



第四章 滴定分析法的应用

§ 4 - 1 指示剂

判断滴定终点的一种物质，它能在化学计量点附近发生颜色的变化而终止滴定。

一 作用原理

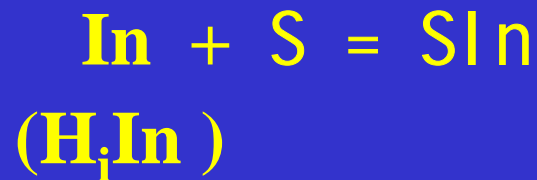
分为两大类：

广谱性指示剂：有一定的变色范围和变色点，可供选择。

专属性（特殊）指示剂

1. 广谱性指示剂

这种物质多数是多元有机弱酸或弱碱，在计量点附近发生型体或组成的变化，而引起颜色的变化。



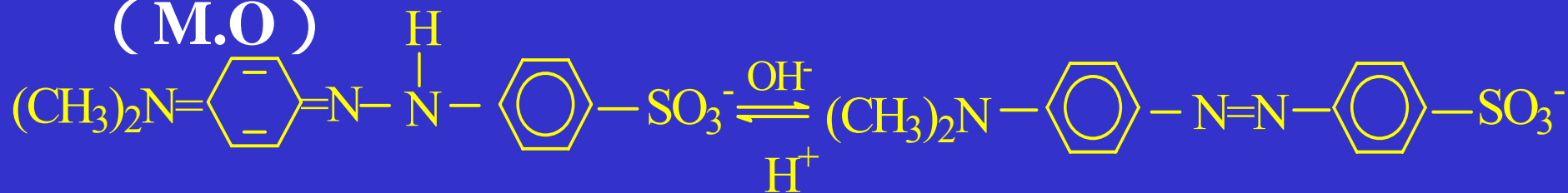
In与 SIn 有不同的颜色

在化学计量点附近，被指示物的浓度发生突变，给指示剂的变色提供条件。

酸碱指示剂中 S是H

甲基橙

(M.O)

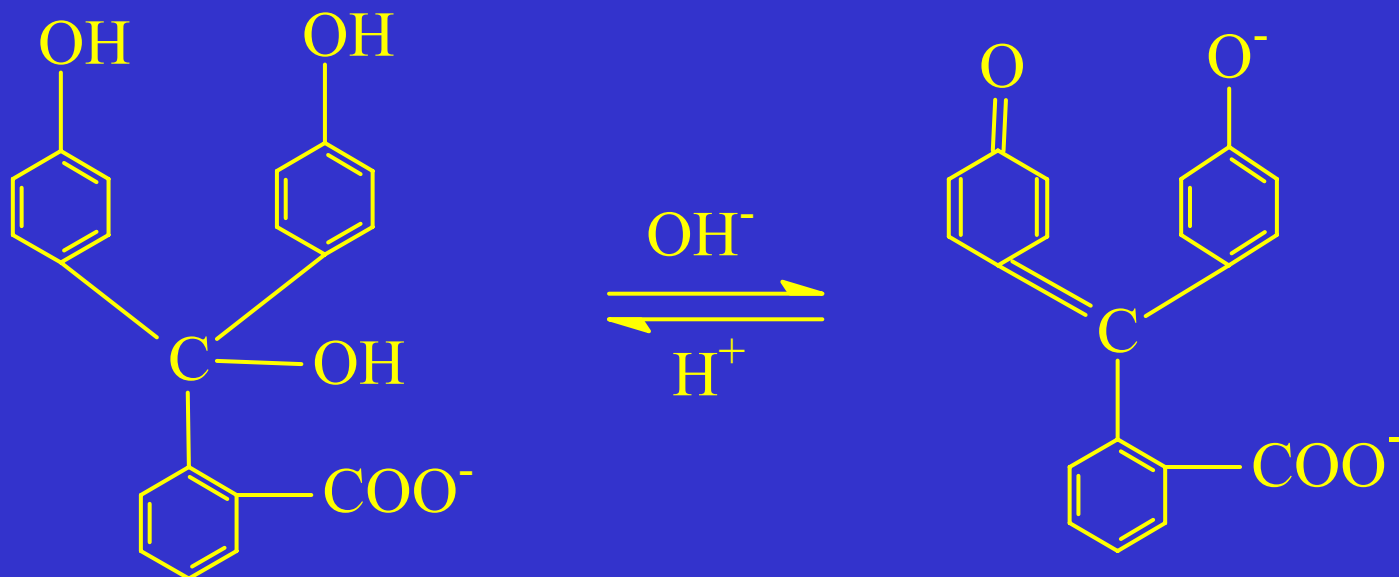


红



黄

酚酞 (P.P)



