

配离子电荷:

3. 配合物特点:

①由内、外界组成的配合物,内界(配位个体)是配合物的特征部分.

②内、外界之间以离子键相结合,在水中可几乎完全解离.

如: $[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$

$K_3[Fe(NCS)_6] = [Fe(NCS)_6]^{3-} + 3K^+$

③配位个体具有一定稳定性,在水中难以解离,可象一个简单离子那样参加反应.

9.1.2 螯合物及其特点

螯合物:一个形成体与多齿配体成键形成具有环状结构的配合物.如 $[Cu(en)_2]^{2+}$:

再比如 CaY^{2-} :



1. 螯合剂与 EDTA:

螯合剂:含有多齿配体,能与中心离子形成螯合物的配位剂.

一般常见的螯合剂是含有 N、O、S、P 等配位原子的有机物,例如氨羧螯合剂大多就是以氨基二乙酸 $[-N(CH_2COOH)_2]$ 为基体的“NO”型有机螯合剂.

乙二胺四乙酸,简称 EDTA,就属氨羧螯合剂. EDTA 常用 H₄Y 表示,结构式为:

当溶液酸度较高时,EDTA 还可再接受两个 H⁺,形成 H₆Y²⁺,这时相当于六元酸.

显然,EDTA 只有在 pH>10 时,才主要以 Y⁴⁻形式存在,而 Y⁴⁻形式才是配位的有效形式.

EDTA 特点:

(1)在水中溶解度较小;一般制成二钠盐,仍称 EDTA.

(2)具有很强的配位能力.一般与金属离子形成具五个五原子环,配位比为 1:1,易溶于水的螯合物.

2. 螯合物的特点:

特点:(1)由于有螯环而具有特殊的稳定性;

螯环:螯合物中的多原子环.一般有多个五原子环或六原子环.

(2)多数具有特征的颜色.如 Ni²⁺能在氨性条件下与丁二酮肟形成红色的螯合物.

9.1.3 配合物的命名

1. 配合物命名原则:

①配合物为配离子化合物,命名时阴离子在前,阳离子在后;

②若为配阳离子,则叫“某化某”或“某酸某”;

③若为配阴离子,则在配阴离子与外界阳离子之间用“酸”字相连.

2. 配体命名原则:

①配体名称列在中心离子(或原子)之前;

②配体数目用倍数词头二、三、四等数字表示(配体数为 1 时省略);

③不同配体名称之间以“•”分开;

④在最后一个配体名称之后缀以“合”字;

⑤形成体的氧化值用带括号的罗马数字表示(氧化值为 0 时省略).

多个配体的次序(正着写正着念):

若含多种配体,先无机后有机,先简单后复杂;

若为多种无机配体,先阴离子后中性分子;

若为同类配体,按配位原子元素符号的英文字母顺序排列.

如含两个中性分子配体 NH₃ 和 H₂O, 则命名时先 NH₃, 后 H₂O.

例如:

[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	硫酸四氨合铜(II)
K ₃ [Fe(NCS) ₆]	六异硫氰根合铁(III)酸钾
H ₂ [PtCl ₆]	六氯合铂(IV)酸
[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂	氢氧化四氨合铜(II)
K[PtCl ₅ (NH ₃)]	五氯·氨合铂(IV)酸钾

再如:

[Zn(OH)(H ₂ O) ₃]NO ₃	硝酸羟基·三水合锌(II)
[Co(NH ₃) ₅ (H ₂ O)]Cl ₃	(三)氯化五氨·水合钴(III)
[Fe(CO) ₅]	五羰(基)合铁
[Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃]	三硝基·三氨合钴(III)
[Ca(EDTA)] ²⁻	乙二胺四乙酸根合钙(II)

试试看: [CoCl(NH₃)(en)₂]SO₄

命名:	硫酸 氯·氨·二乙二胺合钴(III)
内界:	[CoCl(NH ₃)(en) ₂] ²⁺
外界:	SO ₄ ²⁻
形成体:	Co ³⁺
配位体:	Cl NH ₃ en
配位原子:	Cl N
配位数:	6

9.2 配合物的价键理论

VALENCE BOND THEORY OF COMPLEX

9.2.1 配合物价键理论要点

配合物价键理论要点:

- (1) 形成体(M): 有空轨道, 是电子对接受体;
配体(L): 提供孤对电子, 是电子对给予体;
二者形成 s 配位键 M-L.

