



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

基础化学 第2
版

第七章

配位化合物与配位滴定法





第七章 配位化合物与配位滴定法

第一节 配位化合物

第二节 配位滴定法



学习要点

1. 配位化合物的概念、组成、命名及其稳定性。
2. EDTA 的结构、性质及其配位特性。
3. 配位滴定法的滴定原理、指示剂的选择及其应用。



学习目标

学习目的

通过学习有关配位化合物的基本知识，尤其是螯合物的特殊性，认识配位化合物在溶液中的稳定性及其影响因素。掌握配位滴定法的基本原理和操作技能，为学习药物化学、药物分析等后续课程打下基础。

知识要求

掌握配位化合物的定义、组成和命名；掌握配位滴定的基本原理和方法。

熟悉溶液中配位平衡的基本规律及其影响因素；熟悉螯合剂 EDTA 及其配位特性。

了解配位化合物在药学中的应用。

能力要求

指出配位化合物组成的各个部分并命名。应用配位平衡常数对配位平衡进行简单的计算。熟悉 EDTA 的特性。理解配位滴定的基本原理以及滴定条件的选择。通过实验掌握 EDTA 滴定液的配制与标定及其对金属离子的含量测定。



第一节 配位化合物

一、配合物的概念

配离子：由金属离子或原子与一定数目的中性分子或阴离子以配位键结合形成的复杂离子。

如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 等。

若形成的是复杂分子，则称为**配位分子**。

如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等。

配位化合物（配合物）：含有配离子的化合物或配位分子。

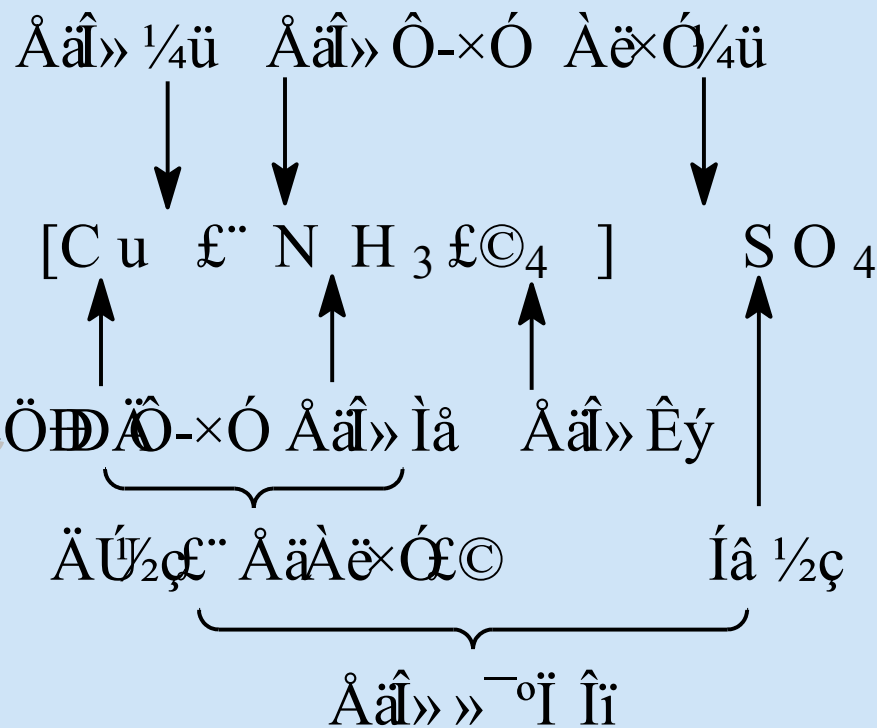


二、配合物的组成

1. 中心原子
2. 配位体及配位原子
3. 配位数

配合物中与中心原子直接
成键的配位原子的数目

4. 配离子的电荷



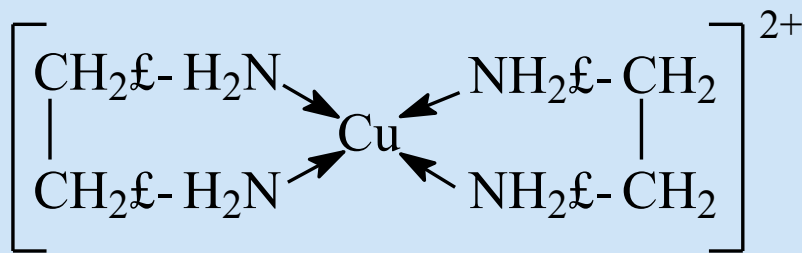


三、配合物的类型

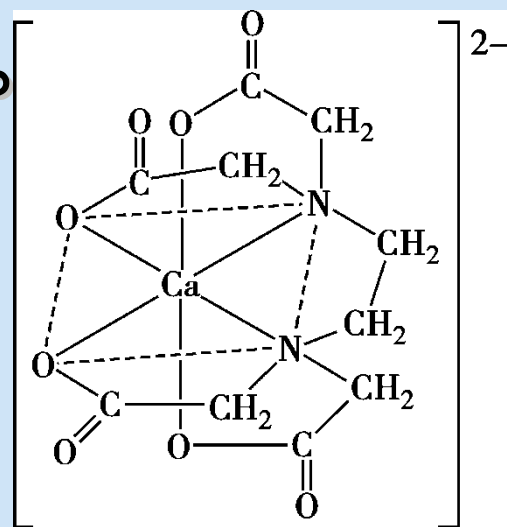
1. **简单配合物**：由一个中心原子与若干个单齿配体所形成的配合物。

如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 等

2. **螯合物**：由中心原子与多齿配体形成的具有环状结构的配合物。



$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 的结构式



CaY^{2-} 的结构



四、配合物的命名

- ① 阴离子名称在前，阳离子名称在后；
- ② 在配阴离子与外界阳离子之间用“酸”字相连；
- ③ 配体名称置于中心原子之前；
- ④ 不同配体名称间用 · 分开；
