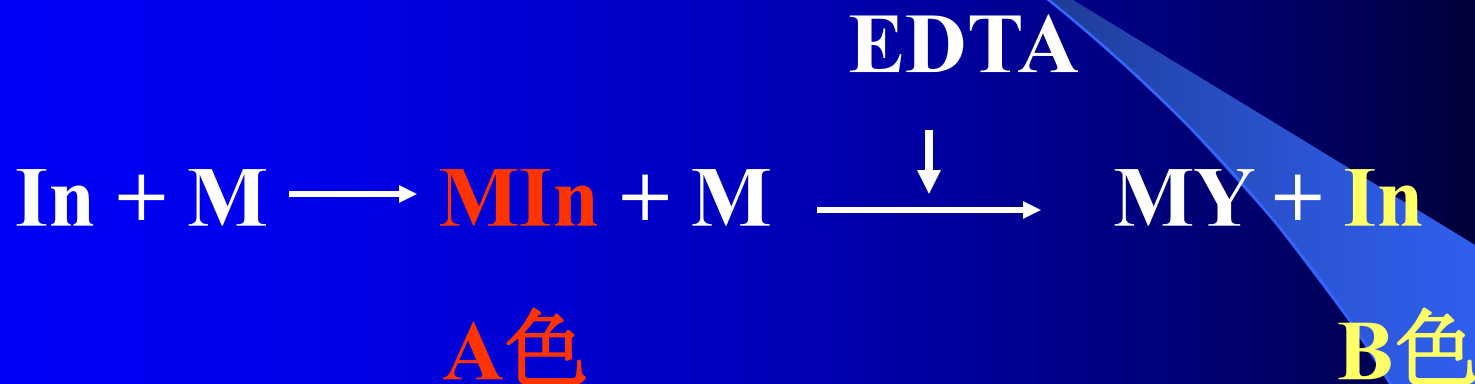


四、常用金属指示剂

Common used metal indicators

1. 金属指示剂的作用原理 **Reaction mechanism**



要求: 1) A、B颜色不同(合适的pH);

2) 反应快, 可逆性好;

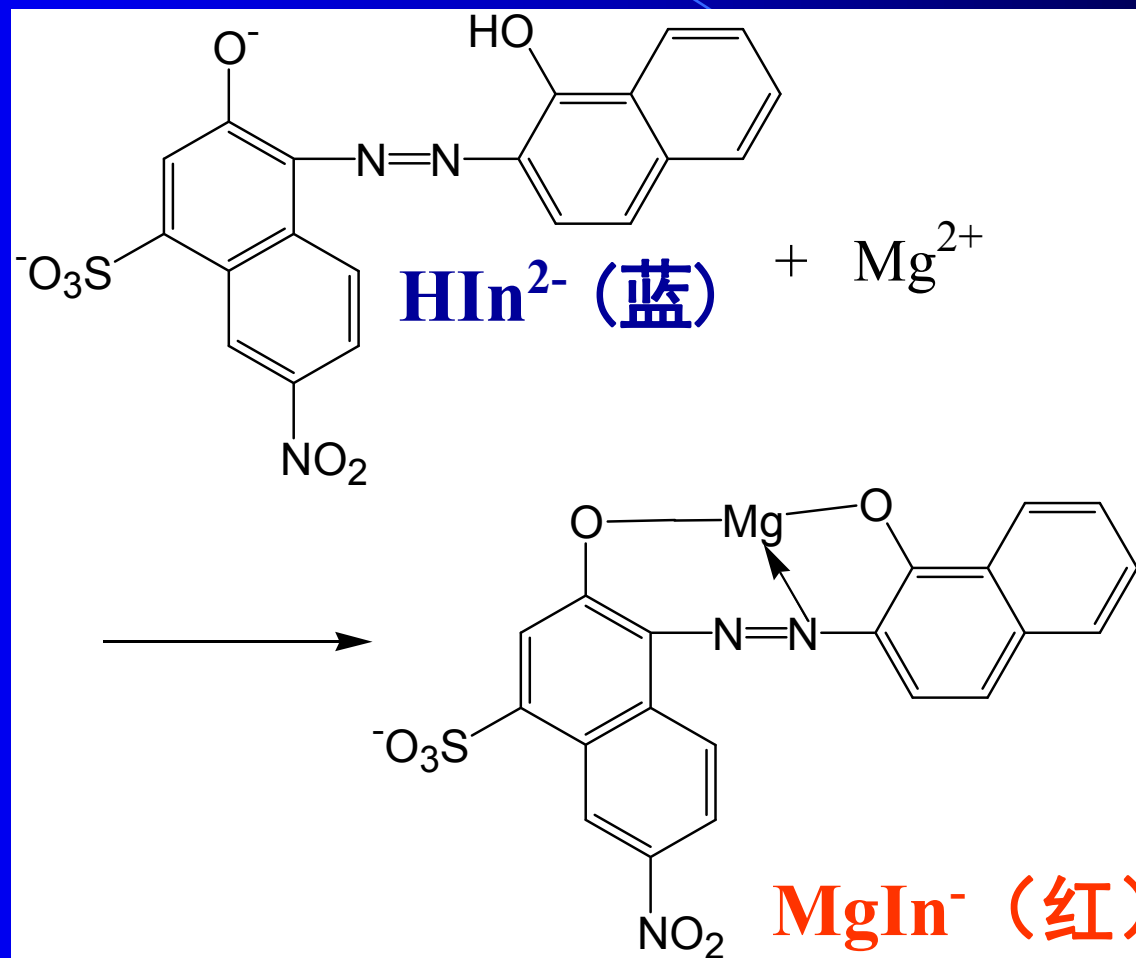
3) 稳定性适当, $K_{\text{MIn}} < K_{\text{MY}}$.