(2) 形成体采用杂化轨道成键.

(3) 形成体杂化方式与配合物空间构型和配位键型有关.

配位键形成条件: 成键原子一方有孤对电子; 另一方有空轨道.

配位键的形成: 配位键是由形成体空的杂化轨道与配位原子充满孤对电子的原子轨道相互重叠而形成的

9.2.2 配位键型与配合物几何构型

配位键型: (1) 外轨配键; (2) 内轨配键.

外轨配键和外轨配合物:

外轨配键: 形成体以最外层的轨道(ns, np, nd)组成杂化轨道, 然后和配位原子形成的配位键.

外轨配合物: 以外轨配键所形成的配合物

例如: [Zn(NH₃)₄]²⁺就属外轨配离子, Zn²⁺与氮原子(N)间的配位键就是外轨配键.

外轨配合物特点:

配合物具有最大可能的未成对电子数. 因此, 这类配合物又称为高自旋型配合物.

除 sp^3 外, sp , sp^2 , sp^3d^2 等杂化类型所形成的配位键都属外轨配键.

配合物空间构型规律:

(1) 形成体在中间, 配位体围绕形成体排布;

(2) 配位体倾向于尽可能远离.

内轨配键与内轨配合物:

内轨配键:

形成体以部分次外层的轨道, 如 $(n-1)d$ 轨道参与组成杂化轨道, 所形成的配位键.

内轨配合物:

以内轨配键所形成的配合物.

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 就属内轨配离子, Ni^{2+} 与碳原子(C) 间的配位键就属内轨配键

内轨配合物特点:

配合物具有最小数目的未成对电子数. 因此, 这类配合物又称为低自旋型配合物.

除 dsp^2 外, dsp^3 , d^2sp^3 等杂化类型所形成的配位键都属内轨配键.

形成外轨或内轨配合物的条件:

(1) 中心离子的电子构型:

一般来说, 具 d^{10} 构型的离子形成外轨型;

具 d^8 构型的离子大多是形成内轨型;

$d^4 \sim d^7$ 构型的离子既可形成内轨型, 也可形成外轨型.

(2) 配位原子电负性大易形成外轨型

Fe^{3+} 与 F- 结合时, 采取 sp^3d^2 杂化轨道的方式参与组成六个配位键, 所形成的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 属外轨型.

Fe^{3+} 与 CN^- 结合时, 能以 d^2sp^3 杂化方式参与组成六个配位键, 所形成的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 属内轨型.

(3) 中心离子所带电荷多, 有利于形成内轨型.

例如: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为外轨型, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为内轨型.

9.2.3 配合物的稳定性及磁性

1. 配位键型与配合物稳定性的关系:

当形成相同配位数的配离子时, 一般内轨型要比外轨型稳定.

2. 配合物磁性:

物质的磁性可用磁矩 μ 的大小来衡量.

$\mu=0$, 反磁性;

$\mu>0$, 顺磁性. 如: O_2 , NO , NO_2 .

另外还有一种铁磁性物质, 它们会被磁场强烈吸引. 例: Fe , Co , Ni .

d 区第四周期过渡元素所形成的配离子的磁矩可用下式作近似计算:

磁 矩: $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ (B. M.) 玻尔磁子

n	0	1	2	3	4	5
$\mu/\text{B. M.}$	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Ti^{3+} : $3d^1$ $\mu_{\text{实}}=1.73$ $n=1$, 外轨型

$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ Mn^{3+} : $3d^4$ $\mu_{\text{实}}=3.18$ $n=2$, 内轨型

$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ Fe^{3+} : $3d^5$ $\mu_{\text{实}}=5.90$ $n=5$, 外轨型

$K_3[Fe(CN)_6]$ Fe^{3+} : $3d^5$ $\mu_{实}=2.0$ $n=1$, 内轨型

9.3 配位平衡及其影响因素

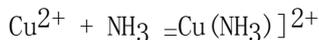
COMPLEX EQUILIBRIUM AND AFFECTED FACTOR

9.3.1 配位平衡与平衡常数

1. 配合物离解平衡和稳定常数:

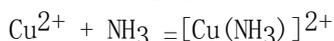
配离子在水溶液中具有一定的稳定性. 含多个配体的配合物在水中的形成是逐级进行的, 例如

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的形成:



配离子在水溶液中形成达到平衡时的平衡常数又称为配离子的稳定常数

例如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的第一级形成平衡:



再如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的第四级形成平衡:



另2级形成常数分别为: $K_{稳2}^\theta = 10^{3.55}$; $K_{稳3}^\theta = 10^{2.90}$

$K_{稳1}^\theta$ 、 $K_{稳2}^\theta$ 、 $K_{稳3}^\theta$ 称为逐级形成常数或逐级稳定常数(或分步稳定常数).