无色



红色

甲基橙 (HCl 滴定 NaOH)



甲基橙 (NaOH 滴定 HCl)



酚酞 (NaOH 滴定 HCl)



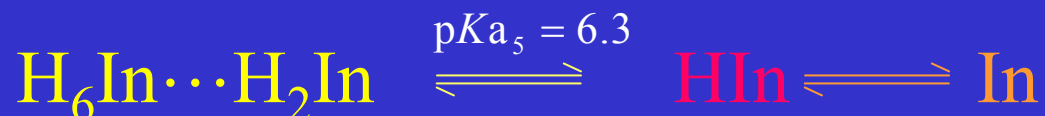
络合滴定 S是 M , 由 MIn (红色) 转变为 In



| H



二甲酚橙 (X.O)



黄

红

橙

pH < pK_a₅ 就能保持指示剂本身呈现黄色

铬黑T (EBT)

加入指示剂



滴定



化学计量点附近



二甲酚橙 (EDTA 滴定 Bi^{3+})

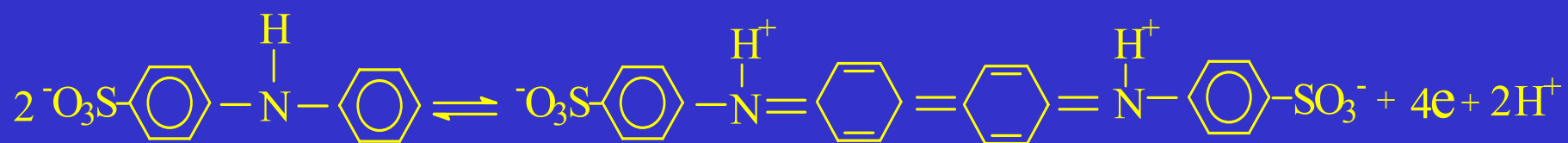


铬黑T (EDTA滴定 Mg^{2+})



氧化还原滴定 S 代表电子

二苯胺磺酸钠



无色



紫红色

对指示剂的要求：

- ◎ 变色灵敏
- ◎ 迅速
- ◎ 可逆
- ◎ 本身稳定

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+}



2. 专属指示剂

指示剂与滴定剂形成一种有色物质，在化学计量点之后滴定剂极小过量时显现颜色而终止滴定，因此永远是正误差（返滴定除外）。

碘法：淀粉与 I_2 形成一种深蓝物质。

碘量法： $S_2O_3^{2-}$ 滴定反应生成的碘，蓝色消失为终点

$KMnO_4$ 法： $2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 即显红色

莫尔法(Mohr)： K_2CrO_4



黄

砖红

佛尔哈德法(Volhard)：铁铵矾， $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$



淡黄 红色

法扬司法(Fajans)：荧光黄等吸附指示剂



化学计量点后



二. 指示剂变色范围

对广谱性指示剂而言，从一种颜色变为另一种时对应的 pS 范围，颜色的深浅代表浓度的大小。



$$\frac{[S][In]}{[SIn]} = K$$

$$\frac{[In]}{[SIn]} = \frac{K}{[S]}$$

溶液的颜色是由 $\frac{[In]}{[SIn]}$ 比值决定的，有一个比值对应一种颜色，比值与[S] 有关，因此颜色可以指示[S]，但人的眼睛对颜色的灵敏程度有限制，不是每个比值都能看出颜色的差别，太大或太小就只能各看到一种颜色，因此颜色由一种转变为另一种有一个过程，这个过程对应的区间即变色范围。

一般来说一种颜色是另一种的10倍时，只能看到浓度大的那种物质的颜色。

$$\frac{[\text{In}]}{[\text{SIn}]} \geq 10 \text{ 时，只看到 In 的颜色}$$

$$\frac{K}{[\text{S}]} \geq 10 \quad [\text{S}] \leq \frac{K}{10} \quad \text{pS} \quad \text{pK}+1$$

$$\frac{[\text{In}]}{[\text{SIn}]} \leq 0.1 \text{ 时，只看到 SIn 的颜色}$$

$$\frac{K}{[\text{S}]} \leq 0.1 \quad [\text{S}] \geq 10K \quad \text{pS} \quad \text{pK}-1$$