Section 4

Metal indicators

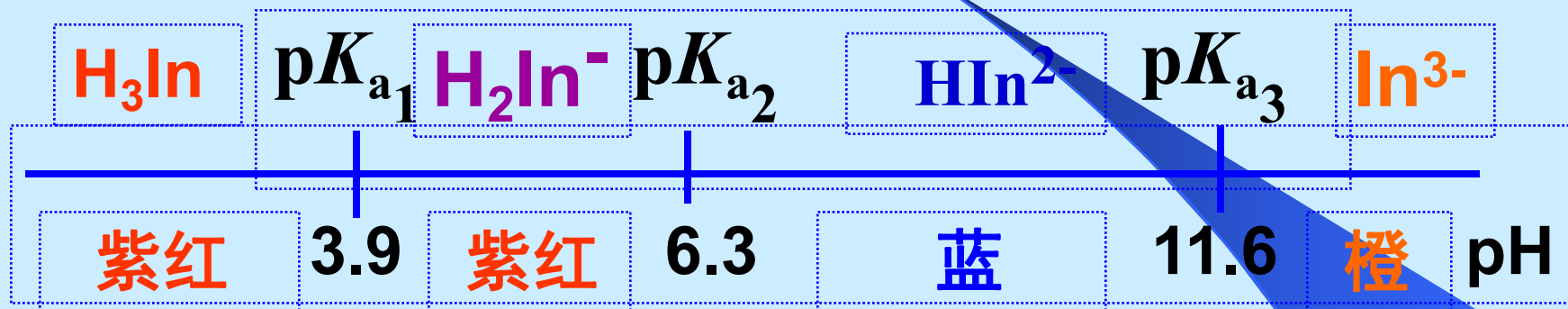
EBT(铬黑T)