一般来说 $K_{稳1}^\theta > K_{稳2}^\theta > K_{稳3}^\theta > \dots$ 逐级稳定常数是随配位数的增加而减小.

配离子在水溶液中也会发生解离.

例如: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的第一级解离平衡:



配离子在水溶液中解离达平衡时的平衡常数则称为不稳定常数

累积稳定常数:将逐级稳定常数依次相乘所得到的稳定常数. 一般用 b_i 表示.

对于 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$b_1 = K_{稳1}^\theta$$

$$b_2 = K_{稳1}^\theta K_{稳2}^\theta$$

$$b_3 = K_{稳1}^\theta K_{稳2}^\theta K_{稳3}^\theta$$

$$b_4 = K_{稳1}^\theta K_{稳2}^\theta K_{稳3}^\theta K_{稳4}^\theta = K_{稳}^\theta(\text{总})$$

$K_{稳}^\theta$ 意义及作用:

- ① 衡量稳定性高低;
- ② 比较同型配合物稳定性相对高低;
- ③ 平衡计算.

2. 稳定常数的应用:

(1) 平衡组成的计算: 例题: 室温下, 0.010 mol 的 $AgNO_3(s)$ 溶于 1.0 L $0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 中(设体积不变), 计算该溶液中游离 Ag^+ 、 NH_3 和 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的浓度

(2) 判断两种配离子间转化的可能性:

例题: 在含有 NH_3 和 CN^- 的溶液中加入 Ag^+ , 可能会形成 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 和 $[Ag(CN)_2]^-$. 试问哪种配离子先形成?

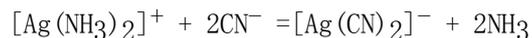
若在 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 溶液中加入 KCN , 问否能发生配离子的转化?

解: 由附录可查得: $[Ag(NH_3)_2]^+ K_{稳}^\theta = 10^{7.40}$

$$[Ag(CN)_2]^- K_{稳}^\theta = 10^{21.1}$$

同型配离子, 一般是稳定性大的配离子先形成. 故 $[Ag(CN)_2]^-$ 会先形成.

配离子的转化,通常是稳定性小的向稳定性大的转化.转化的完全程度可以用转化反应常数来衡量.



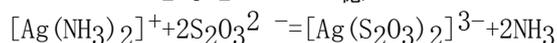
稳定常数相差越大,转化反应就进行得越完全.

故本例能发生配离子的转化

例题:25°C时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 现加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 使 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 计算平衡时溶液中 NH_3 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度.

解: 由附录可查得: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ K_{\text{稳}}^\theta = 10^{7.40}$

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} K_{\text{稳}}^\theta = 10^{13.5}$$



反应前 c 0.10 1.0 0 1.0

平衡时 c x 0.80+2x 0.10-x 1.2-2x

$$K_{\text{稳}}^\theta = K_{\text{稳}}^\theta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) / K_{\text{稳}}^\theta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$$

$$10^{13.5} / 10^{7.40} = (0.10-x)(1.2-2x)^2 / x(0.80+2x)^2$$

解得: $x = 1.8 \cdot 10^{-7} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;

$$[\text{NH}_3] \approx 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) 判断是否有沉淀产生:

例题:1L $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 1L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCN 溶液, 哪个可溶解较多的 AgCl ?

(4) 判断氧化还原性质的改变:

9.3.2 影响配位平衡的主要因素

1. 影响配合物稳定性的主要因素:

(1) 内在因素:

取决于金属离子和配体的性质.

同种金属离子与不同配体所形成的配合物.

例如, 螯合物就要比具有相同配位原子的简单配合物来得稳定, 此现象称为螯合效应.

同种配体与不同金属离子所形成的配合物.

例如 EDTA 与金属离子所形成的螯合物.

螯合物稳定性的比较:

(2) 外部因素:

例如在 EDTA 与金属离子的形成反应中:



影响配位平衡的主要外部因素:

溶液的酸度;

其它配位剂;

共存离子

2. 配体副反应的影响:

(1) 溶液酸度:

酸效应: 因 H^+ 存在, 使配体参加主反应能力降低的现象.

