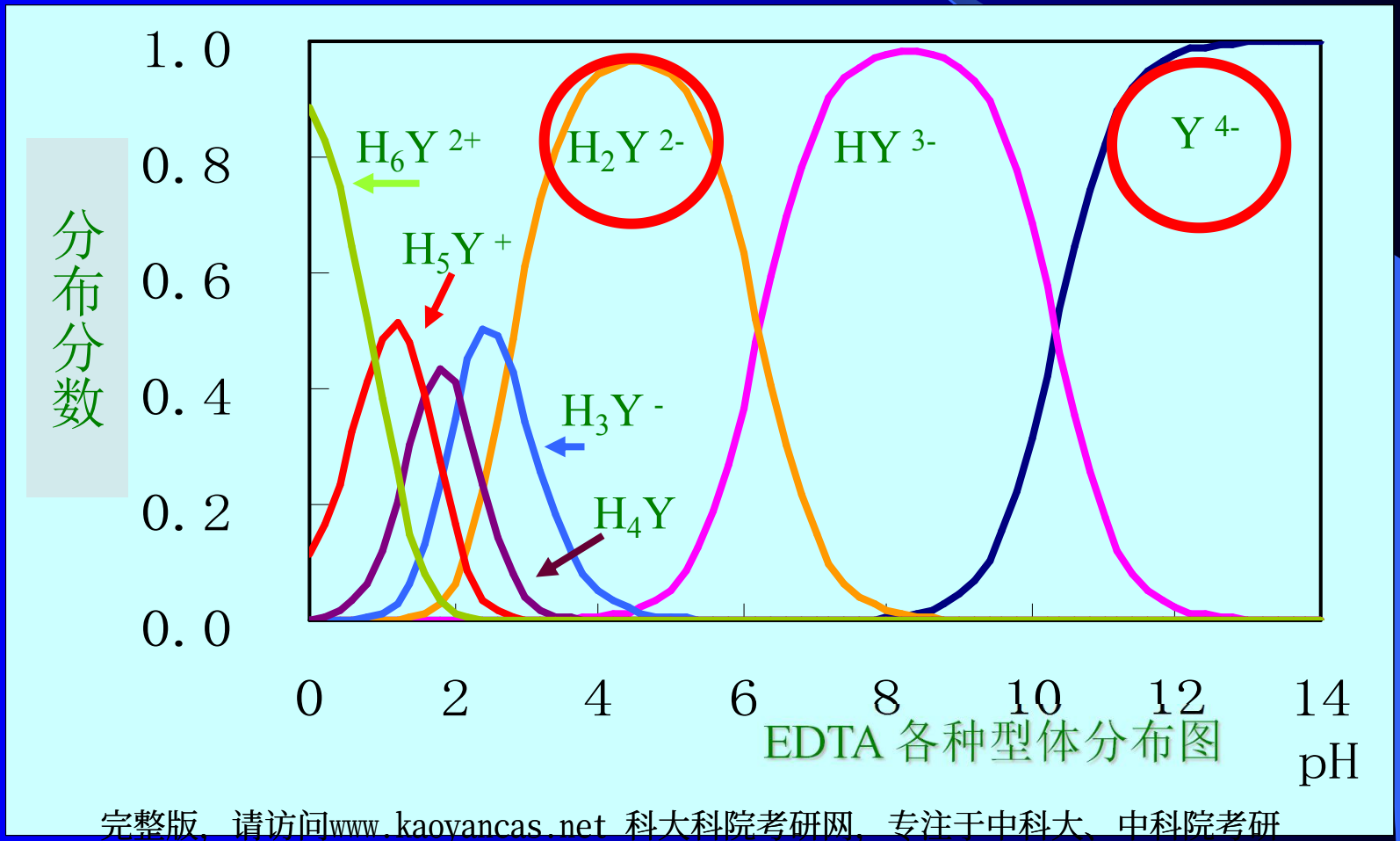
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EDTA的性质

酸性 acidity



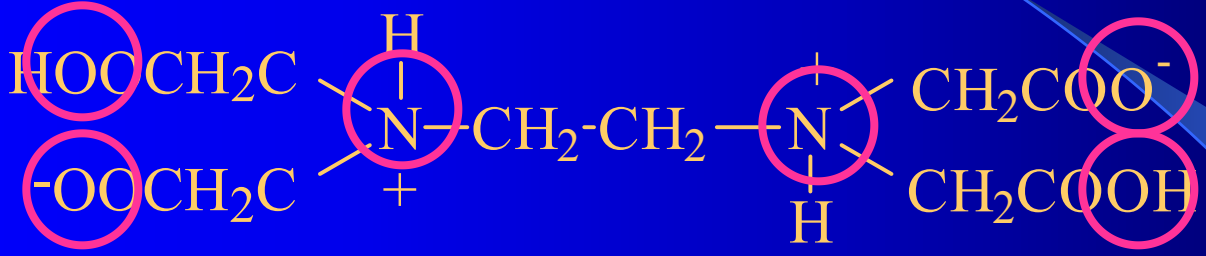


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

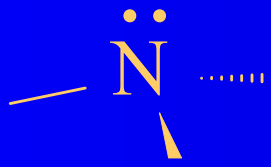
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