Eriochrome black T



$\lg K(MgIn) = 7.0$

EBT的酸碱物质

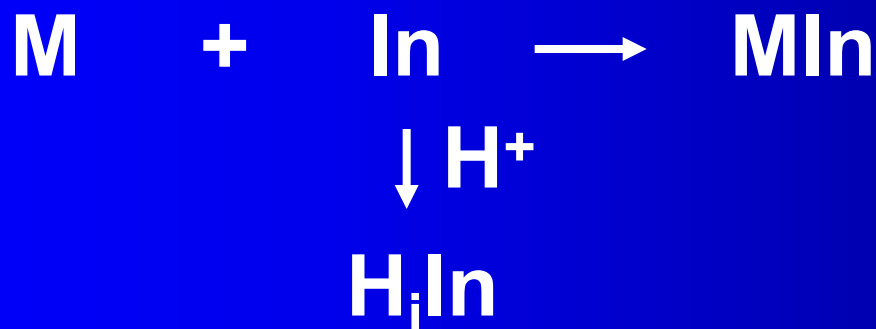


EBT适用pH范围：7~10

HIn^{2-} 蓝色

MIn 红色

2. 指示剂的变色点: $(pM)_t$ Color change point



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

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

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

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

例 计算pH=10.0 时EBT的(pMg)_t

解：已知 $\lg K(\text{MgIn}) = 7.0$

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

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

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

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。

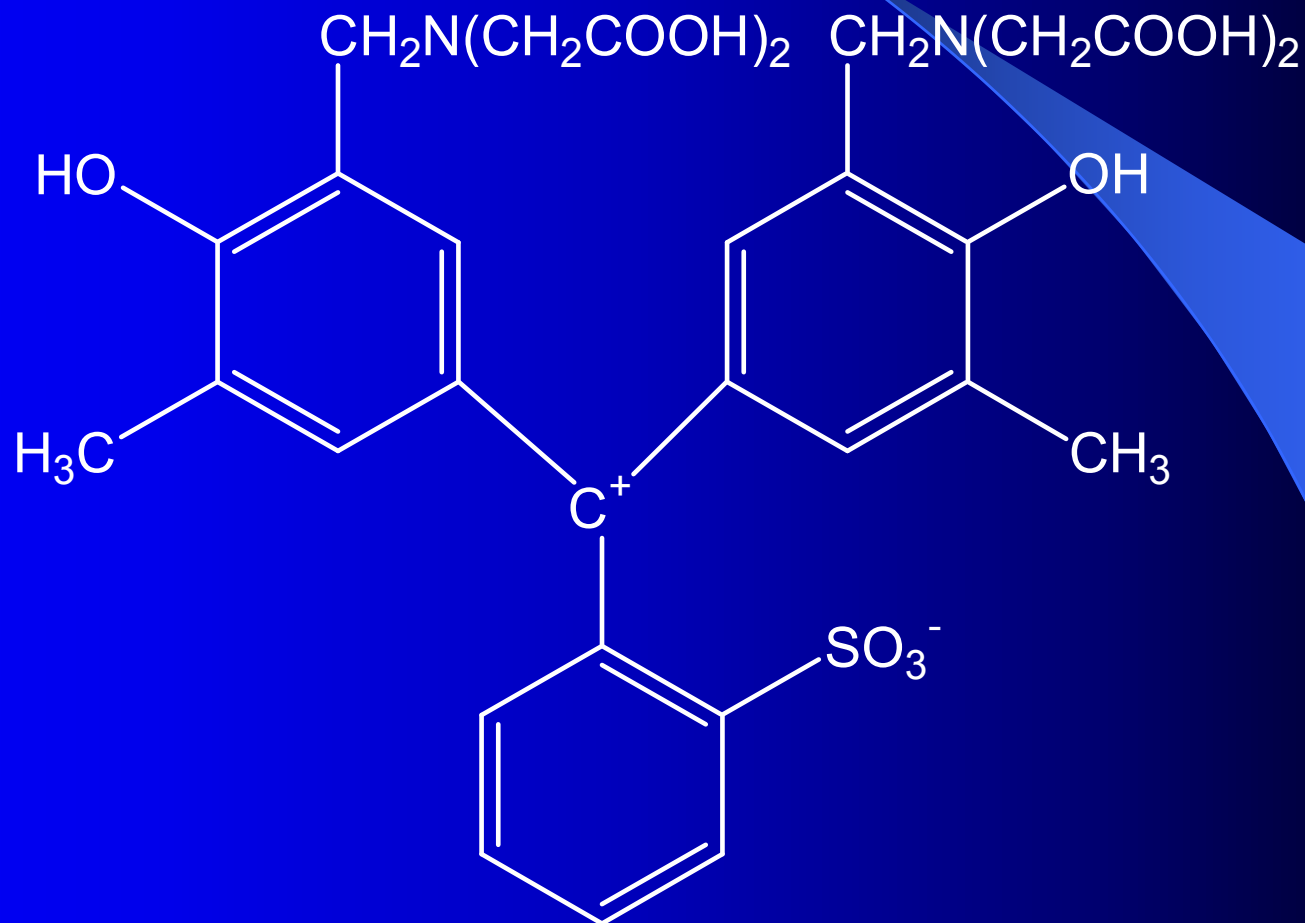
3. 常用金属指示剂

Common used metal indicators

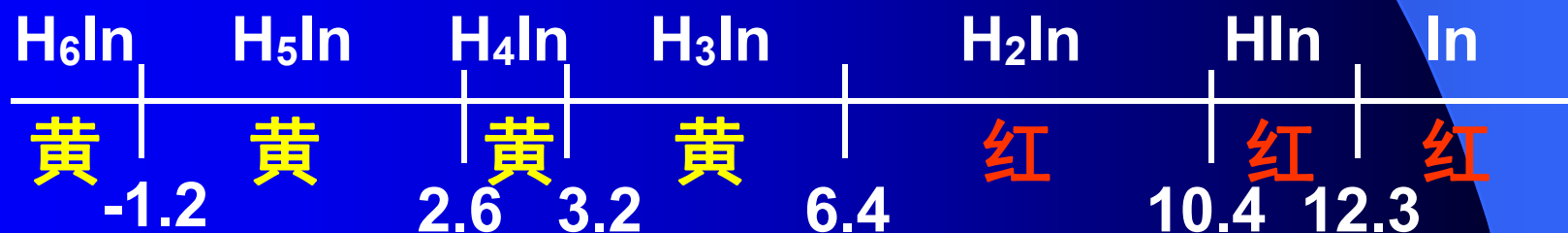
指示剂	使用pH	In	MIn	直接滴定M
铬黑T (EBT)	7~10	蓝	红	Mg^{2+} Zn^{2+}
二甲酚橙 (XO)	< 6	黄	红	Bi^{3+} Pb^{2+} Zn^{2+}
磺基水杨酸(SSal)	1.5~3	无	紫红	Fe^{3+}
钙指示剂	10~13	蓝	红	Ca^{2+}
[1-(2-吡啶偶氮)- 2-萘酚] (PAN)	2~12	黄	紫红	Cu^{2+}
(CuY-PAN)		黄绿	紫红	Co^{2+} Ni^{2+}

二甲酚橙 (XO)

Xylenol orange

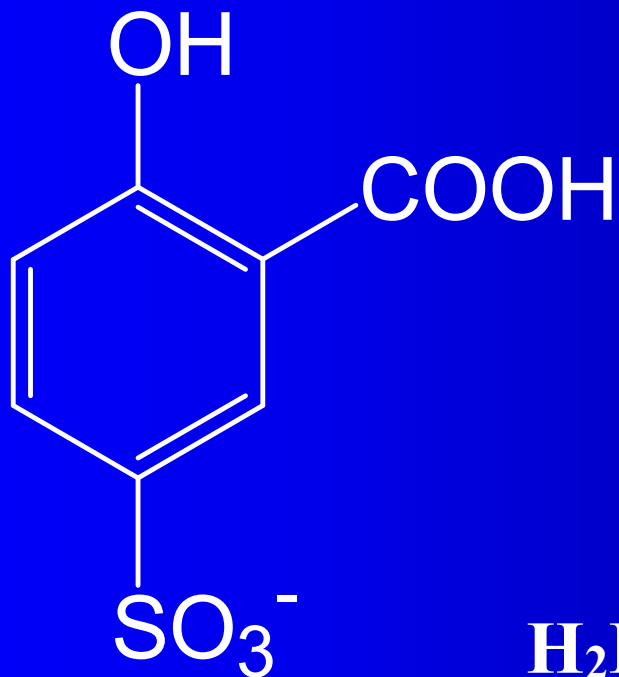


二甲酚橙(XO)可作滴定 ZrO^{2+} , Bi^{3+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , 稀土等金属离子时的指示剂, 在 $\text{pH} < 6$ 时使用, 络合物颜色为红色。



磺基水杨酸

Sulfosalicylic acid



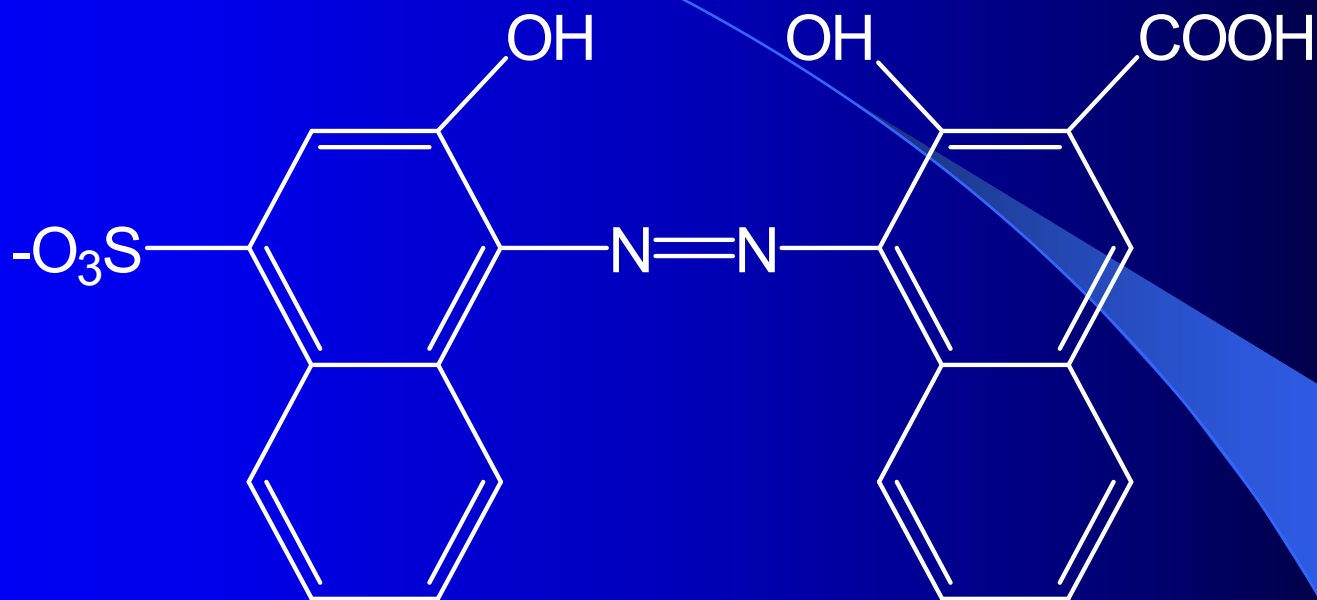
测Fe³⁺

(FeIn 紫红)