酸效应系数:

(2) 共存离子的影响:

共存离子存在, 也可能使配体参加主反应的能力降低.

3. 金属离子副反应的影响:

配位效应：因其它配位剂存在，使金属离子参加主反应能力降低的现象。

配位效应系数：一般用 α_M 表示：

定义：
$$\alpha_M = [M'] / [M]$$

式中： $[M']$ ：平衡时，未参加主反应的金属离子各种存在形式的总浓度； $[M]$ ：游离金属离子的平衡浓度。

一般由其它配位剂所引起的配位效应又称为辅助配位效应

辅助配位效应系数用 $\alpha_{M(L)}$ 表示：

$$\alpha_{M(L)} = 1 + b_1[L] + b_2[L]^2 + \dots + b_n[L]^n.$$

由 OH^- 所引起的配位效应又称为羟基配位效应，其副反应系数用 $\alpha_{M(OH)}$ 表示。

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + b_1[OH^-] + b_2[OH^-]^2 + \dots + b_n[OH^-]^n$$

若金属离子存在几种副反应，则总的副反应系数 α_M ：

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

4. 条件稳定常数：

例题：计算 $pH=9.0$ 和 $pH=11.0$ 的氨性缓冲体系，游离氨浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 Zn^{2+} 的条件稳定常数 $\lg K^{\ominus}$ ， Zn^{2+} （已知 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 的 $\lg b_1 \cdots \lg b_4$ 分别为：4.4，10.1，14.2，15.5）。

9.4 配位滴定法

COMPLEX TITRATION

9.4.1 配位滴定曲线

配位滴定曲线： pM （金属离子浓度的负对数） $\sim V$ 滴定剂。

1. 滴定曲线：

以 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Ca^{2+}$ 溶液 ($pH=10.0$) 为例。

查得 $\lg K^{\ominus}_{Ca\ominus} = 10.69$ ； $pH=10.0$ 时，酸效应系数 $\lg \alpha_{\ominus(H)} = 0.45$ 。

其它副反应可认为不存在，因此：

$$\lg K^{\ominus}_{Ca\ominus} = \lg K^{\ominus}_{Ca\ominus} - \lg \alpha_{\ominus(H)} = 10.24$$

(1) 滴定前： $[Ca^{2+}] = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

$$pCa = -\lg[Ca^{2+}] = -\lg 0.01000 = 2.00$$

(2) 滴定至化学计量点前：

例如当滴定至还剩余 0.02 mL 钙离子溶液时： $pCa = 5.30$ 。

(3) 化学计量点：

$Ca\ominus$ 较为稳定，溶液中钙离子浓度直接据平衡求解，并忽略 $Ca\ominus$ 的解离。

滴定反应： $Ca^{2+} + \ominus^{4-} = Ca\ominus^{2-}$

$$[Ca\ominus] = 0.01000 / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}；$$

$$[Ca'] = [\ominus']。$$

可解得： $[Ca'] = 5.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$pCa' = 6.27。$$

(4) 化学计量点后：例如 EDTA 溶液过量 0.02 mL 时：

计量点附近 $[Ca\ominus]$ 变化极小， $[Ca\ominus] \approx 0.01000 / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

可求得： $pCa' = 7.24$ 。

滴定的实例。

2. 滴定突跃的影响因素：

配位滴定的 pH 。

9.4.2 准确滴定的条件以及酸度条件

1. 实现准确滴定的条件：

$\lg c_M K^{\ominus}$, 稳 ≥ 6 ; 有灵敏, 可靠的指示剂或其它终点确定方法.

2. 滴定的酸度条件:

(1) 滴定的最高酸度(最低 pH 值): 由 $\lg K^{\ominus}_{M\ominus} = \lg K^{\ominus}_{M\ominus} - \lg \alpha_{\ominus}(H)$ 以及 $\lg c_M K^{\ominus}$, 稳 ≥ 6 可求得 $\lg \alpha_{\ominus}(H)$, 然后查表求得最低 pH 值

将各种金属离子的 $\lg K^{\ominus}_{M\ominus}$ 与相应的最低 pH 值作图, 可得 “酸效应曲线”.

林邦曲线的作用:

查得定量滴定某种金属离子的最低 pH 值;

预计可能存在的干扰或实现连续滴定的酸度条件.