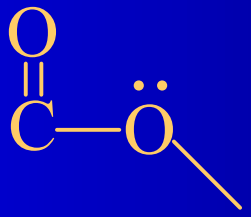
配位性质 coordinative ability

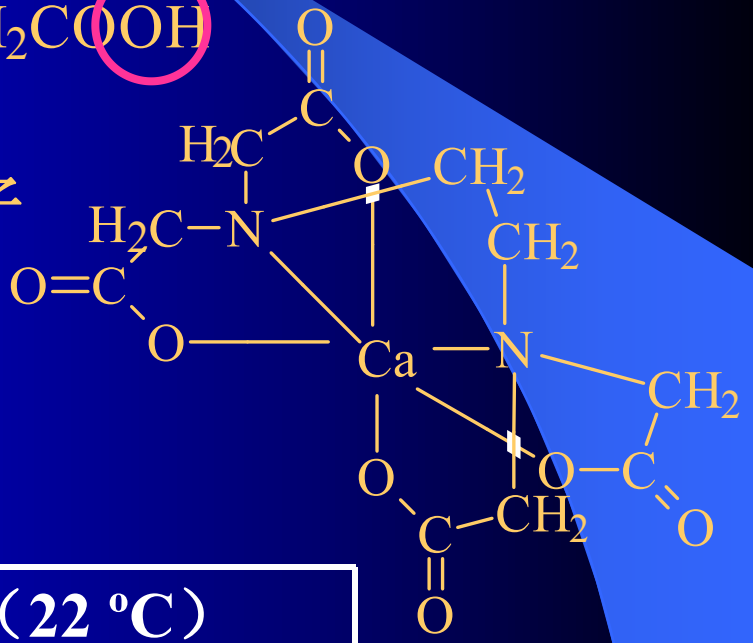
EDTA 有 6 个配位基



2个氨氮配位原子　4个羧氧配位原子







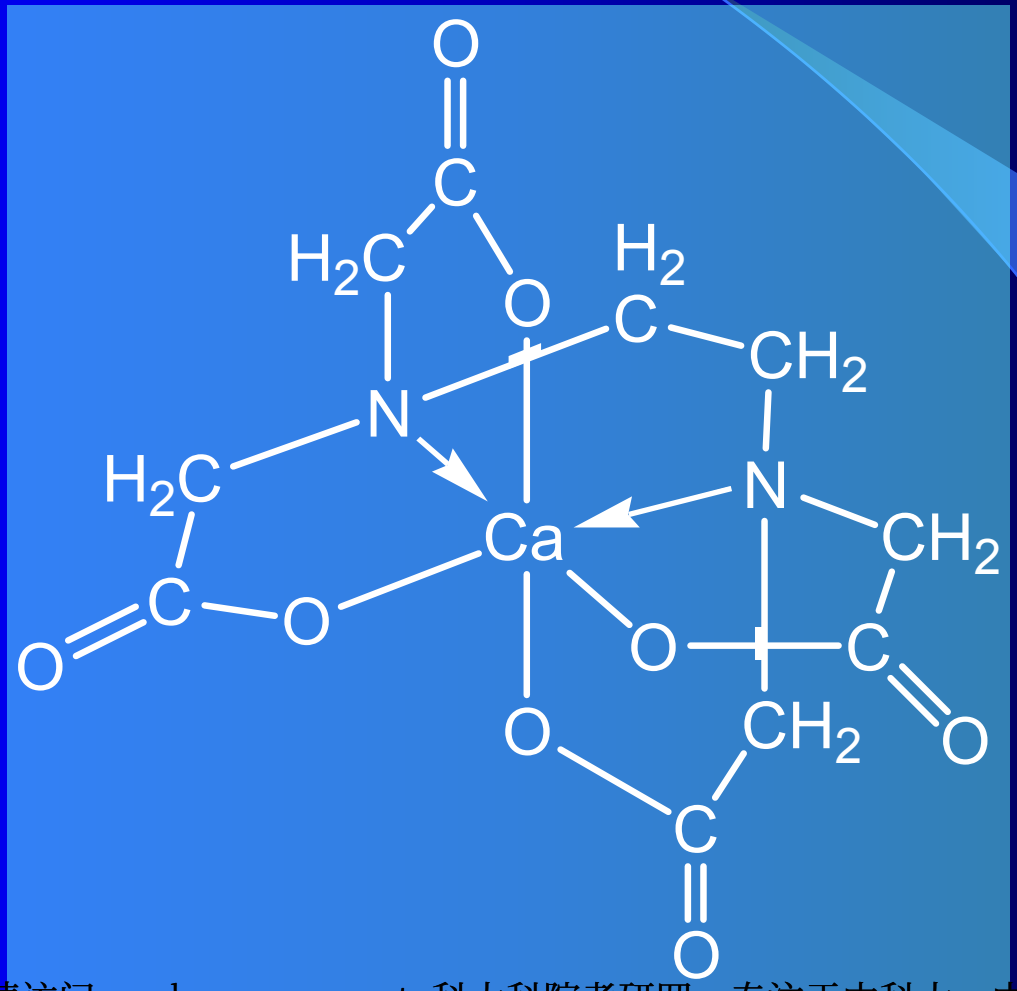
溶解度 solubility

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

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Ca-EDTA螯合物的立体构型
Stereo-structure of Ca-EDTA



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EDTA配合物的特点

Characteristics of EDTA coordinative compounds

广泛，EDTA几乎能与所有的金属离子形成配合物；

稳定，$\lg K > 15$；

配合比简单，一般为1：1；

配合反应速度快，水溶性好；

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。

配位滴定中的主要矛盾 principal contradiction

广泛性与选择性的矛盾；

滴定过程中酸度的控制。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EDTA配合物

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

碱金属离子: alkali metals $\lg K_{MY} < 3$

碱土金属离子: alkaline earth metals $\lg K_{MY}$ 8~11

过渡金属离子: transition metals $\lg K_{MY}$ 15~19

高价金属离子: high-valence metals $\lg K_{MY} > 20$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

有色EDTA螯合物

螯合物 Chelates	颜色 Colors	螯合物 Chelates	颜色 Colors
CoY^{2-}	紫红	$Fe(OH)Y^{2-}$	褐(pH≈6)
CrY^{-}	深紫	FeY^{-}	黄
$Cr(OH)Y^{2-}$	蓝(pH>0)	MnY^{2-}	紫红
CuY^{2-}	蓝	NiY^{2-}	蓝绿

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Section 2

Stability constant of coordinative compound (Formation constant)

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第二节　配合物的稳定常数

一、配合物的稳定常数（形成常数）

Stability (formation) constant

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$

稳定常数：

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

- **讨论：**

K_{MY}↑大，配合物稳定性↑高，配合反应↑完全

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、配合物的逐级稳定常数 K_i

Multistage formation constant of coordinate

$M + L = ML$ $\quad K_1 = \dfrac{[ML]}{[M][L]}$ $\quad K_{\text{不稳}\ n} = \dfrac{1}{K_1}$

$ML + L = ML_2$ $\quad K_2 = \dfrac{[ML_2]}{[ML][L]}$ $\quad K_{\text{不稳}\ n-1} = \dfrac{1}{K_2}$

$\vdots$ $\qquad\qquad \vdots$ $\qquad\qquad \vdots$

$ML_{n-1} + L = ML_n$ $\quad K_n = \dfrac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$ $\quad K_{\text{不稳}\ 1} = \dfrac{1}{K_n}$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三、累积稳定常数 β_i

Cumulation formation constant

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

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

$$[ML_2] = \beta_2 [M]\,[L]^2$$

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

$$[ML_n] = \beta_n [M]\,[L]^n$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

累积稳定常数：cumulative stability constant

First stage 累积稳定常数 $\beta_1 = K_{稳1}$

Second stage 累积稳定常数 $\beta_2 = K_{稳1} \cdot K_{稳2}$

……

n^{th} stage 累积稳定常数 $\beta_n = K_{稳1} \cdot K_{稳2} \cdots K_{稳n}$

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{n} (K_{稳i}) \qquad \lg \beta_n = \sum_{i=1}^{n} (\lg \beta_i)$$

最后一级累积稳定常数又称为总稳定常数。

total formation constant

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

四、配合物的分布分数
Distribution fraction of coordinate

设金属离子的总浓度为c_M,则c_M = [M] + [ML] + [ML_2]+ … + [ML_n]

因为：[ML] = β_1 [M] [L]

[ML_2] = β_2 [M] $[L]^2$

…..