- ⑤ 配体的数目用一三四等表示；
- ⑥ 在最后一个配体名称之前缀以“合”字；
- ⑦ 当中心离子具有多种氧化态时，可在该原子后用括号注明（常用罗马数字）。



配体的次序：

- ① 无机配体在前，有机配体在后；
- ② 先阴离子配体，后阳离子配体，最后中性配体；
- ③ 同类配体，按配位原子元素符号的英文字母顺序；
- ④ 若同类配体的配位原子相同，则含较少原子数的配体排在前；
- ⑤ 若配位原子相同，配体中所含原子数目也相同，则按在结构式中与配位原子相连的原子的元素符号字母顺序排列；
- ⑥ 配体相同，配位原子不同，则按配位原子元素符号的字母顺序排列。



命名示例：

配合物的命名

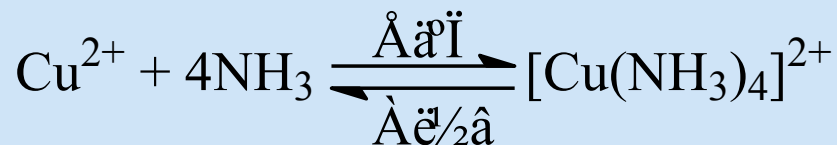
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ 硫酸四氨合锌 (II)
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 六氰合铁 (III) 酸钾
- $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 六氯合铂 (IV) 酸
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ 氢氧化四氨合铜 (II)
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 二氨合银 (I) 配离子
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 六氰合铁 (III) 配离子
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 四羰基合镍 (0)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 三氯化五氨·一水合钴 (III)



五、配合物的稳定性

(一) 稳定常数的表示方法

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在溶液中存在下列配位平衡：



反应的平衡常数：

$$\text{配离子的稳定常数} \leftarrow K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$K_{\text{稳}}$ 越大，说明生成配离子的倾向越大，而离解的倾向越小，配离子越稳定。



(二) 配位平衡的移动

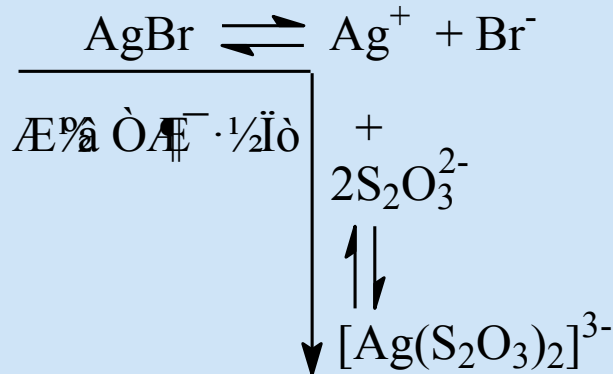
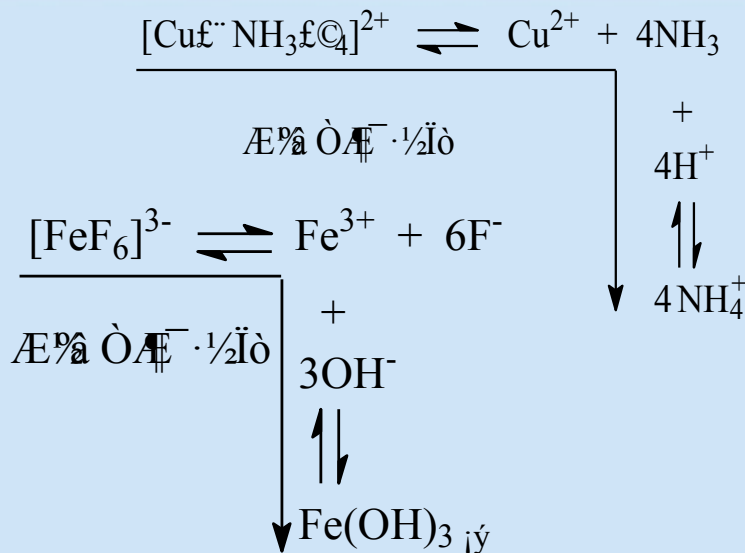
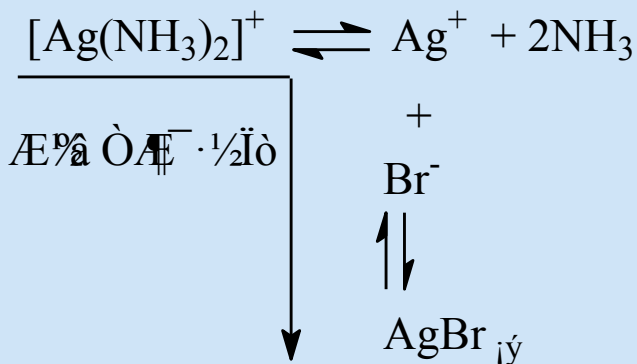
配合物的稳定性