那么 $10 \frac{[\text{In}]}{[\text{SIn}]} \leq 0.1$ 时，为In与SIn的混合色

$\text{pK}-1 \leq \text{pS} \leq \text{pK}+1$ ，变色范围即为 $\text{pK} \pm 1$ 。

说明：1. 对酸碱指示剂 $\text{pH}=\text{pK}_a \pm 1$ 有意义

对金属指示剂 $\text{pM}=\lg K_{\text{MIn}} \pm 1$,

不同的 M , $\lg K_{\text{MIn}}$ 不同；

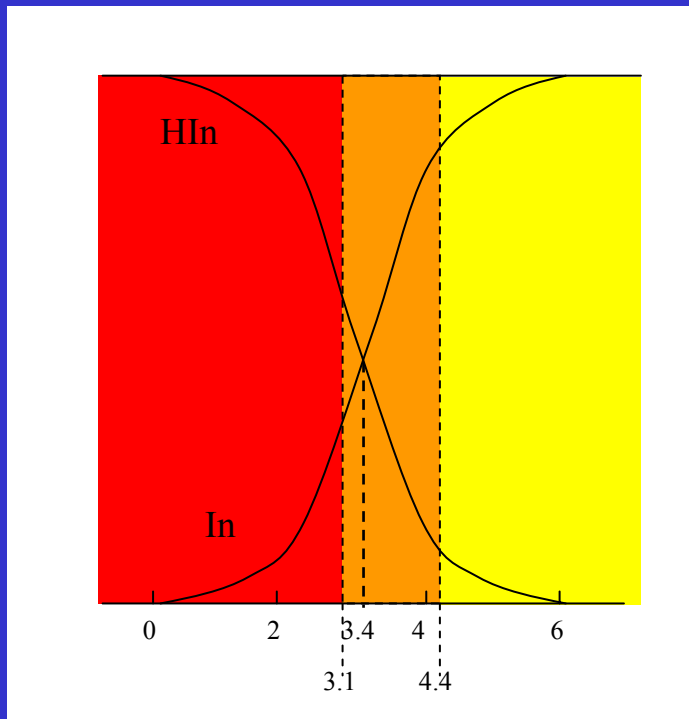
同一 M , In 有副反应, $\lg K$ 不固定

对氧化还原指示剂 $n\text{pe}=n\text{pe}' \pm 1$ 即 $E = E^{\theta'} \pm \frac{0.059}{n}$

也不固定

2. 人眼对各种颜色灵敏程度不同, 实际上不一定是 $\text{pK}_a \pm 1$, 将实际目视到的指示剂变色 pH 范围称为变色范围。

如甲基橙 黄中有1/10的红色即可看到红，红中有1/3的黄才能看到黄



		pKa	pT
M.O	3.1--4.4	3.4	4.0
MR	4.4--6.2	5.0	5.0
p.p	8.2--9.8	9.1	9.0

$[In]=[SIn]$ 即两种颜色各占一半时，称理论变色点 $pS=pK$ ， $pH = pKa$

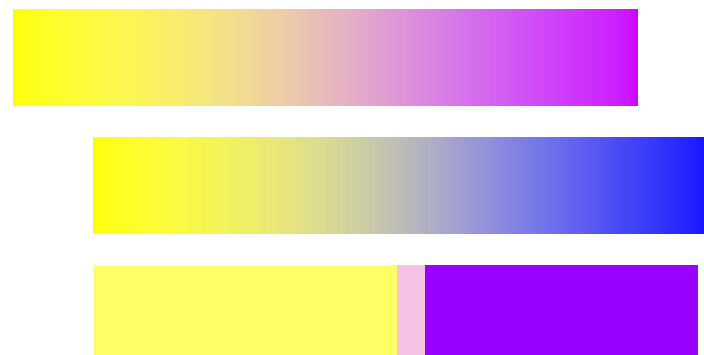
实际上测得的颜色变化最敏锐的一点称为滴定指数 pT 。

有时需要变色范围很小的指示剂，则用混合指示剂，利用颜色互补的原理，可以是二种指示剂或一种指示剂与一种染料的混合物。

甲酚红 7.2~8.8

百里酚蓝 8.0~9.6

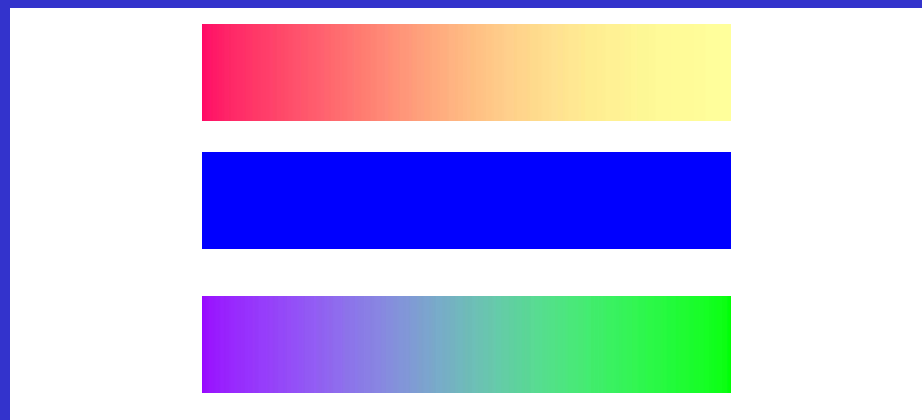
1:3混合 8.2~8.4



甲基橙 3.1~4.4

靛蓝磺酸钠

混合



常用的指示剂：

M.O, M.R, P.P

X.O, EBT

二苯胺磺酸钠, 淀粉,

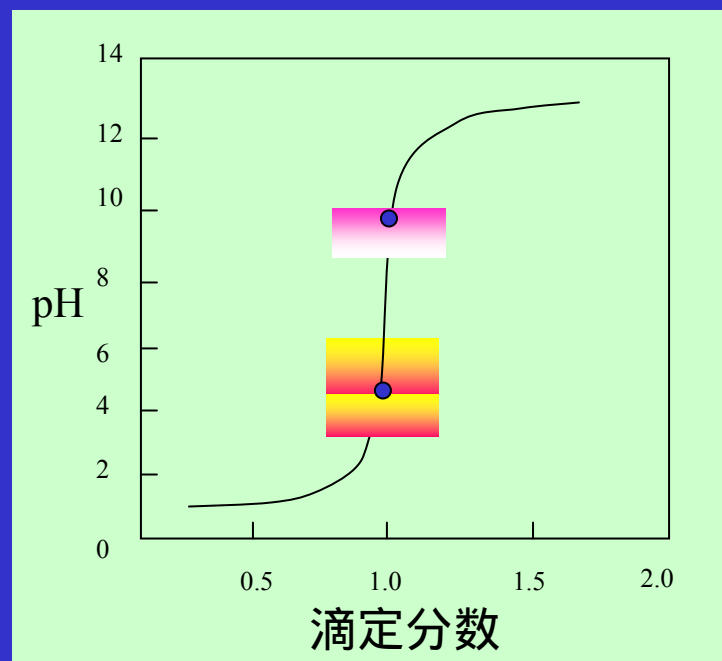
K_2CrO_4 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 吸附指示剂

三.指示剂的选择

原则：指示剂的变色点在滴定突跃之内，距化学计量点越近越好。