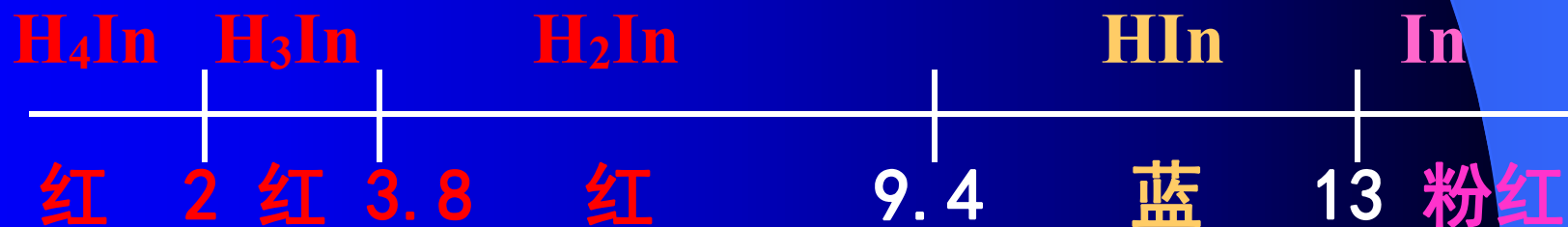
pH 1.5~3 使用

H ₂ In		HIn		In
无色	2.6	无色	11.7	无色

钙指示剂 **Calconcarboxylic acid**

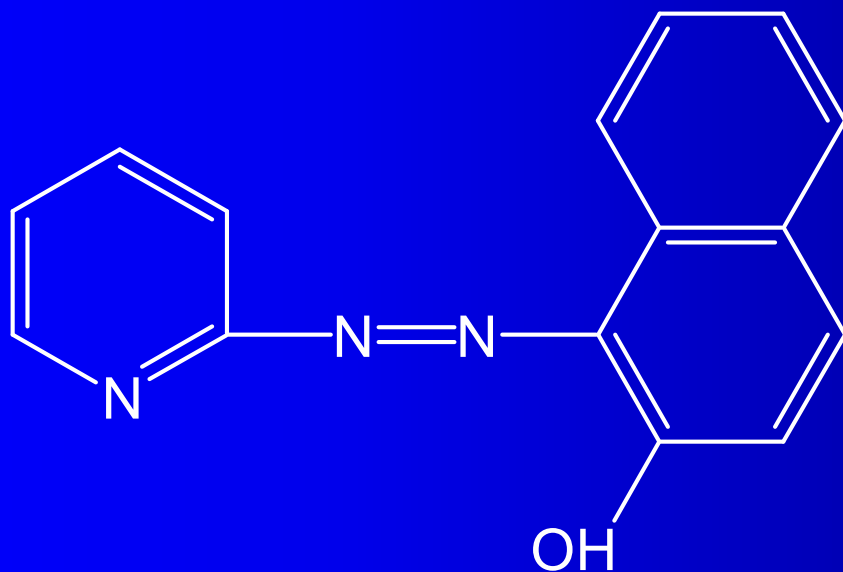


测 Ca^{2+} ， $CaIn$ **红色**，pH10~13使用



PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]

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



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

(**MIIn 红**)

pH 2~12使用



4. 使用金属指示剂应注意的问题 Attentions

1. 指示剂的封闭现象，应 $K'_{\text{MIn}} < K'_{\text{MY}}$

若 $K'_{\text{MIn}} > K'_{\text{MY}}$ ，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。

Section 5

Fundamentals of coordination titration

第五节 配位滴定的基本原理

Fundamentals of coordination titration

一、配位滴定曲线

Coordination titration curve

二、滴定突跃的影响因素

Influencing factors to the titration jump

三、配位滴定与酸碱滴定的比较

Comparison with acid-base titration

六、终点误差计算（林邦公式）

Calculation of the titration error (Ringbom formula)

一、配位滴定曲线

Coordination curve

EDTA浓度为 c_Y 滴入体积为 $V_Y \rightarrow$ M浓度为 c_M 体积为 V_M

$\therefore$ 根据MBE

$$[M'] + [MY'] = \frac{c_M V_M}{V_M + V_Y} = A \quad (1)$$

$$[Y'] + [MY'] = \frac{c_Y V_Y}{V_M + V_Y} = B \quad (2)$$

$$\Rightarrow [MY'] = A - [M'] \quad (3)$$

$$[Y'] = B - A + [M'] \quad (4)$$

$$\text{又} \because K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \quad (5)$$

将(3)和(4)代入(5)

$$K'_{MY}[M']^2 + [(B-A)K'_{MY} + 1][M'] - A = 0$$

$$[M'] = \frac{-[(B-A)K'_{MY} + 1] + \sqrt{[(B-A)K'_{MY} + 1]^2 + 4AK'_{MY}}}{2}$$

$$\text{其中, } A = \frac{c_M V_M}{V_M + V_Y} \quad B = \frac{c_Y V_Y}{V_M + V_Y}$$

配位滴定任意阶段金属离子总浓度方程

滴定曲线和pM计算

例：用0.02000mol/L EDTA标准溶液滴定20.00ml 0.02000mol/L Ca^{2+} 溶液，计算在 $\text{pH}=10.00$ 时的滴定曲线（pCa值）。

解： pH值等于10.00时滴定曲线的计算：

$$\text{CaY}^{2-}\text{配合物的 } K_{\text{MY}} = 10^{10.69}$$

从表查得 $\text{pH}=10.00$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$ ，

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

$$= 10.69 - 0.45$$

$$= 10.24$$

1、滴定前 before titration

体系中 Ca^{2+} 的浓度为：

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{pCa} = -\lg[\text{Ca}^{2+}] = -\lg 0.02 = 1.70 \quad (\text{起点})$$

2、化学计量点前 before stoichiometric point

设已加入EDTA溶液19.98ml(-0.1%)，此时还剩余 Ca^{2+} 溶液0.02ml（未反应），

所以

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.02000 \times \frac{0.02}{20.00 + 19.98} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCa} = 5.00$$

3、化学计量点时 **at stoichiometric point**

Ca^{2+} 与EDTA几乎全部络合成 CaY^{2-} 络离子：

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0.02000 \times \frac{20.00}{20.00 + 20.00} = 1.00 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

同时， $\text{pH} = 10.00$ 时，

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}] = x \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{即 } \frac{0.01}{x^2} = 10^{10.24} \quad (\text{生成反应})$$

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-6.12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pCa} = 6.12$$

$$[\text{pCa}'_{\text{SP}} = \frac{1}{2}(\lg K'_{\text{CaY}} + \text{p}C_{\text{Ca}}^{\text{SP}}) = \frac{1}{2} \times (10.24 + 2.00) = 6.12]$$