(2) 滴定的最低酸度(最高 pH 值):

最高 pH 值在无其它配位剂存在时一般可粗略地由金属离子的水解酸度求得.

例题: 计算以 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 溶液的最高酸度和最低酸度

解: 最高酸度:

已知 $\lg K^{\ominus}_{\text{Zn}\ominus} = 16.50$.

据: $\lg K^{\ominus}_{M\ominus} = \lg K^{\ominus}_{M\ominus} - \lg \alpha_{\ominus}(H)$;

$\lg c_M K^{\ominus}$, 稳 ≥ 6

得: $\lg \alpha_{\ominus}(H) = \lg K^{\ominus}_{M\ominus} - \lg K^{\ominus}_{M\ominus} = \lg K^{\ominus}_{M\ominus} - (6 + \lg c_M)$
 $= 8.80$

查 酸效应系数表 可得:

$\text{pH}(\text{min}) = 3.8$

也可由酸效应曲线图直接查得.

最低酸度: 由附录查得: $K^{\ominus}_{\text{sp}} = 6.86 \times 10^{-17}$

$[\text{OH}^-]^2 = K^{\ominus}_{\text{sp}} / [\text{Zn}^{2+}]$

解得 $\text{pH}(\text{max}) = 6.77$.

由于酸度对配合物稳定性的影响, 故配位滴定一般都需要使用酸碱缓冲溶液.

9.4.3 配位滴定指示剂(金属指示剂)

1. 作用原理:

金属指示剂也是一种有机配位剂, 在一定条件下与金属离子 M 所形成的配合物 MIn 的颜色与游离指示剂 In 的颜色不同.

例: 滴定前, Mg^{2+} 溶液 ($\text{pH}=8\sim 10$) 中加入铬黑 T (EBT) 后:

9.4.3 金属指示剂

2. 金属指示剂应具备的条件:

(1) 在滴定的 pH 范围内, In 与 MIn (显色配合物) 应有明显的颜色差别.

例如 EBT 在 pH 值不同时自身颜色就不同: 而 EBT 与 M 所形成的显色配合物是酒红色的.

再如二甲酚橙 (XO), 当 $\text{pH} < 6.3$ 时为黄色, $\text{pH} > 6.3$ 时是红色的, 而它与 M 所形成的显色配合物是玫瑰红色的.

(2) 显色配合物的稳定性应适当;

一般要求(包含共存离子):

① $\lg K^{\ominus}_{\text{MIn}} > 4$,

② $\lg K^{\ominus}_{M\ominus} - \lg K^{\ominus}_{\text{MIn}} > 2$.

指示剂封闭: MIn 十分稳定而不能被滴定剂置换, 使指示剂在终点附近无颜色变化的现象

例: EBT 能被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 封闭, 可加三乙醇胺掩蔽.

(3) 显色反应应具有良好的变色可逆性及选择性, MIn 应易溶于水;

指示剂僵化: MIn 难溶于水或生成胶体, 使 MIn 与 EDTA 的置换作用缓慢, 造成终点拖长的现象.

例: PAN 指示剂在温度较低时易发生僵化; 可通过加有机溶剂、及加热的方法避免.

(4) 指示剂应稳定, 便于贮存和使用.

3. 指示剂的选择:

一般不是根据指示剂的变色范围, 而是通过实验来确定.

9.4.4 混合体系的选择性滴定

1. 选择性滴定的条件:

$$\lg c_M K^{\ominus}, M^{\ominus} \geq 6;$$

(对分步滴定还需满足 $\lg c_N K^{\ominus}, N^{\ominus} \geq 6$)

当 $K^{\ominus} M^{\ominus} > K^{\ominus} N^{\ominus}$, 且 $\alpha^{\ominus}(N) \gg \alpha^{\ominus}(H)$ 时:

若 $c_M = c_N$, 要求 $\Delta \lg K^{\ominus}$ 稳 ≥ 5 . (允许误差 $< 0.5\%$)

(或 $\lg c_M K^{\ominus}, M^{\ominus} - \lg c_N K^{\ominus}, N^{\ominus} \geq 5$)

2. 提高选择性的方法:

(1) 控制溶液酸度:

被滴两组分所形成的配合物稳定性相差较大时采用.

例 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 混合液 (若浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

可查得: $\lg K^{\ominus} Pb^{\ominus} = 18.04$; $\lg K^{\ominus} Bi^{\ominus} = 27.94$.