[ML_n]= β_n [M] $[L]^n$

所以：

$$c_M = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \ldots + \beta_n [M][L]^n$$

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

$$= [M]\ (1 + \Sigma \beta_i [L]^i)$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

分别有：

$$\delta_0 = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M](1+\sum \beta_i [L]^i)} = \frac{1}{(1+\sum \beta_i [L]^i)}$$

$$\delta_1 = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M](1+\sum \beta_i [L]^i)} = \frac{\beta_1[L]}{(1+\sum \beta_i [L]^i)}$$

$$\delta_2 = \frac{[ML_2]}{c_M} = \frac{\beta_2[M][L]^2}{[M](1+\sum \beta_i [L]^i)} = \frac{\beta_2[L]^2}{(1+\sum \beta_i [L]^i)}$$

……

$$\delta_n = \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n[M][L]^2}{[M](1+\sum \beta_i [L]^i)} = \frac{\beta_1[L]^2}{(1+\sum \beta_i [L]^i)}$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例：在含 Cu^{2+}的溶液中，当$[NH_3]=1.0\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$时，计算铜离子以及存在的各种型体配合物的分布分数。

已知：$\log\beta_1$~ $\log\beta_5$分别为4.31,7.98,11.02,13.32,12.86

解：$1+\sum \beta_i[NH_3]^i=1+10^{4.31}\times 10^{-3.00}+10^{7.98}\times 10^{-6.00}+10^{11.02}\times 10^{-9.00}$

$$+10^{13.32}\times 10^{-12.00}+10^{12.86}\times 10^{-15.00}$$

$$=1+\mathbf{20.4}+\mathbf{95.5}+\mathbf{105}+\mathbf{20.9}+\mathbf{0.0072}=243$$

所以：$\delta_0=1/243=4.1\times10^{-3}$　　$\delta_1=20.4/243=8.4\times10^{-2}$

$\delta_2=95.5/243=0.39$　　$\delta_3=105/243=0.43$

$\delta_4=20.9/243=8.6\times10^{-2}$　　$\delta_5=0.0072/243=3.0\times10^{-5}$

以δ_i对$[NH_3]$作图，可得到各型体的分布曲线（分布图）。

见教材p101:图4-3和图4-4

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Section 3

Coefficients of side reactions

and

Condition formation constant

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第三节　副反应系数和条件稳定常数

Coefficients of side reactions and condition formation constant

一、副反应及副反应系数 Side reactions

1. 配体Y的副反应和副反应系数
2. 金属离子M的副反应和副反应系数
3. 配合物MY的副反应系数

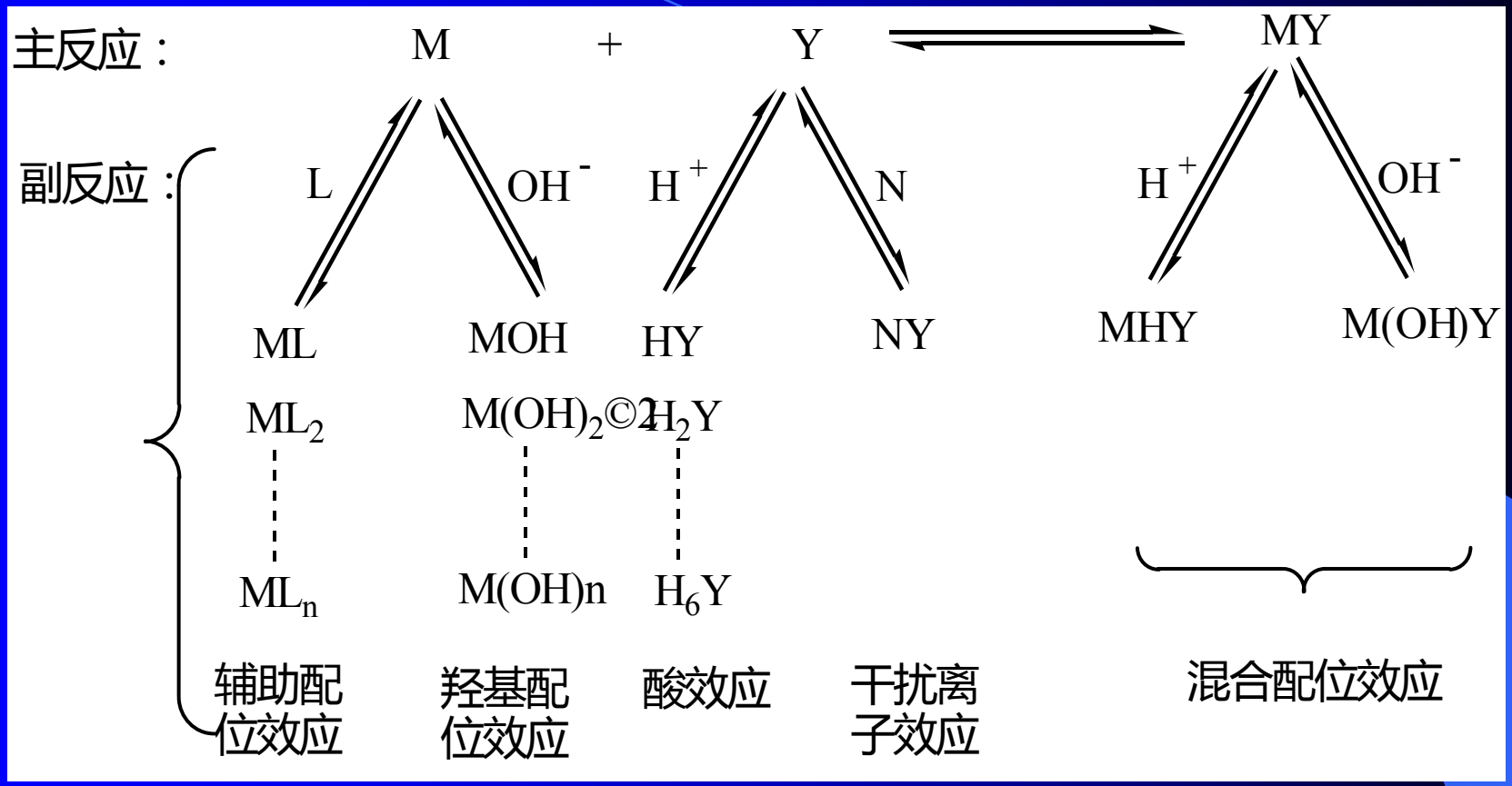
Schematic diagram of side reactions in the next page

二、条件稳定常数 Condition stability constant

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

示意图 Schematic diagram



不利于主反应进行

利于主反应进行

注：副反应的发生会影响主反应发生的程度

副反应的发生程度以副反应系数加以描述

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（一）Y的副反应和副反应系数
The side reactions of EDTA