4、化学计量点后 **after stoichiometric point** 滴定剂Y过量

设加入20.02ml EDTA溶液(+0.1%)，此时EDTA溶液过量0.02 ml，所以

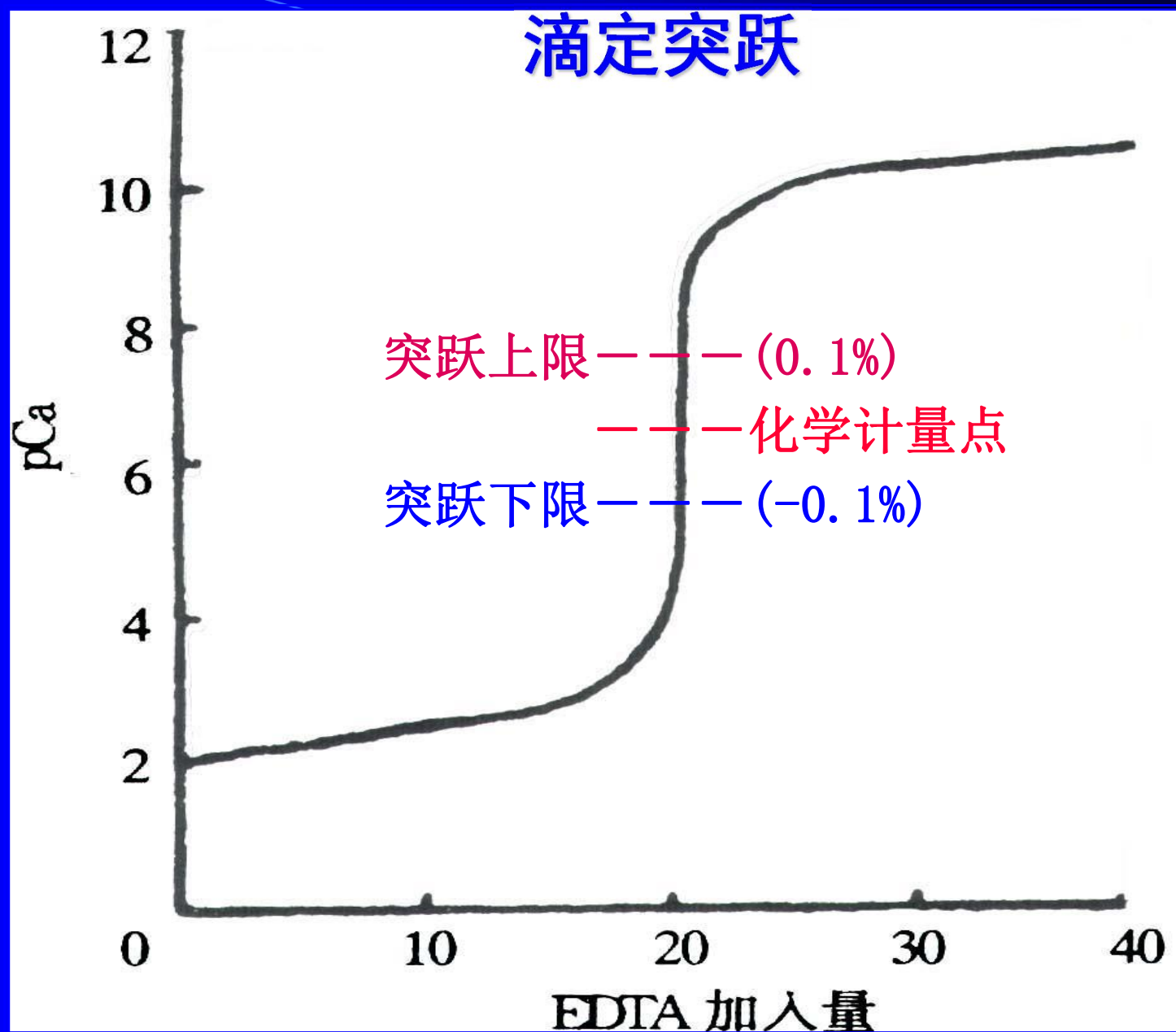
$$[Y] = \frac{0.0200 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\frac{0.01000}{[Ca^{2+}] \times 1.0 \times 10^{-5}} = 10^{10.24}$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-7.24}$$

$$pCa = 7.24$$

**pH=10.00时，用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA滴定
20.00mL $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}^{2+}$ 的pCa值**

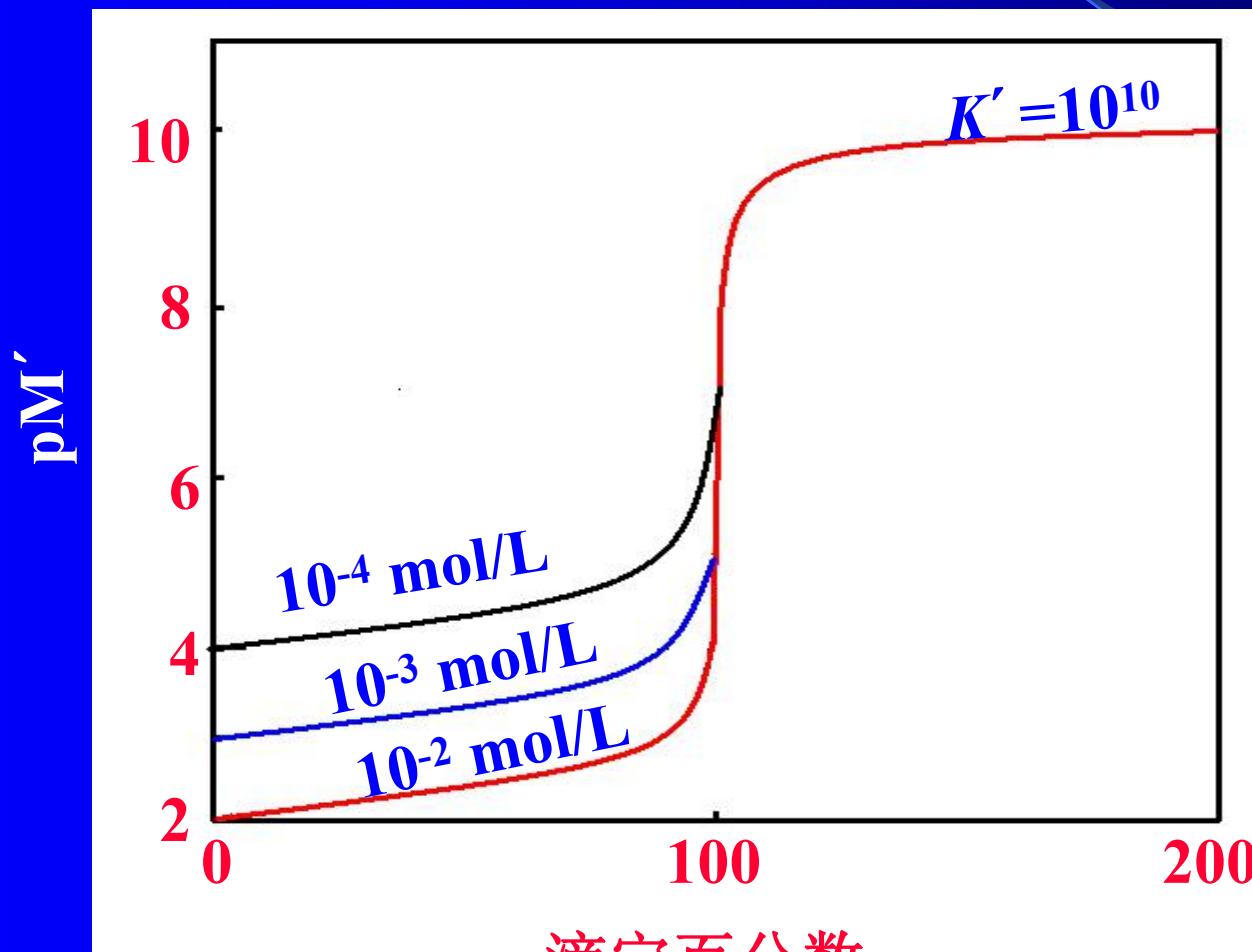
滴入EDTA溶液的体 积/mL	滴定分数	pCa
0.00	0.000	1.70
18.00	0.900	2.98
19.80	0.990	4.00
19.98	0.999	5.00
20.00	1.000	6.12
20.02	1.001	7.24
20.20	1.010	8.24
22.00	1.100	9.24
40.00	2.000	10.1



