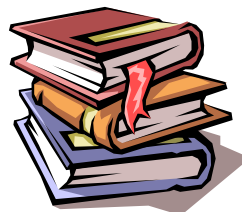


第11章 条件电势和氧化还原 滴定



Chapter 11 Conditional electric potential and oxidation- reduction Titration

教学要求

1. 了解条件电势的概念及影响因素。
2. 氧化还原滴定指示剂的类型及应用。
3. 熟悉各种副反应对条件电势的影响。
4. 掌握氧化还原滴定法中的高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法的条件及应用。

(1 学时) (1 学时)

课时分配 (8 学时)

1. 氧化还原反应的条件电势 (2 学时)
条件电势, 离子强度
2. 滴定曲线和指示剂 (3 学时)
氧化还原滴定曲线, 可逆电对, 不可逆电对, 成对电对, 不对成电对, 自身指示剂, 专用指示剂
3. 重要的氧化还原滴定法 (3 学时)
高锰酸钾法, 重铬酸钾法, 碘量法

利用氧化还原反应进行滴定分析的方法叫**氧化还原滴定(Oxidation-reduction titration)**。氧化还原滴定法的应用十分广泛, 许多具有还原性或氧化性的物质可用该法测定其含量。不仅如此, 它还用来测定某些不具有氧化还原性质的离子。例如测定 Ca^{2+} 离子, 可先将 Ca^{2+} 离子以 CaC_2O_4 形式沉淀, 然后滴定由沉淀转入溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子, 以间接求得 Ca^{2+} 离子的含量。

11.1 氧化还原反应的条件电势

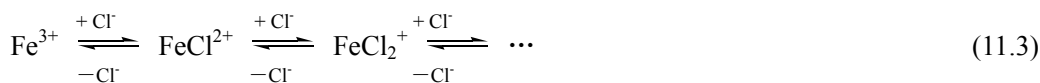
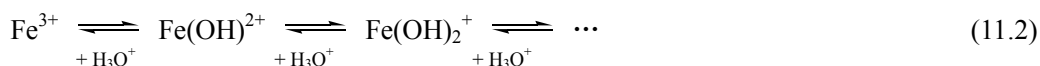
11.1.1 副反应系数: 副反应对半反应电势的影响

以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的半反应为例:



在氯化物系统中, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 可能发生水解反应和 Cl^- 离子配位的反应。水解反应产生各种型体的含羟基物种(反应 11.2), 配位反应产生各种型体的氯络合物种(反应 11.3)。两类反应都不利于反应(11.1)向右进行完全。





$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 可能发生类似的两类反应(反应 11.4 和 11.5), 两类反应都有利于反应(11.1)向右进行完全。



可以看出, 除 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 外, 溶液中还存在 Fe(III)和 Fe(II)的其他多种型体。如果用 $c(\text{Fe}_{\text{III}})$ 和 $c(\text{Fe}_{\text{II}})$ 分别表示溶液中 Fe(III)物种和 Fe(II)物种的总浓度, 则:

$$c(\text{Fe}_{\text{III}}) = c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{FeOH}^{2+}) + \dots + c(\text{FeCl}^{2+}) + \dots$$

$$c(\text{Fe}_{\text{II}}) = c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{FeOH}^+) + \dots + c(\text{FeCl}^+) + \dots$$

化学上将各物种总浓度与半反应中主物种浓度之比定义为主物种的副反应系数(side reaction coefficient)。 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的副反应系数分别表示为 $\alpha(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\alpha(\text{Fe}^{2+})$:

$$\alpha(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Fe}_{\text{III}})}{c(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{和} \quad \alpha(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(\text{Fe}_{\text{II}})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

副反应系数越大, 对半反应电势的影响越大。

11.1.2 条件电势

根据第 6 章学过的知识, 半反应(11.1)的能斯特方程为:

$$E = E^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{Fe}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} \quad (11.6)$$

这一表达式忽略了氧化型和还原型物种在溶液中可能存在的其他型体。这种被忽略了的因素实际上影响着氧化型和还原型的有效浓度, 因而也影响着半反应的电势。将式(11.6)中的 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{Fe}^{2+})$ 分别用比值 $c(\text{Fe}_{\text{III}})/\alpha(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{Fe}_{\text{II}})/\alpha(\text{Fe}^{2+})$ 代入则得:

$$E = E^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\alpha(\text{Fe}_{\text{II}}) \cdot c(\text{Fe}_{\text{III}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{\alpha(\text{Fe}_{\text{III}}) \cdot c(\text{Fe}_{\text{II}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