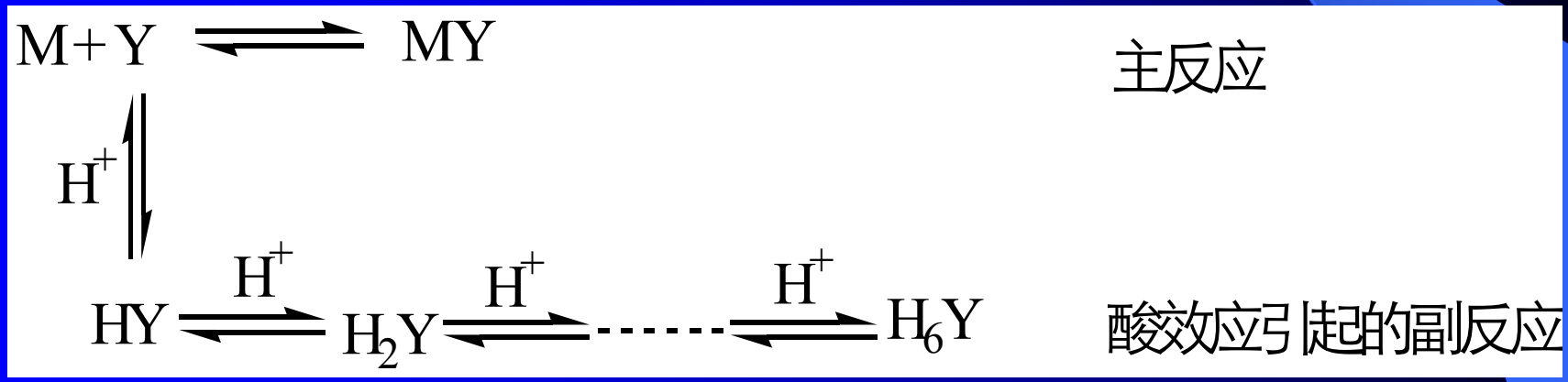
- EDTA的副反应： 酸效应
  共存离子（干扰离子）效应

- EDTA的副反应系数：
  - ✓ 酸效应系数
  - ✓ 共存离子（干扰离子）效应系数
  - ✓ Y的总副反应系数

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EDTA的酸效应：由于H^+存在使EDTA与金属离子配位反应能力降低的现象（干扰配位反应）



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. EDTA的酸效应系数
Acid effect coefficient

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{[Y']}{[Y]}=\frac{[H_6Y]+[H_5Y]+\cdots+[Y]}{[Y]}$$

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{1}{\delta_Y}$$

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{[H^+]^6+[H^+]^5K_{a1}+\cdots+K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}$$

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

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

✓注：

- [Y’]——EDTA所有未与M 配位的七种型体总浓度
  [Y] ——EDTA能与 M 配位的Y^{4-}型体平衡浓度

➢结论：

$pH\downarrow,[H^+]\uparrow\Rightarrow\alpha_{Y(H)}\uparrow,[Y^{4-}]\downarrow\Rightarrow$副反应越严重

$pH\uparrow,[H^+]\downarrow\Rightarrow\alpha_{Y(H)}\downarrow$； $pH>12\Rightarrow\alpha_{Y(H)}\approx 1$，配合物稳定

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例：计算pH5时，EDTA的酸效应系数及对数值，若此时EDTA各种型体总浓度为0.02mol/L，求$[Y^{4-}]$

解：

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{10^{-5}}{10^{-10.34}} + \frac{10^{-10}}{10^{-10.34-6.24}} + \frac{10^{-15}}{10^{-10.34-6.24-2.75}} + \frac{10^{-20}}{10^{-10.34-6.24-2.75-2.07}} + \frac{10^{-25}}{10^{-10.34-6.24-2.75-2.07-1.6}} + \frac{10^{-30}}{10^{-10.34-6.24-2.75-2.07-1.6-0.9}} \approx 10^{6.6}$$

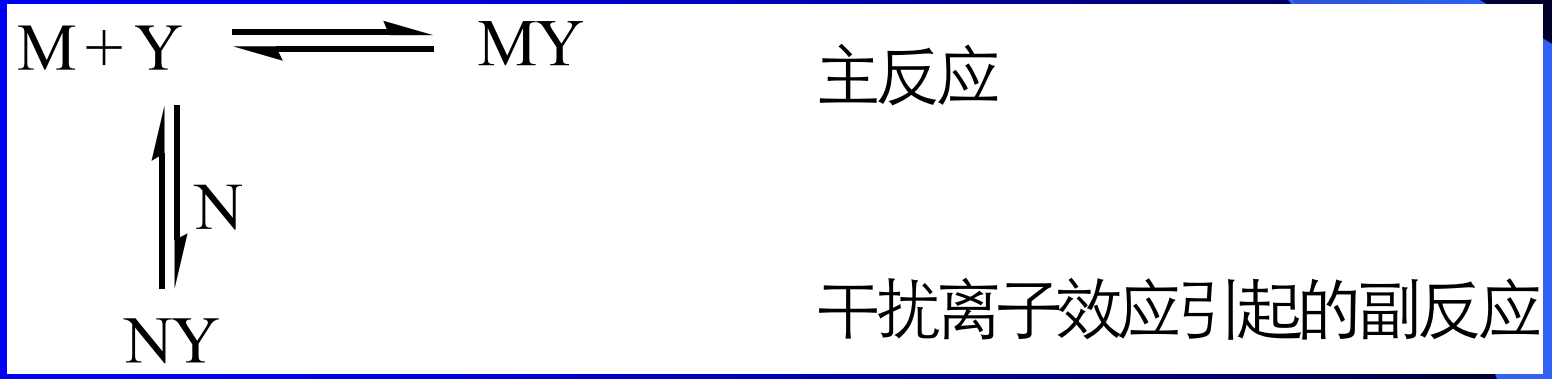
$$\Rightarrow [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.02}{10^{6.60}} = 7 \times 10^{-9} \quad \text{mol/L}$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

共存离子效应Coexisting ion effect

其他金属离子存在使EDTA主反应配位能力降低的现象



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. 共存离子效应系数

Coexisting ion effect coefficient

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

- 注：[Y’] ——EDTA 与 N 配合物平衡浓度和Y^{4-}平衡浓度之和

  [Y] ——参与配位反应的Y^{4-}的平衡浓度

- 结论：$\alpha_{Y(N)}\uparrow,[Y]\downarrow\Rightarrow$ 副反应越严重

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3. Y的总副反应系数
total coefficient of side reactions

$$\alpha_{Y} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[H_6Y]+[H_5Y]+\cdots+[Y]+[NY]}{[Y]}$$

$$= \frac{[H_6Y]+[H_5Y]+\cdots+[Y]}{[Y]} + \frac{[NY]+[Y]}{[Y]} - \frac{[Y]}{[Y]}$$

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

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（二）M的副反应和副反应系数
Side reactions of metal ion