二、滴定突跃的影响因素

Influencing factors to titration jump

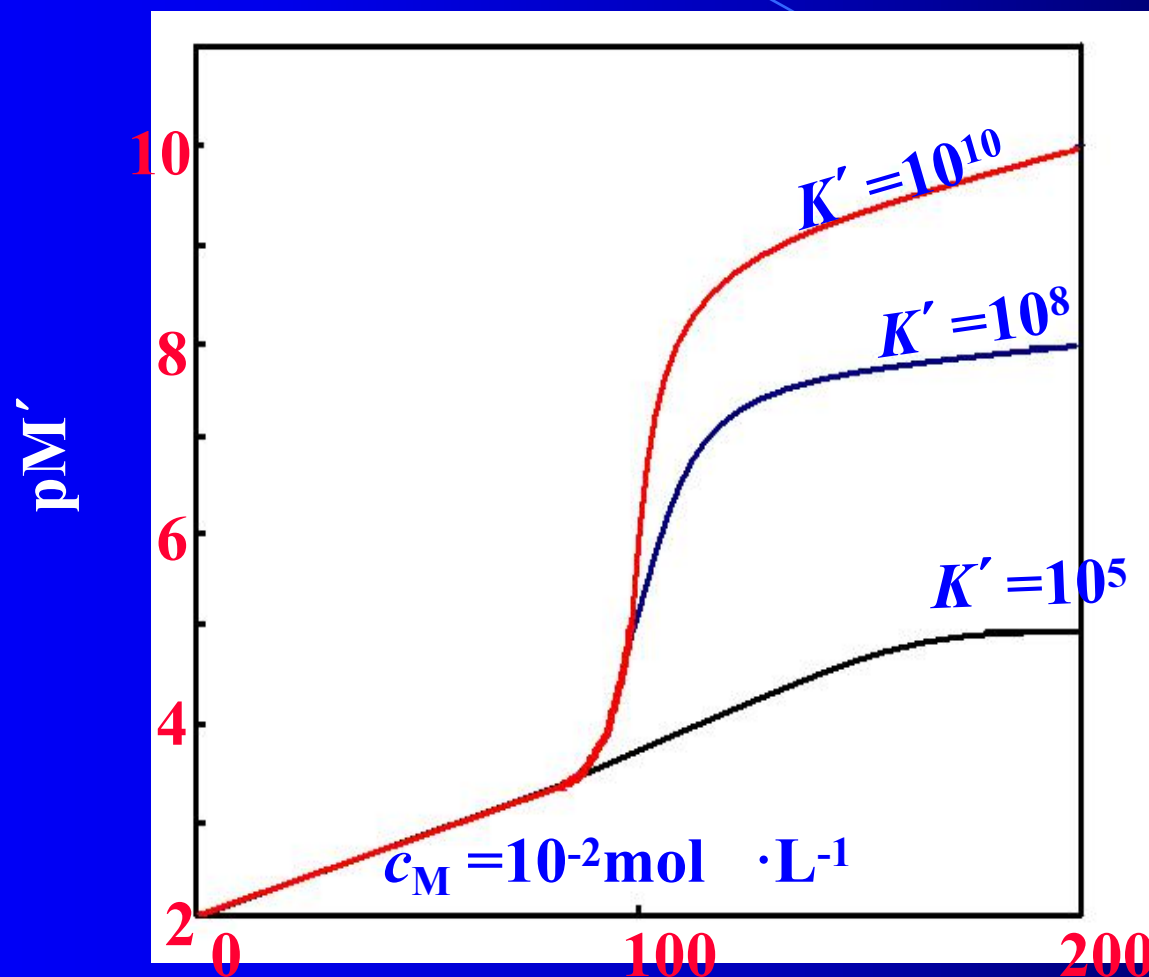
1. 金属离子的初始浓度 c_M



K'_{MY} 一定，
 c_M 增大10
倍，突跃
范围增大
一个pM单
位。

滴定百分数

2. 配合物的条件稳定常数 K'_{MY}



浓度一定时， K'_{MY} 增大10倍，突跃范围增大一个pM单位。

滴定百分数

三、配位滴定与酸碱滴定的比较

Comparison with acid-base titration

滴定反应	H + A = HA		M + Y = MY	
	溶液组成	[H]的计算	溶液组成	[M']的计算
开 始	H	$c(H)$	M	$c(M)$
化学计量点前	H + HA	按剩余 H 计	M + MY	按剩余 M' 计
化学计量点	HA	$\sqrt{K_a \cdot c}$	MY	$\sqrt{\frac{c}{K'(MY)}}$
化学计量点后	HA + A	$\frac{[HA]}{[A]} \cdot K_a$	MY + Y	$\frac{[MY]}{[Y']} \cdot \frac{1}{K'(MY)}$