1. 溶液酸度的影响

(1) 酸效应的影响

(2) 水解效应的影响

2. 沉淀反应的影响



3. 氧化还原反应的影响



知识小结

1. 含有配离子的化合物或配位分子称为配位化合物，简称配合物。由中心原子与多齿配体形成的具有环状结构的配合物称为螯合物。
2. 配合物由内界和外界两部分组成（也有一些配合物只有内界），内界和外界之间以离子键结合，内界中的中心原子与配位原子之间以配位键结合。
3. $K_{\text{稳}}$ 越大，配合物越稳定。影响配位平衡移动的因素有溶液的酸度、沉淀反应及氧化还原反应等。



第二节 配位滴定法

配位滴定法：

以生成配位化合物为基础的滴定分析方法。

滴定条件：

定量、完全、迅速、且有指示终点的方法。

配位剂种类：

无机配位剂：形成分级配合物，简单、不稳定。

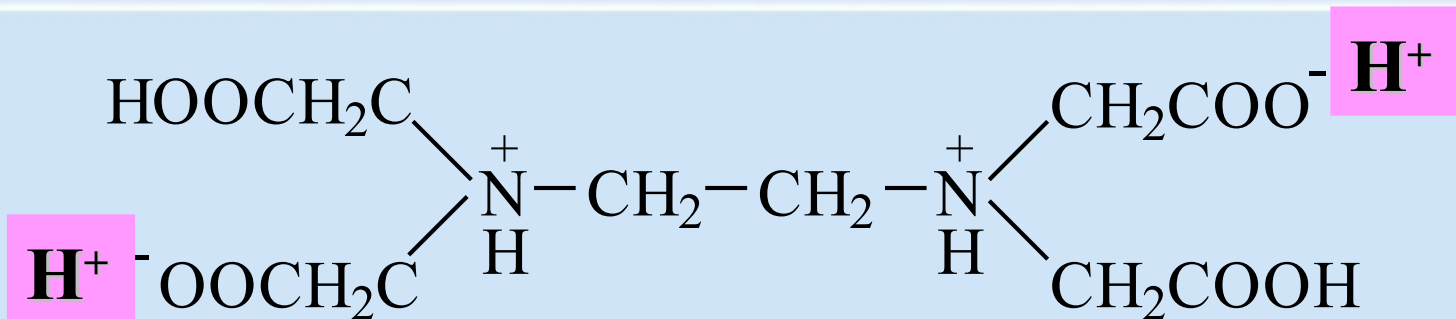
有机配位剂：形成低配位比螯合物，复杂而稳定。

常用有机氨羧配位剂：乙二胺四乙酸

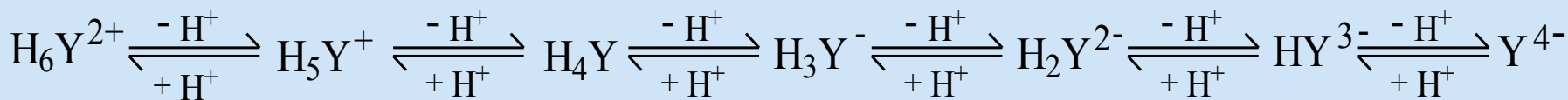


EDTA 在溶液中的离解平衡:

EDTA 的结构与性质



EDTA 六级离解关系, 可综合成下列平衡:



Y^{4-} 可简写为 Y , $[\text{Y}]$ 称为 EDTA 的有效浓度。

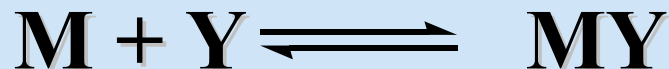
不同 pH 时 EDTA 的主要存在形式

pH	<0.90	0.90~1.60	1.60~2.0	2.0~2.67	2.67~6.16	6.16~10.26	>10.26
主要型体	H_6Y^{2+}	H_5Y^+	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