- M的副反应：辅助配位效应、羟基配位效应 } 配位效应

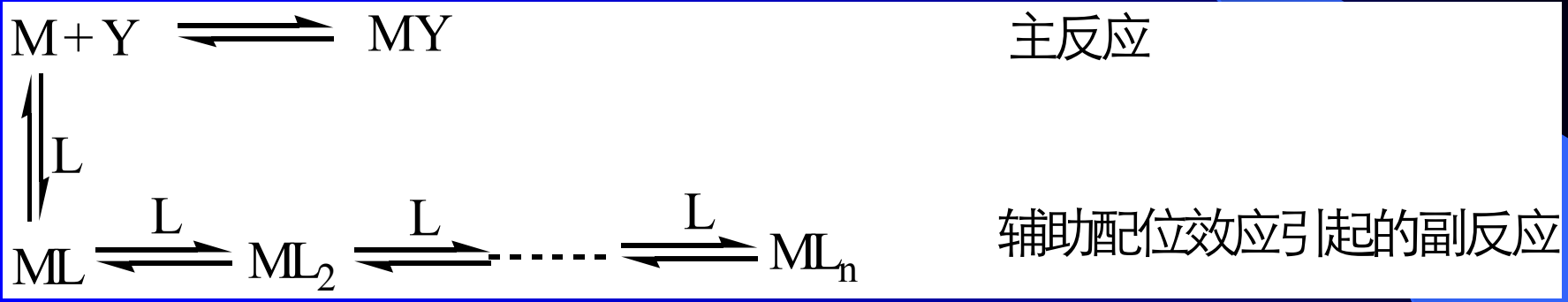
- M的副反应系数：
  - ✓ 辅助配位效应系数
  - ✓ 羟基配位效应系数 } 配位效应系数
  - ✓ M的总副反应系数

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

配位效应：coordination effect

由于其他配位剂存在使金属离子参加主反应能力降低的现象



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. M的配位效应系数 Coordination effect coefficient

$$\alpha_{M(L)}=\frac{[M']}{[M]}=\frac{[M]+[ML]+\cdots+[ML_n]}{[M]}$$

$$=1+\frac{[ML]}{[M]}+\cdots+\frac{[ML_n]}{[M]}$$

$$=1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+\cdots+K_1K_2\cdots K_n[L]^n$$

$$=1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n$$ **(M分布分数的到数)**

注：[M']表示没参加主反应的金属离子总浓度（包括与L配位）

[M]表示游离金属离子的浓度

L多指NH_3-NH4CL缓冲溶液，辐助配位剂，掩蔽剂，OH^-

$$L\rightarrow OH^-\Rightarrow \alpha_{M(L)}\rightarrow \alpha_{M(OH)}$$

- 结论：$[L]\uparrow$，$\alpha_{M(L)}\uparrow$，副反应程度↑高

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. M的总副反应系数

Total coefficient of side reactions

同时存在两种配体：L，A

M的配位副反应1　　$M + L \rightleftharpoons ML$

M的配位副反应2　　$M + A \rightleftharpoons MA$

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M]+[ML]+\cdots+[ML_n]+[MA]+\cdots+[MA_m]}{[M]}$$

$$= \frac{[M]+[ML]+L+[ML_n]+[M]+[MA]+L+[MA_m]}{[M]} - \frac{[M]}{[M]}$$

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

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例：在pH=11.0的Zn^{2+}-氨溶液中，$[NH_3]$= 0.10mol/L，求α_M　　($\log\beta_1$~ $\log\beta_4$分别为2.37,4.81,7.31,9.46)

解：$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 1 + 10^{2.37} \times 10^{-1.00} + 10^{4.81} \times 10^{-2.00}$$
$$+ 10^{7.31} \times 10^{-3.00} + 10^{9.46} \times 10^{-4.00} = 3.1 \times 10^5$$

查表：$$pH = 11 \Rightarrow \lg \alpha_{Zn(OH)} = 5.4\ ,\ \alpha_{Zn(OH)} = 2.5 \times 10^5$$

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 = 5.6 \times 10^5$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（三）配合物MY的副反应系数

Side reaction coefficient of coordinate

$$M+Y+H^{+}=MHY \qquad M+Y+OH^{-}=M(OH)Y$$

$$K_{MHY}=\frac{[MHY]}{[MY][H^{+}]} \qquad K_{M(OH)Y}=\frac{[M(OH)Y]}{[MY][OH^{-}]}$$

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

$$\alpha_{MY(OH)}=\frac{[MY']}{[MY]}=\frac{[MY]+[M(OH)Y]}{[MY]}=1+K_{M(OH)Y}[OH^{-}]$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、条件稳定常数（表观稳定常数，有效稳定常数）

Condition stability constant (apparent, effective)

配位反应 $\mathrm{M} + \mathrm{Y} \rightleftharpoons \mathrm{MY}$

副反应系数 α_M α_Y α_{MY}

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

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

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

➢ 讨论： $\alpha_M \downarrow$，$\alpha_Y \downarrow$，$K'_{MY} \uparrow$，配合物稳定性↑

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例：在NH_3-NH_4CL缓冲溶液中（pH=9），用EDTA滴定Zn^{2+}，若$[NH_3]=0.10mol/L$，并避免生成$Zn(OH)_2$沉淀，计算此条件下的lgK'_{ZnY}

解：

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 3.1\times10^{5} \Rightarrow \lg \alpha_{Zn(NH_3)} = 5.49$$

$$pH = 9 \Rightarrow \alpha_{Y(H)} = 10^{1.28} \Rightarrow \lg \alpha_{Y(H)} = 1.28$$

$$\text{查表} \Rightarrow \lg K_{ZnY} = 16.50$$

$$\text{所以 } \lg K'_{ZnY} = 16.50 - 5.49 - 1.28 = 9.73$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例：分别计算pH=2和pH=5时，ZnY的条件稳定常数

解：查表可知：

$$pH=2\text{时},\lg\alpha_{Y(H)}=13.51\ ;\quad pH=5\text{时},\lg\alpha_{Y(H)}=6.45$$

$$\text{查表}\Rightarrow\quad \lg K_{ZnY}=16.50$$

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

所以：$pH=2\text{时},\lg K'_{ZnY}=16.50-13.51=2.99$

$$pH=5\text{时},\lg K'_{ZnY}=16.50-6.45=10.05$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Section 4

Metal indicators

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第四节　金属指示剂
Metal indicators

一、金属指示剂特点
Characteristics

二、指示剂配位原理
Coordination principle

三、指示剂应具备的条件
Qualifications

四、指示剂的封闭、僵化现象及消除方法
Sealing and rigidification

五、常用金属离子指示剂
Common used metal indicators

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

一、金属指示剂及特点

Metal indicators and its characteristics

- **金属指示剂**：配位滴定中，能与金属离子生成有色配合物从而指示滴定过程中金属离子浓度变化的显色剂（多为有机染料、弱酸）

- 特点：(与酸碱指示剂比较)