四、终点误差计算（林邦公式）

Calculation of titration error

- 滴定终点误差：计量点与滴定终点不相等产生

$$\begin{aligned}
 E_t &= \frac{\Delta n_Y^{\text{ep}}}{n_M^{\text{sp}}} \times 100\% = \frac{c_Y^{\text{ep}} \cdot V_{\text{ep}} - c_M^{\text{ep}} \cdot V_{\text{ep}}}{c_M^{\text{sp}} \cdot V_{\text{sp}}} \times 100\% \\
 &= \frac{c_Y^{\text{ep}} - c_M^{\text{ep}}}{c_M^{\text{sp}}} \times 100\% \\
 &= \frac{[\text{MY}]_{\text{ep}} + [\text{Y}']_{\text{ep}} - [\text{MY}]_{\text{ep}} - [\text{M}']_{\text{ep}}}{c_M^{\text{sp}}} \times 100\% \\
 &= \frac{[\text{Y}']_{\text{ep}} - [\text{M}']_{\text{ep}}}{c_M^{\text{sp}}} \times 100\%
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta pM' &= pM'_{ep} - pM'_{sp} \\ \Delta pY' &= pY'_{ep} - pY'_{sp}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore [M']_{ep} &= [M']_{sp} 10^{-\Delta pM'} \\ [Y']_{ep} &= [Y']_{sp} 10^{-\Delta pY'}\end{aligned}$$

$$\therefore E_t = \frac{[Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'} - [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'}}{C_M^{sp}} \times 100\%$$

$$\therefore K'_{MY(ep)} \approx K'_{MY(sp)}, [MY]_{ep} = [MY]_{sp}, [M']_{sp} = [Y']_{sp}$$

$$\frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}} \approx \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}}$$

$$\frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} = \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}} \Rightarrow \Delta pM' = -\Delta pY'$$

$$\therefore E_t = \frac{[M']_{sp} \cdot (10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'})}{c_M^{sp}} \times 100\%$$

$$[M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{c_M^{sp} / K'_{MY}}$$

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

注： $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$ ，等浓度滴定时 $c_M^{sp} = \frac{c_M}{2}$

✓ **讨论：** 终点误差取决于 K'_{MY} 、 c_M^{sp} 和 $\Delta pM'$ 。

$K'_{MY} \uparrow$ ， $c_M^{sp} \uparrow$ ， $E_t \downarrow$ 。 $\Delta pM' \uparrow$ ， $E_t \uparrow$ 。

例：在 $\text{pH}=10.00$ 的氨性缓冲溶液中，以EBT为指示剂，用 0.020mol/L 的EDTA滴定 0.020mol/L 的 Zn^{2+} ，终点时游离氨的浓度为 0.20mol/L ，计算终点误差。 $(\lg\beta_1\text{—}\lg\beta_4:2.37,4.61,7.31,9.46)$

解：已知 $\text{pH}=10$ 时， $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=0.45$ ， $\lg\alpha_{\text{Zn(OH)}}=2.4$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Zn(NH}_3\text{)}} &= 1 + 10^{2.37} \times 0.20 + 10^{4.61} \times 0.20^2 + 10^{7.31} \times 0.20^3 + 10^{9.46} \times 0.20^4 \\ &= 4.78 \times 10^5 = 10^{6.68}\end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn(NH}_3\text{)}} + \alpha_{\text{Zn(OH)}} - 1 = 10^{6.68} + 10^{2.4} - 1 = 10^{6.68}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg\alpha_{\text{Y(H)}} - \lg\alpha_{\text{Zn}} = 16.5 - 0.45 - 6.68 = 9.37$$

$$pZn_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{ZnY} + pC_{Zn}^{sp}) = \frac{1}{2} \times (9.37 + 2) = 5.69$$

查表pH=10时 $pZn_{ep} = \lg K_{Zn-EBT} = 12.2$

$$pZn'_{ep} = \lg K'_{Zn-EBT} = \lg K_{Zn-EBT} - \lg \alpha_{Zn} = 12.2 - 6.68 = 5.52$$

$$\therefore \Delta pZn' = pZn'_{ep} - pZn_{sp} = 5.52 - 5.69 = -0.17$$

$$E_t = \frac{10^{-0.17} - 10^{0.17}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{9.37}}} \times 100\% = -0.02\%$$

例：在pH=10.00的氨性缓冲溶液中，以EBT为指示剂，用0.020mol/L的EDTA滴定0.020mol/L的Ca²⁺溶液，计算终点误差。如果滴定的是Mg²⁺溶液，终点误差又是多少？

解：查表，pH=10时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$ ， $\lg K_{CaY} = 10.69$

$$\therefore \lg K'_{CaY} = \lg K_{CaY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 10.69 - 0.45 = 10.24$$

$$pCa_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{CaY} + pC_{Ca}^{sp}) = \frac{1}{2} \times (10.24 + 2) = 6.12$$

查表， $\lg K_{Ca-EBT} = 5.4$ ，pH=10时， $\lg \alpha_{EBT(H)} = 1.6$

$$\begin{aligned}\therefore \text{pCa}_{\text{ep}} &= \text{pCa}_{\text{t}} = \lg K'_{\text{Ca-EBT}} \\ &= \lg K_{\text{Ca-EBT}} - \lg \alpha_{\text{EBT(H)}} \\ &= 5.4 - 1.6 = 3.8\end{aligned}$$

$$\Delta \text{pCa} = \text{pCa}_{\text{ep}} - \text{pCa}_{\text{sp}} = 3.8 - 6.12 = -2.32$$

$$E_{\text{t}} = \frac{10^{-2.32} - 10^{2.32}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{10.24}}} \times 100\% = -1.5\%$$

如果滴定的是 Mg^{2+} ， $\therefore \lg K_{\text{MgY}} = 8.7$

$$\text{则 } \lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.7 - 0.45 = 8.25$$

$$pMg_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MgY} + pC_{Mg}^{sp}) = \frac{1}{2} \times (8.25 + 2) = 5.1$$

$$\text{又} \because \lg K_{Mg-EBT} = 7.0$$

$$\begin{aligned} \therefore pMg_{ep} &= pMg_t = \lg K'_{Mg-EBT} \\ &= \lg K_{Mg-EBT} - \lg \alpha_{EBT(H)} \\ &= 7.0 - 1.6 = 5.4 \end{aligned}$$

$$\Delta pMg = pMg_{ep} - pMg_{sp} = 5.4 - 5.1 = 0.3$$

$$E_t = \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{8.25}}} \times 100\% = 0.11\%$$

Section 6

Choice of coordination titration conditions

第六节 滴定条件的选择

Choice of titration conditions

一、单一离子的滴定条件 **single metal ion**

1. 准确滴定的判别式 **criterion**
2. 滴定的适宜酸度范围 **pH range**
3. 滴定的最佳酸度 **optimal acidity**
4. 缓冲溶液的作用 **buffer solution**