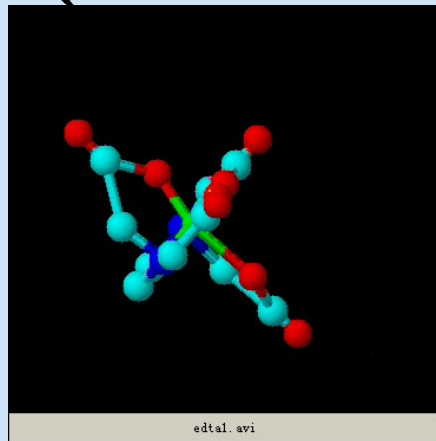
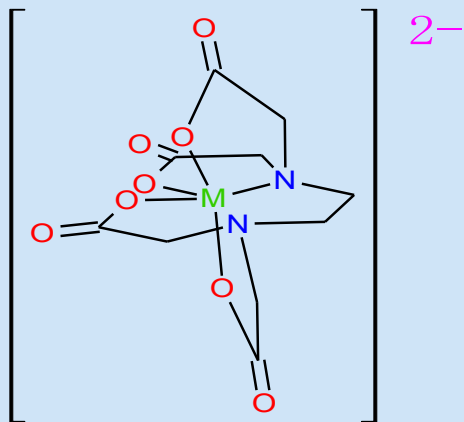


二、EDTA与金属离子配合物的特性

1. 形成 1:1 的配合物



2. 形成的配合物稳定性高 (五元螯合物)



3. 配合物的颜色

EDTA 与无色的金属离子形成的配合物无色，与有色的金属离子形成的配合物颜色加深

NiY^{2-}	CuY^{2-}	CoY^{2-}	MnY^{2-}	CrY^{-}	FeY^{-}
------------	------------	------------	------------	-----------	-----------

蓝绿

深蓝

玫瑰红

紫红

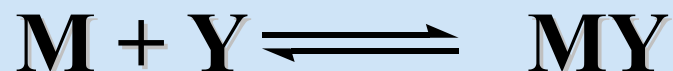
蓝紫

黄色



(三) 配位滴定的条件稳定常数

EDTA 配合物的稳定常数：



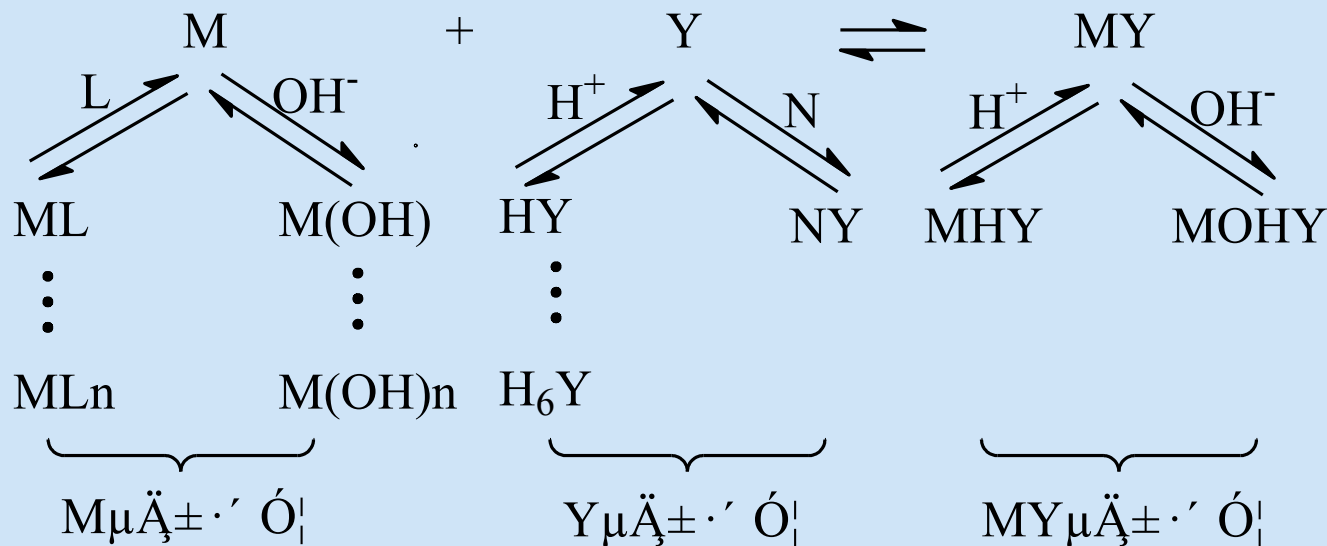
$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