  金属离子指示剂——通过[M]的变化确定终点

  酸碱指示剂——通过[H^+] 的变化确定终点

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、指示剂配位原理

Coordination principle

终点前　　$M + In \rightleftharpoons MIn$

显配合物颜色

滴定过程　　$M + Y \rightleftharpoons MY$

终点　　$MIn + Y \rightleftharpoons MY + In$　（置换）

显游离指示剂颜色

- ✓ **变色实质：**EDTA置换少量与指示剂配位的金属离子释放指示剂，从而引起溶液颜色的改变

注：In为有机弱酸，颜色随pH值而变化→注意控制溶液pH值

EDTA与无色M→无色配合物，与有色M→颜色更深配合物

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三、指示剂应具备的条件
qualifications of metal indicators

1）MIn与In颜色明显不同，显色迅速，变色可逆性好

2）MIn的稳定性要适当：$K_{MY}/K_{MIn}>10^2$

a. K_{MIn}太小→置换速度太快→终点提前

b. $K_{MIn}>K_{MY}$→置换难以进行→终点拖后或无终点

3） In本身性质稳定，便于储藏使用

4）MIn易溶于水，不应形成胶体或沉淀

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

四、常用金属指示剂

Common used metal indicators

1. 金属指示剂的作用原理

$$In + M \longrightarrow MIn + M \xrightarrow{EDTA} MY + In$$

A色　　B色

要求: 1）A、B颜色不同(合适的pH)；

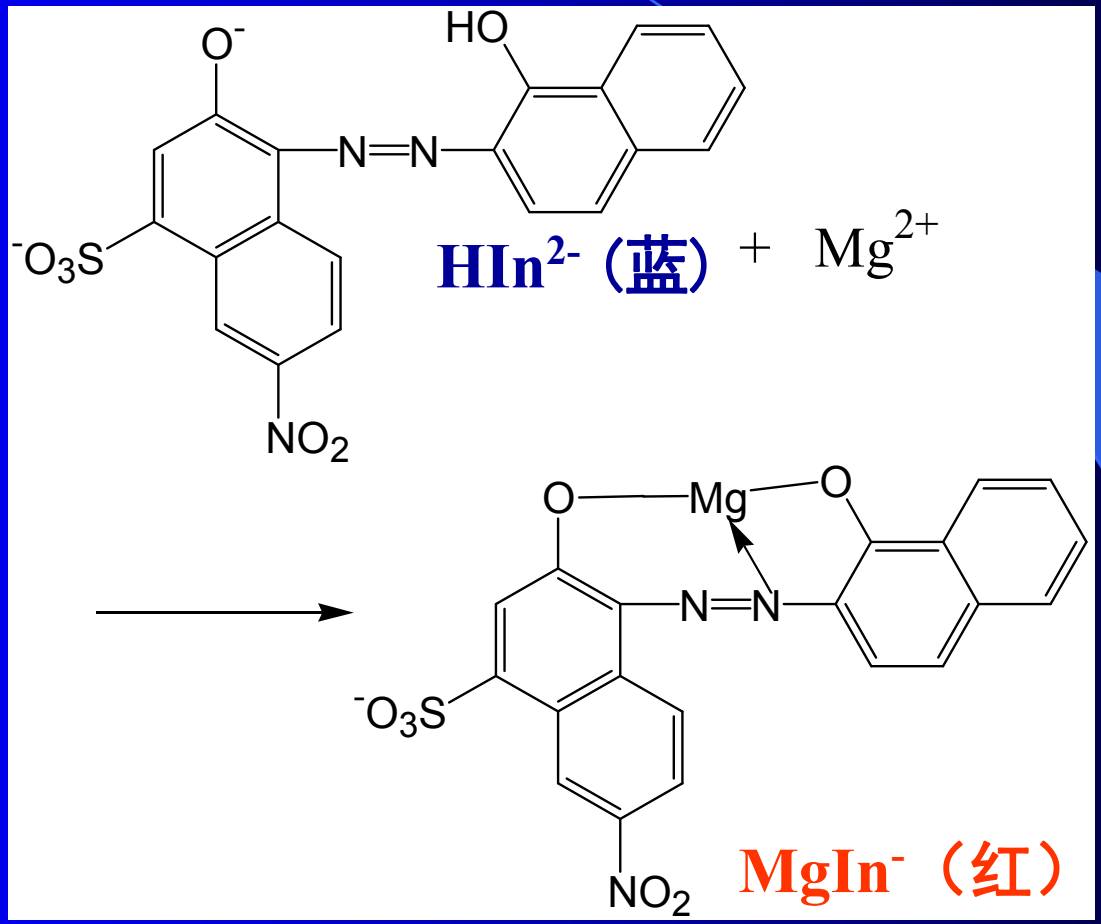
2）反应快，可逆性好；

3）稳定性适当，$K_{MIn} < K_{MY}$.

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EBT(铬黑T)
Eriochrome black T

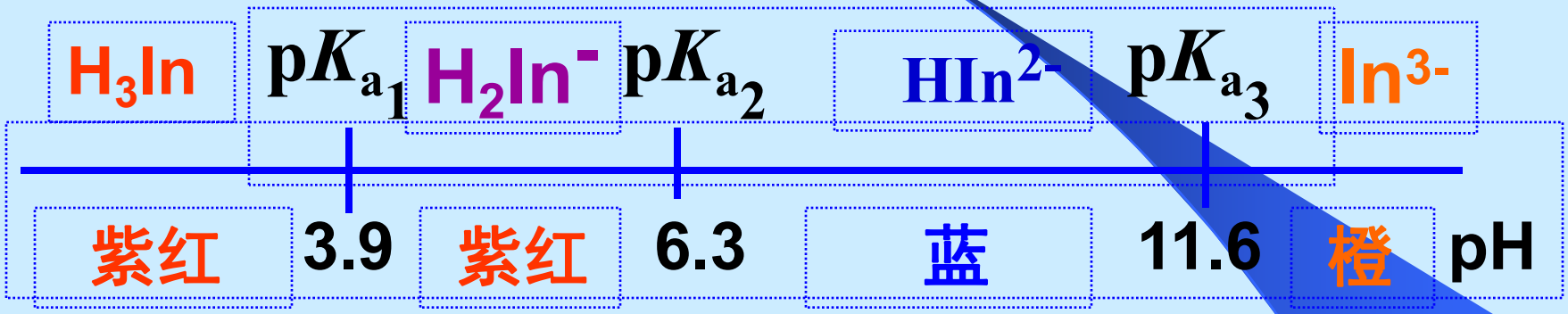


lg*K*(MgIn)=7.0

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

EBT的酸碱物质



EBT适用pH范围：7～10

HIn^{2-} 蓝色　　MIn 红色

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. 指示剂的变色点：$(pM)_t$

Color change point

$$M + In \longrightarrow MIn$$

$$\downarrow H^+$$

$$H_iIn$$

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

当[MIn]=[In′]时，$K'_{MIn} = \dfrac{1}{[M]_t}$

$$(pM)_t = \lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg\alpha_{In(H)}$$

$$(pM')_t = \lg K_{MIn} - \lg\alpha_{In(H)} - \lg\alpha_M = (pM)_t - \lg\alpha_M$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