显然 $\Delta \lg K^{\ominus}$ 稳 ≥ 5 , 可以实现分步滴定.

查林邦曲线: 滴定 Bi^{3+} , $\text{pH}(\text{min}) = 0.7$;

滴定 Pb^{2+} , $\text{pH}(\text{min}) = 3.3$.

$\text{pH} \approx 2$ 时, Bi^{3+} 就会发生水解 ($BiOCl$ 或 $BiONO_3$), 故滴定 $\text{pH} = 0.7 \sim 2$, 一般在 $\text{pH} \approx 1$ 进行滴定

当 $\text{pH} = 1$ 时, $\lg \alpha^{\ominus}(H) = 18.01$.

$$\lg K^{\ominus}, Bi^{\ominus} = \lg K^{\ominus} Bi^{\ominus} - \lg \alpha^{\ominus}(H) = 9.93$$

$$\lg c_{Bi} K^{\ominus}, Bi^{\ominus} > 6$$

$$\text{而 } \lg K^{\ominus}, Pb^{\ominus} = \lg K^{\ominus} Pb^{\ominus} - \lg \alpha^{\ominus}(H) = 0.03$$

显然无法形成 $Pb^{\ominus 2-}$.

滴定 Pb^{2+} 时应 $\text{pH} \geq 3.3$.

最低酸度则可以通过水解酸度得到:

附录可查得: $K^{\ominus}_{sp} = 1.42 \cdot 10^{-20}$

$$\text{由 } [Pb^{2+}][OH^-]^2 = K^{\ominus}_{sp}$$

可解得 $\text{pH}(\text{max}) = 5.08$.

因此一般滴定 Pb^{2+} 时需使用六次甲基四胺缓冲溶液控制在 $\text{pH} = 5 \sim 6$.

再如 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子共存时 (假定它们的浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

可查得: $\lg K^{\ominus} Fe^{\ominus} = 25.1$; $\lg K^{\ominus} Al^{\ominus} = 16.1$.

$\Delta \lg K^{\ominus}$ 稳 ≥ 5 , 同样也可实现分步滴定

查林邦曲线可得: 滴定 Fe^{3+} , $\text{pH}(\text{min}) = 1.0$;

滴定 Al^{3+} , $\text{pH}(\text{min}) = 4.0$.

(2) 掩蔽或解蔽措施:

掩蔽:

通过一定方式使干扰离子浓度大大降低到对主反应的影响可忽略的办法.

配位掩蔽法:

使干扰离子生成更稳定的配合物.

(配位)掩蔽剂应满足两点要求

- a. $K_{NL}^{\ominus} > K_{N\ominus}^{\ominus}$, 且 NL 应无色或浅色;
- b. 不与 M 形成配合物, 或 $K_{ML}^{\ominus} < K_{M\ominus}^{\ominus}$.

氧化还原掩蔽法: 使干扰离子改变价态.

例如: Fe^{3+} 干扰 Zr^{2+} 测定, 可加入盐酸羟胺等还原剂.

沉淀掩蔽法: 使干扰离子生成沉淀.

例如: Mg^{2+} 干扰 Ca^{2+} 测定, 可调节溶液 $\text{pH} \geq 12$

解蔽: 加入解蔽剂, 将已被 EDTA 或掩蔽剂结合的金属离子释放出来的办法.

例如, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合体系的选择性滴定:

可查得: $\lg K_{\text{Cu}\ominus}^{\ominus} = 18.80$;

$\lg K_{\text{Pb}\ominus}^{\ominus} = 18.04$;

$\lg K_{\text{Zn}\ominus}^{\ominus} = 16.50$.

显然这三种组分所形成的配合物稳定性很相近.

取一份溶液, 加入 KCN 掩蔽 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 以 EBT 为指示剂, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} ;

滴定完 Pb^{2+} 后, 再加入甲醛解蔽 Zn^{2+} , 用 EDTA 继续滴定释放出来的 Zn^{2+} .

另取一份溶液滴定 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的总量. 这样就能求出样品中各组分的含量.

9.4.5 配位滴定方式

以下情况不宜采用直接滴定方式:

- ①待测组分不与 EDTA 形成配合物, 或形成的配合物不稳定;
- ②能形成稳定配合物, 但缺乏合适的指示剂;
- ③反应速度慢, 本身又易水解或封闭指示剂.

(1) 返滴定

(2) 间接滴定

(3) 置换滴定