讨论：

K_{MY} 越大，配合物稳定性越高，配位反应越完全。



在配位滴定中，可能存在的反应：



不利于主反应进行

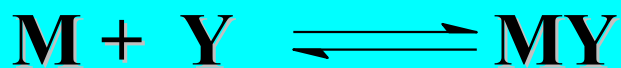
利于主反应进行

注：副反应的发生会影响主反应发生的程度

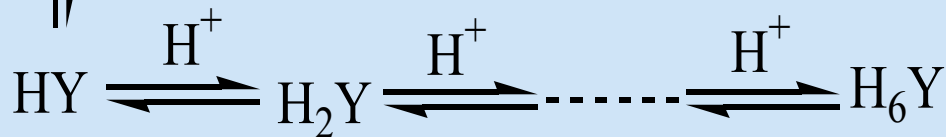
副反应的发生程度以副反应系数 α 加以描述



1. 酸效应系数



主反应



酸效应引起的副反应

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

$[Y]$ 表示溶液中 EDTA 的 Y^{4-} 型体的平衡浓度。

$[Y']$ 表示未与 M 配位的 EDTA 各种型体的总浓度。

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [H_5Y] + [H_6Y]$$

结论： $\alpha_{Y(H)}$ 越大，酸效应对主反应进行的影响程度也越大。



2. 配位效应系数

配位效应：由于其它配位剂 L 的存在，使 M 与 EDTA 主反应能力降低的效应，其大小用 $\alpha_{M(L)}$ 表示

。

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]}$$

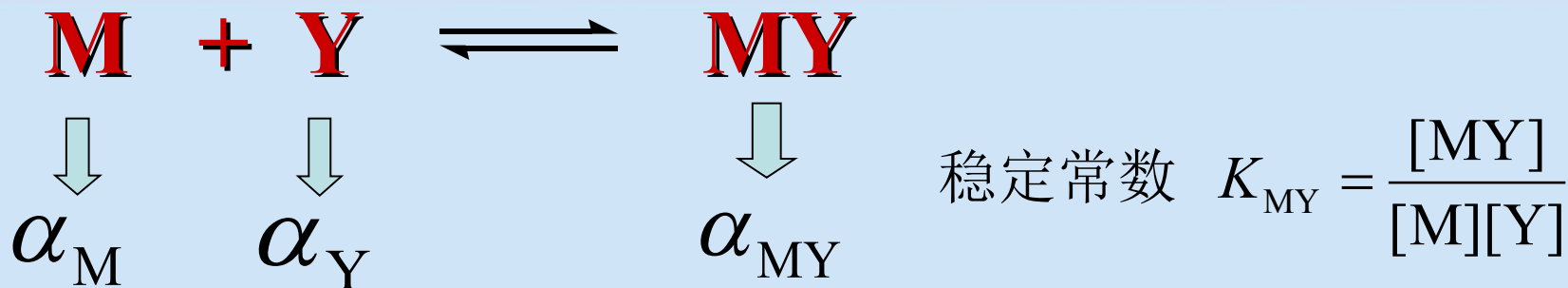
$[M']$ — 没有参加主反应的金属离子总浓度

$[M]$ — 游离金属离子的浓度

$\alpha_{M(L)}$ 越大，表明其它配位剂 L 对主反应的影响越大。



3. 配位滴定的条件稳定常数



$$\text{条件稳定常数 } K'_{\mathbf{MY}} = \frac{[\mathbf{MY}']}{[\mathbf{M}'][\mathbf{Y}']}$$

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

只考虑 EDTA 的酸效应，则上式简化为：

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



课堂练习：

计算 pH=2 和 pH=5 时，ZnY 的条件稳定常数 $\lg K'_{ZnY}$

解：查表可知：pH = 2 时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 13.79$;

pH = 5 时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$

$\lg K_{ZnY} = 16.50$

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

$$\text{pH} = 2 \text{ 时, } \lg K'_{ZnY} = 16.5 - 13.8 = 2.71$$

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



二、配位滴定条件的选择

影响滴定突跃大小的因素：

① 条件稳定常数的影响

c_M 一定时, K'_{MY} 越大, 滴定突跃越

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

② 金属离子浓度的影响

K'_{MY} 一定时, C_M 越大, 滴定突跃越大。



(一) 酸度的选择

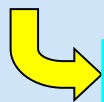
滴定条件的选择

1. 最高酸度 (最低 pH)

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

只有酸效应时: $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$$



查对应的 pH (最高酸度) 表

2. 最低酸度 (最高 pH)

指金属离子 M 不水解对应的最低酸度

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt[n]{\frac{K_{SP}}{c_M}} \quad \text{最低酸度} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



课堂练习： 计算用 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L EDTA}$ 溶液滴定 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L Fe}^{3+}$ 溶液的适宜酸度范围。

解： 适宜酸度范围，即为滴定的最低和最高 pH。

$$(1) \quad \lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{FeY} - 8 = 25.1 - 8 = 17.1$$

查表当 $\lg \alpha_{Y(H)} = 17.1$ 时 $\text{pH} = 1.1$ 。

(2) 当 $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{SPFe(OH)}_3}$ 时， Fe^{3+} 开始水解析出沉淀

$$: \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SPFe(OH)}_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{2.0 \times 10^{-2}}} = 10^{-11.9}$$