例 计算pH=10.0 时EBT的$(pMg)_t$

解：已知 $\lg K(MgIn) = 7.0$

EBT: $\beta_1 = 10^{11.6}$ $\beta_2 = 10^{17.9}$

$$\alpha_{In(H)} = 1 + 10^{-10.0+11.6} + 10^{-20.0+17.9} = 10^{1.6}$$

$$(pMg)_t = \lg K'_{MgIn} = \lg K_{MgIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

$$= 7.0 - 1.6 = 5.4$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

不同pH下EBT的$(pMg)_t$

pH	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
$(pMg)_t$	0	1.0	2.4	3.4	4.4	5.4	6.3	6.9

$(pM)_t$ 可查有关数据表

注意：$(pM)_t$ 即为滴定终点的$(pM)_{ep}$，

多为实验测得.

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

常用金属指示剂
Common used metal indicators

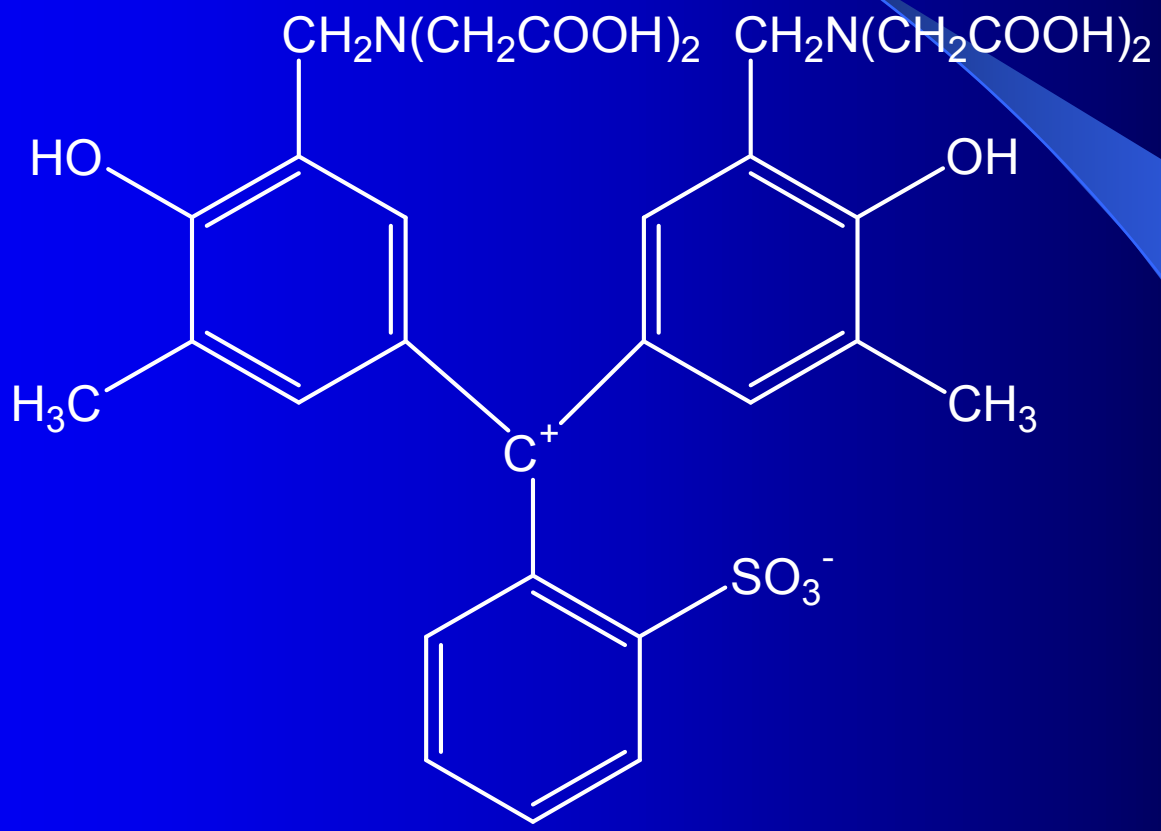
指示剂	使用pH	In	MIn	直接滴定M
铬黑T (EBT)	7～10	蓝	红	Mg^{2+} Zn^{2+}
二甲酚橙 (XO)	< 6	黄	红	Bi^{3+} Pb^{2+} Zn^{2+}
磺基水杨酸(SSal)	1.5～3	无	紫红	Fe^{3+}
钙指示剂	10～13	蓝	红	Ca^{2+}
[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] (PAN)	2～12	黄	紫红	Cu^{2+}
(CuY-PAN)		黄绿	紫红	Co^{2+} Ni^{2+}

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二甲酚橙 (XO)

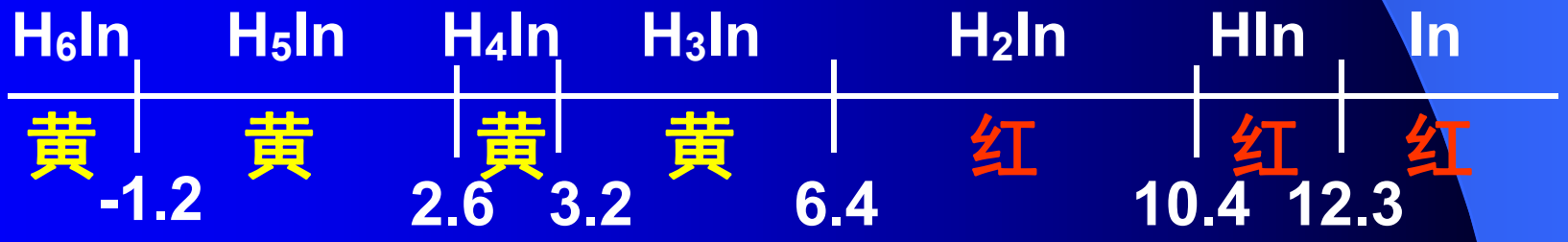
Xylenol orange



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二甲酚橙(XO)可作滴定ZrO^{2+}, Bi^{3+}, Th^{4+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, 稀土等金属离子时的指示剂, 在pH<6时使用，络合物颜色为红色。