二、混合离子的滴定条件 **mixed metal ions**

1. 控制酸度分步滴定 **acidity control**
2. 使用掩蔽剂选择性滴定 **masking agent**

一、单一离子测定的滴定条件

Titration conditions of single metal ion

1. 准确滴定的判定式

Criterion for accurate titration

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

$$\Rightarrow \text{满足 } c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 10^6 \text{ 或 } \lg c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 6$$

$$\text{准确滴定判别式 } \lg c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 6$$

$$\text{当 } c_M^{\text{sp}} = 0.01 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{满足 } \lg K'_{\text{MY}} \geq 8$$

2. 适宜酸度范围（最高~最低允许酸度）

Suitable acidic range

设仅有Y的酸效应和M的水解效应

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

1) 最高允许酸度：highest allowable acidity

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

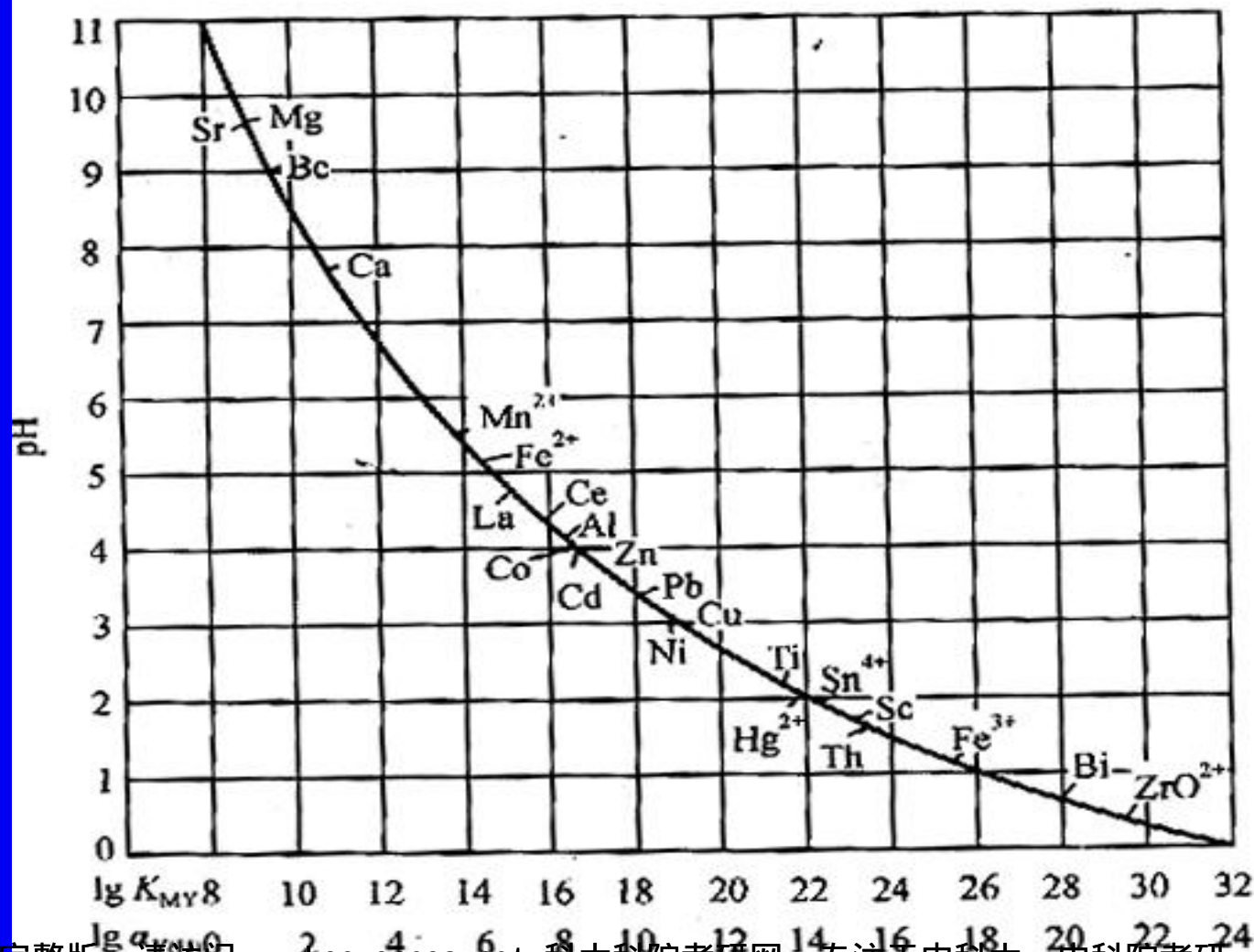
已知 $c_M^{\text{sp}} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时，满足 $\lg K'_{MY} \geq 8$

$$\Rightarrow \lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8 \quad \text{查表求得最高酸度}$$

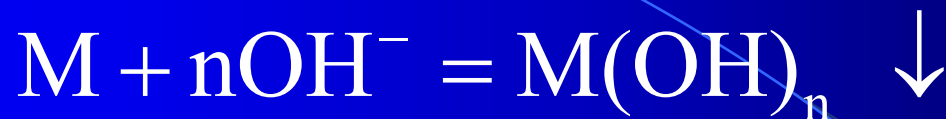
注：超过最高酸度， $\alpha_{Y(H)} \uparrow$ ， $K'_{MY} \downarrow$ ， $E_t \% \uparrow$

配位滴定中酸度的控制

acidity control



2) 最低允许酸度 **lowest allowable acidity**



$$K_{sp,MOH} = [M][OH^-]^n$$

$$\boxed{[OH^-] \leq \left(\frac{K_{SP(MOH)}}{[M]} \right)^{\frac{1}{n}}}$$

最低酸度 $pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{n} (pK_{sp(MOH)} + \lg c_M)$

注：低于最低酸度， $\alpha_{M(OH)} \uparrow$ ， $K'_{MY} \downarrow$ ， $E_t \% \uparrow$

3. 用指示剂确定终点的最佳酸度

Optimal acidity for indicators

满足 $\Delta pM = pM'_t - pM'_{SP} = 0$

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

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

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

$pM'_t = pM'_{sp}$ 对应的pH值为最佳酸度

4. 缓冲溶液的作用

Role of buffer solution

➤ 作用——控制溶液酸度

使EDTA离解的 H^+ 不影响溶液pH值

- ✓ EBT（碱性区）→加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ （ $\text{pH}=8\sim 10$ ）
- ✓ XO（酸性区）→加入 HAc-NaAc （ $\text{pH}=5\sim 6$ ）

Homework

Page 131 in textbook:

Questions 10,11,13,15