$\text{pOH} = 11.9$, $\text{pH} = 2.1$ ，滴定 Fe^{3+} 的最低酸度为 $\text{pH} = 1.1$

。

适宜酸度范围为 $\text{pH} = 1.1 \sim 2.1$



(二) 掩蔽和解蔽作用

1. 配位掩蔽法：利用配位反应降低或消除干扰离子

例：EDTA \rightarrow Ca²⁺，Mg²⁺，加入三乙醇胺掩蔽 Fe²⁺ 和 Al³⁺

2. 沉淀掩蔽法：加入沉淀剂，使干扰离子生成沉淀而被掩蔽，从而消除干扰

例：Ca²⁺，Mg²⁺ 时共存溶液，加入 NaOH 溶液，使 pH

3. 氧化还原掩蔽法：利用氧化还原反应改变干扰离子价态，以消除干扰

例：EDTA 测 Bi³⁺，Fe³⁺ 等，加入抗坏血酸将 Fe³⁺ \rightarrow Fe²⁺



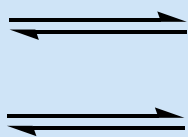
三、金属指示剂

(一) 金属指示剂的作用原理

金属指示剂是配位剂，能与金属离子生成一种

与本身颜色有显著差别的配合物，指示滴定终点。

滴定前： $M + In \rightleftharpoons MIn$ (配合物颜色)



滴定过程： $M + Y \rightleftharpoons MY$

终点颜色变化： $MIn + (\text{颜色}) \xrightarrow{\text{MY}} MY + In$ (指示剂颜色)



金属指示剂应具备的条件：

1. MIn 与 In 颜色有显著区别。
2. 显色迅速。
3. MIn 的稳定性要适当。

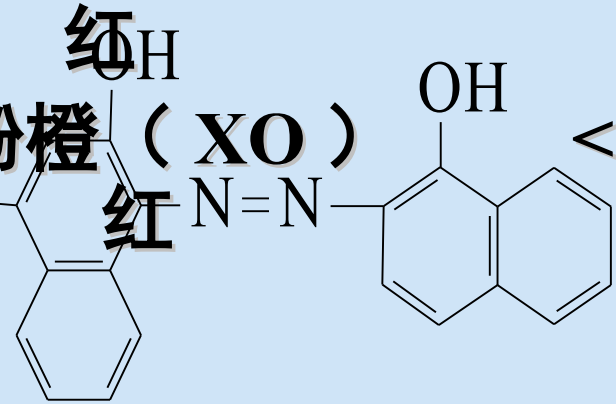
$$K'_{MIn} \geq 10^4 \quad , \quad K'_{MY} / K'_{MIn} > 10^2$$

指示剂的**封闭现象**：原因： $K'_{MIn} > K'_{MY}$

4. MIn 易溶于水，不应形成胶体或沉淀。



(二) 常用金属指示剂

指示剂	适宜的 pH	In 颜色
铬黑 T (EBT) MIn 颜色 红	8 ~ 11	蓝
钙指示剂 (NN)	12 ~ 13	蓝
二甲酚橙 (XO) NaO ₃ S 	<6.0 ×i°iÉ« pH<6	黄 À¶É« pH= 7i«11 ³ÈÉ« pH>12
NaH₂In (EBT)		



四、滴定液

(一) EDTA 滴定液的配制与标定

定 1. 配制

直接配制法：
$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{EDTA}} \cdot 10^3}{V_{\text{EDTA}} M_{\text{EDTA}}}$$