0.1mol/L NaOH \searrow HCl 4.3 – 9.7 M.O , M.R., P.P

0.1mol/L HCl \searrow NaOH 9.7 – 4.3 M.R. , P.P



0.1mol/L NaOH \searrow HAc 7.7 – 9.7 P.P

$\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightrightarrows \text{Fe}^{2+}$ 1mol/L HCl 0.9 – 1.0 V

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 0.78 – 1.0 V

二苯胺磺酸钠 $E = 0.85\text{V}$

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightrightarrows \text{Fe}^{2+}$ 0.5 mol/L H_2SO_4 0.86 – 1.26 V

邻二氮菲亚铁 $E = 1.06\text{V}$

邻苯氨基苯甲酸 $E = 0.89\text{V}$

四.影响指示剂变色因素

1. 浓度

双色：色调深，变色不明显

消耗滴定剂

单
色：
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = K_a \frac{c - [\text{In}]_{\min}}{[\text{In}^-]_{\min}}$$

$[\text{In}]_{\min}$ 固定， c 大， $[\text{H}^+]$ 大，pH小

酚酞：2 - 3 d pT=9.0

10 - 15 d pT=8.0

专属指示剂用量较大，以mL计



$$[\text{SCN}] = 1.0 \times 10^{-6}$$



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}]}{K[\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{FeSCN}]}{K\sqrt{K_{\text{sp}}}} = \frac{6 \times 10^{-6}}{138 \times 10^{-6}} = 0.04 \text{ mol/L}$$

$$\text{若 } V=100\text{mL} \quad C_{\text{Fe}}=1.0\text{mol/L} \quad 1.0x = 100 \times 0.04$$