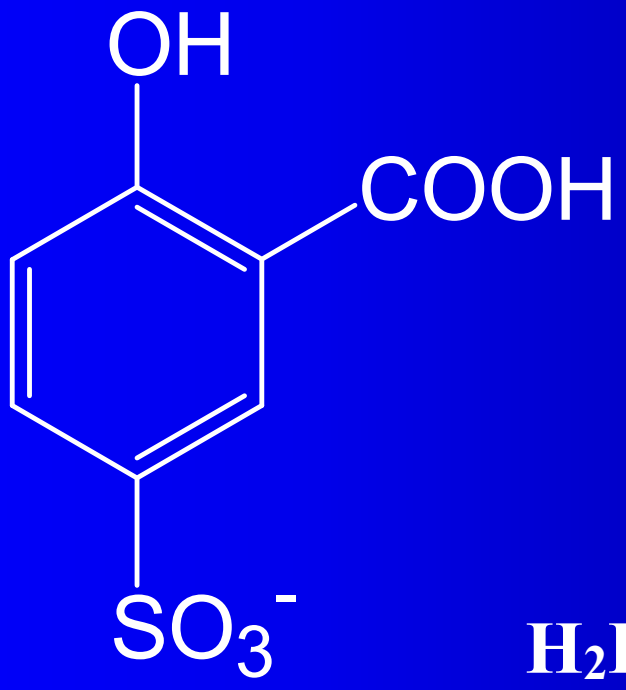


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

磺基水杨酸

Sulfosalicylic acid



测Fe^{3+}

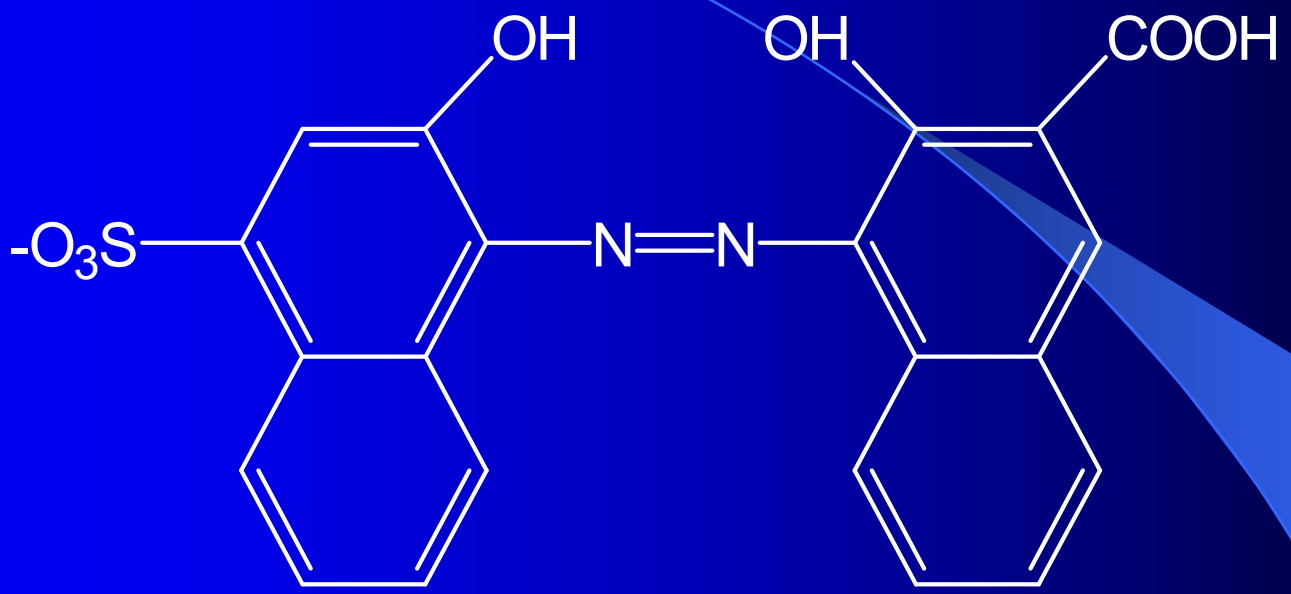
(FeIn 紫红)

pH 1.5~3 使用

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

钙指示剂 Calconcarboxylic acid



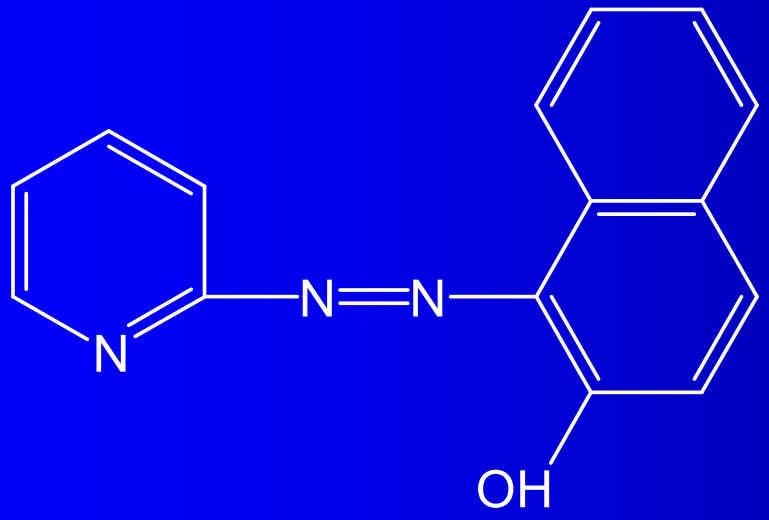
测Ca^{2+}，CaIn 红色，pH10～13使用

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

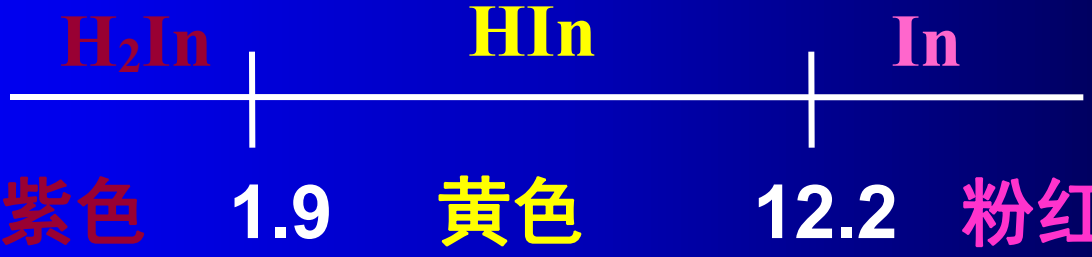
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)

1-(2-pyridine-azo)-2-naphthol



Cu^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, Th^{4+}

(MIn 红)pH 2~12使用



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

使用金属指示剂应注意的问题

1. 指示剂的封闭现象，应 $K'_{MIn} < K'_{MY}$

   若 $K'_{MIn} > K'_{MY}$，则封闭指示剂

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

   若 K'_{MIn} 太小，不灵敏，终点提前.

2. 指示剂的僵化现象

   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.

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Homework

Page 131 in textbook.

Questions 1,3,4,5,8

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研