间接法配制：

2. 标定 常用基准物质 ZnO

(二) ZnSO_4 滴定液的配制与标定



五、应用示例

直接滴定法满足条件：

(1) $\lg c_M K'_{MY} \geq 6$

(2) 反应速度快

(3) 有变色敏锐的指示剂

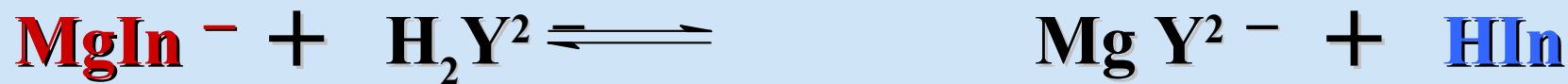
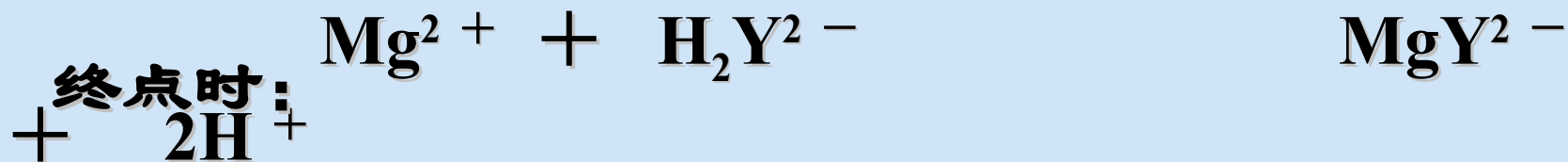
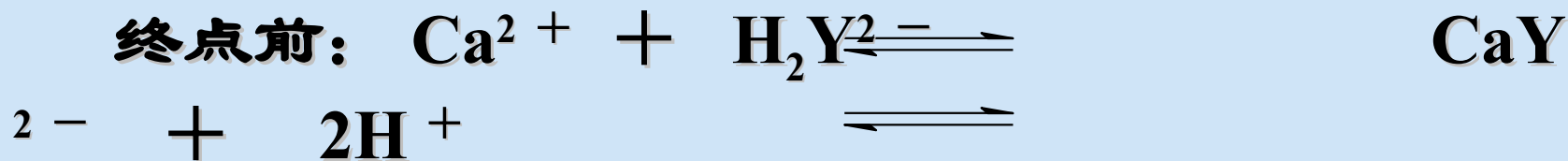
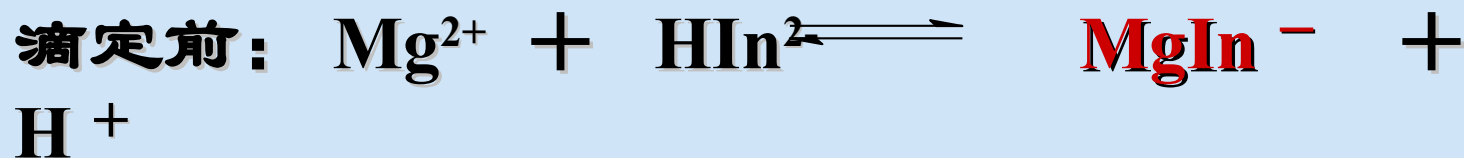
(一) 水的总硬度测定

$K'_{MY} > K'_{MIn}$
氨 - 氯化铵缓冲溶液调节 $\text{pH} \approx 10$ ，铬黑 T 为指示剂，EDTA 滴定液滴至由酒红色变为纯蓝色时即为终点 (V_{EDTA})。



水的总硬度测定

有关反应式：



终点颜色：**酒红色** \longrightarrow **纯蓝色**



水的总硬度测定

水的硬度表示方法：

每升水中含的钙镁离子的总量折算成 CaCO_3 的毫克数。

计算公式：

$$\text{总硬度 (CaCO}_3\text{mg/L)} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_{\text{CaCO}_3} \times 10^3}{V_{\text{水样}}}$$

当 $V_{\text{水}} = 100.00$

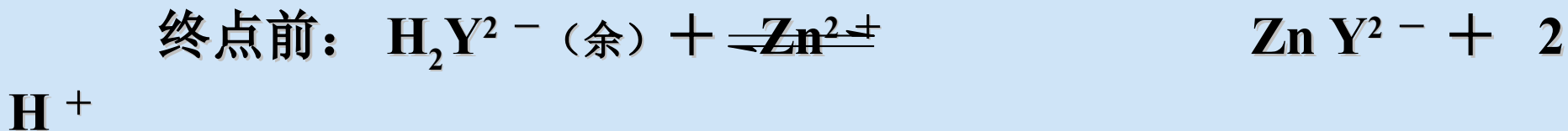
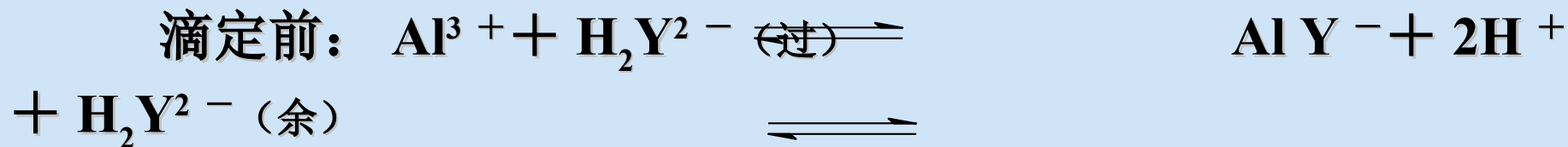
$$\text{ml 总硬度 (CaCO}_3\text{mg/L)} = 10 c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_{\text{CaCO}_3}$$



(二) 铝盐的测定

返滴定原因： Al^{3+} 与 EDTA 反应速度太慢，并且 Al^{3+} 对二甲酚橙指示剂有封闭作用。

滴定前，在铝盐溶液中先加入准确过量的 **EDTA**，并加热煮沸促进反应完全，再加入**二甲酚橙**指示剂，用**锌**标准溶液回滴剩余量的 EDTA。



$$\text{O) } \text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{\text{In}(\text{XO}) + \text{Zn}^{2+}}{2(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{ZnSO}_4}V_{\text{ZnSO}_4})} M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} \times 100\%$$