$$x = 4 \text{ ml}$$

实际控制 $[\text{Fe}^{3+}]$ 在0.015 mol/L

2. 温度

滴定在室温下进行

常数 K_{SIn} , K_a , K_w , K_{MY} , K_{SP} ... 受温度影响

18 时 M.O: 3.1~4.4 P.P: 8.2~9.8

100 时 M.O: 2.5~3.7 P.P: 8.0~9.2 溶剂挥发, 分解

3. 盐类存在

影响 I , K_{SIn} , K_a 从而使指示剂的理论变色点改变

吸收光, 影响色调

吸附指示剂, 影响吸附层的组成

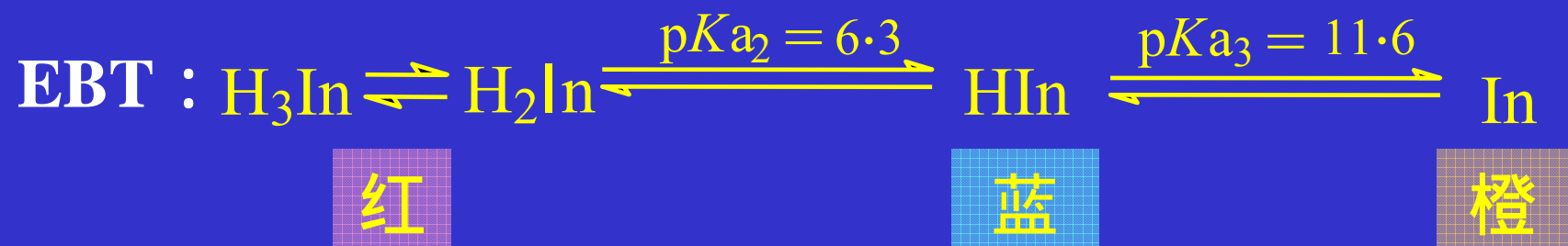
4. 溶剂

指示剂多用乙醇配制，加至被测溶液中后，溶解度很小 $MIn + Y = MY + In$ 转化较慢，终点拖后，

变色不灵敏，称僵化现象，加热，加乙醇改进。

5. 酸度

指示剂是多元酸，不同型体有不同颜色，通过控制酸度呈现所需要的颜色。



要使终点为蓝色 pH : 6.3 – 11.6

X.O pH < 6.3

金属离子指示剂的变色点与酸度的关系



$$K_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}][\text{In}]}$$

$[\text{MIn}] = [\text{In}]$ 时 , 即为变色点

$pM_t = \lg K_{MIn}$ 对一种金属是固定值

当指示剂有酸效应 $M + In = MIn$

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In']} \quad \begin{array}{c} | \\ H^+ \\ HIn \\ \vdots \end{array}$$

$[In'] = [MIn]$ 时

$pM_t = \lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$ pM_t 随 pH 改变

[例] Mg-EBT 的 $\lg K_{MgIn} = 7.0$ 计算 pH=10.0 时指示剂的

变色点 pMg_t 值

$$\alpha_{In(H)} = 1 + \frac{[H]}{K_{a3}} + \frac{[H]^2}{K_{a3}K_{a2}} = 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-11.6}} + \frac{10^{-20}}{10^{-11.6-6.3}} = 10^{1.6}$$

$$pMg_t = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

[例]：在 pH=5.0 醋酸缓冲溶液中，用EDTA滴定 0.02mol/L Zn²⁺，选什么指示剂？并计算终点误差。

解：X.O ， pH=5.0 时 $\lg Y_{(H)} = 6.45$ ， $pZn_t = 4.8$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 6.45 = 10.0$$

$$pZn_{eq} = \frac{1}{2}(10 + 2) = 6.0$$

$$\Delta pZn = 4.8 - 6.0 = -1.2$$

$$TE = \frac{10^{-1.2} - 10^{+1.2}}{(10^{-2} \times 10^{10})^{1/2}} = -10^{-2.8} = -0.16\%$$

专属指示剂酸度控制型体

K_2CrO_4 $\text{p}K_{\text{a}2} = 6.5$ $\text{pH} > 6.5$ 才能保证 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 足够大

吸附指示剂

$\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}$ 时 以 FI^- 存在 荧光黄 $\text{pH} > 7$

二氯荧光黄 $\text{pH} > 4$

曙红 $\text{pH} > 2$

用 AgNO_3 作滴定剂时, $\text{pH} < 10.5$



6. 封闭现象

金属指示剂的作用 $MIn + Y = MY + In$

若 $K_{MIn} > K_{MY}$, 则不能转化, 红色不褪, 不能指示终点, 有这样的离子共存时, 滴定亦不能进行。称为封闭指示剂。

如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 封闭 X.O、EBT, 采取掩蔽或分离; 滴 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时有少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 时加三乙醇胺掩蔽。