终点颜色：**黄色** $m_s \times \frac{25}{250}$ **紫红**



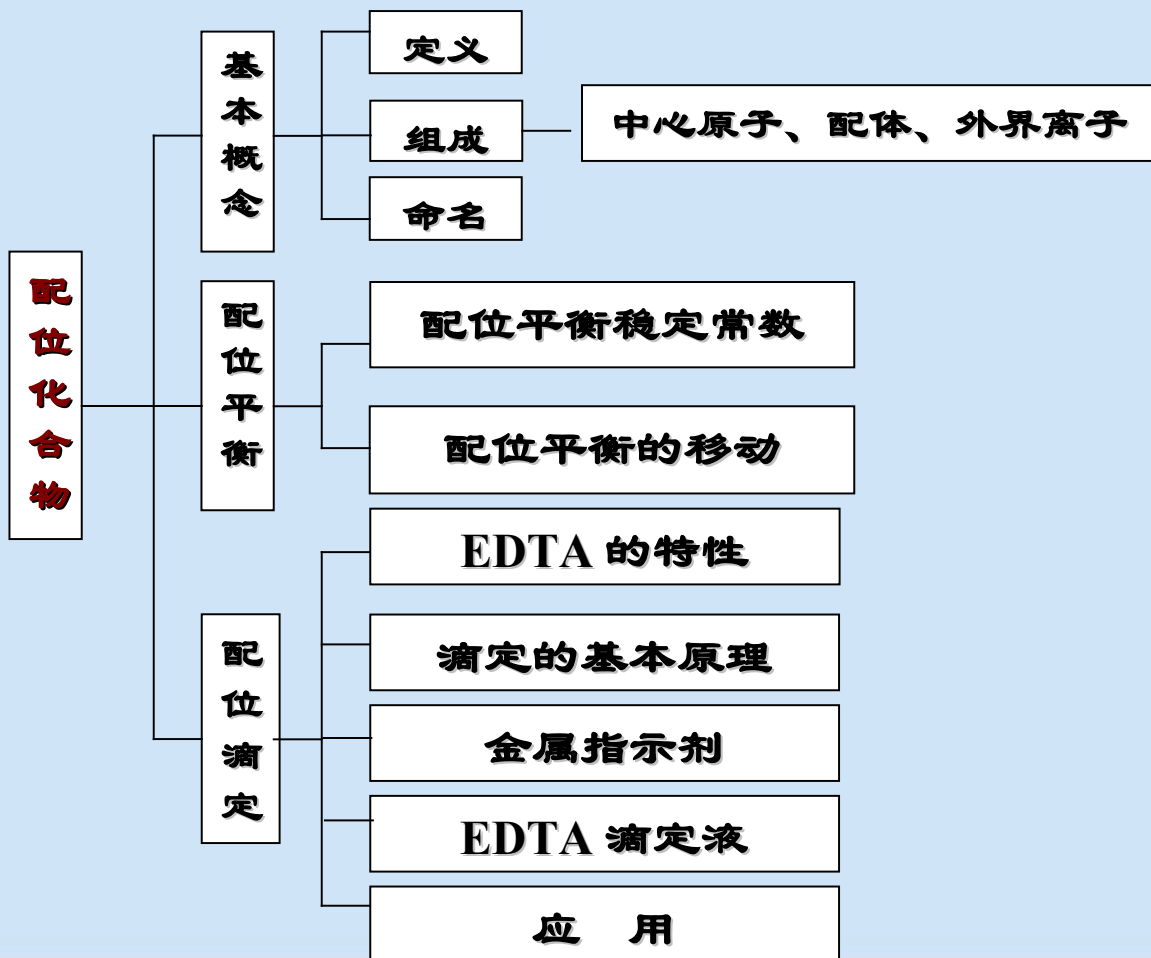
思考

1. 配位滴定法中为什么要以 EDTA 的二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为滴定液 ?
2. EDTA 配位滴定法中如不加缓冲溶液维持 pH, 会产生什么后果 ?
3. 用配位滴定法测定地下水中的钙离子含量, 可以用哪些方法消除水中镁离子的干扰 ?



学习小结

一、学习内容





二、学习方法

1. 配位化合物的结构特点是分子中含有配位键。在内界，中心原子与配体通过配位键结合，其配位键的数目称为配位数。学习中注意区分配位化合物组成的各个部分。
2. 配合物的稳定性可用 $K_{\text{稳}}$ 衡量，同种类型的配离子 $K_{\text{稳}}$ 越大越稳定。配位平衡的移动与溶液的酸度有关，也与溶液中是否有能与中心原子、配体产生沉淀或发生氧化还原反应的因素有关。
3. 配位滴定实际上就是指以 EDTA 为滴定液滴定金属离子。这种作用具有配位比简单（1:1）、生成的配合物稳定、易溶于水的特点。不过由于副反应较多，在判断滴定的可能性时需要用条件稳定常数，一般要求 $K_{\text{MY}} \geq 8$ 。
4. 配位滴定的基本原理与其他的滴定类似，利用化学计量点前后有滴定突跃来判断终点，滴定中最需要注意的是对酸度的控制和对干扰离子的排除，一般要加入缓冲溶液以控制溶液的 pH，加入掩蔽剂以排除共存离子的干扰。



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

谢谢！