或

$$E = E^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\alpha(\text{Fe}_{\text{II}})}{\alpha(\text{Fe}_{\text{III}})} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}_{\text{III}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{Fe}_{\text{II}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

考虑到上式中的 α 在特定条件下是一固定的数值, 因而可将等式右端前两项合并为一个新常数 $E^{\ominus f}$:

$$E^{\ominus f} = E^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\alpha(\text{Fe}_{\text{II}})}{\alpha(\text{Fe}_{\text{III}})}$$

式中的 $E^{\ominus f}$ 叫做条件电势。它是给定实验条件下, 氧化型(如 Fe_{III})和还原型(如 Fe_{II})浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (或两者浓度比为 1)时的实际电势。引入条件电势后, 半反应(11.1)的能斯特公式为:

$$E = E^{\ominus f} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}_{\text{III}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{Fe}_{\text{II}})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} \quad (11.7)$$

条件电势的引入不但为处理分析化学的实际问题带来方便, 而且结果也更加接近真实值。表 11.1 给出某些氧化还原电对的条件电势。

Table 11.1 $E^{\ominus f}$ values for some oxidation-reduction couples

Half reaction	$E^{\ominus f}/\text{V}$	Reaction medium
$\text{Ce}^{4+} + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.74	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$
	+1.44	$0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
	+1.28	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$
$\text{Co}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.84	$3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}_3\text{O}^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 21 \text{ H}_2\text{O}$	+1.15	$4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
	+1.025	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.767	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$
	+0.71	$0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.56	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$
$\text{I}_3^- + 2 e^- \longrightarrow 3 \text{ I}^-$	+0.544 6	$0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{ I}^-$	+0.627 6	$0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}_3\text{O}^+ + 5 e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O}$	+1.45	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$
$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2 e^- \longrightarrow [\text{SnCl}_4]^{2-} + 2 \text{ Cl}^-$	+0.14	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.32	$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$

【例题 11.1】 计算 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 溶液中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电势, 并与由标准电极电势(+1.61V)算得的结果作比较。已知 $c(\text{Ce}_{\text{IV}}) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Ce}_{\text{III}}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

解答: 将表 11.1 中查到的条件电势(+1.28 V)和标准电极电势分别代入式(11.7)和式(11.6), 所得的结果 E_1 和 E_2 分别为:

$$E_1 = 1.28 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{1.00 \times 10^{-2} / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{1.00 \times 10^{-3} / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = 1.34 \text{ V}$$

$$E_2 = 1.61 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{1.00 \times 10^{-2} / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{1.00 \times 10^{-3} / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = 1.67 \text{ V}$$

计算表明, 在实验条件下的电极电势较之由标准电极电势计算得的电极电势低 0.33 V, 即 Ce^{4+} 的氧化性并不像由标准电极电势算得的那样强。

一般认为, 若两电对的条件电势差大于 0.40 V, 反应就能定量进行。手册上目前能够查得到的条件电势数据有限。分析化学计算中往往总是优先采用实验条件下的条件电势; 当缺少与实验条件一致的条件电势数据时, 可以采用相近条件下的条件电势; 对尚无条件电势数据的氧化还原

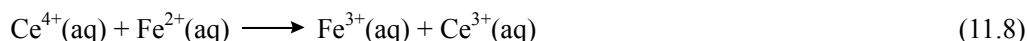
电对而言, 则采用标准电极电势作粗略计算。

11.2 滴定曲线和指示剂

11.2.1 氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定曲线直观地表达了有关电对的电极电势随滴定剂加入量(或滴定百分数)而变化的情况。滴定曲线可以通过理论计算的结果绘制, 这种方法只适用于由可逆电对(反应的任一瞬间能迅速建立起氧化还原平衡的电对, 如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 I_2/I^- 等)。对不可逆电对(反应瞬间不能建立起氧化还原平衡的电对, 如 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 等)而言, 实际电势与理论计算结果相差颇大, 滴定曲线只能由实验数据绘制。

用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 的反应为:



构成该反应的两个电对($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)都是可逆电对, 以 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 介质中滴定 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} 溶液的滴定曲线(图 11.1)就是由计算结果绘制的。

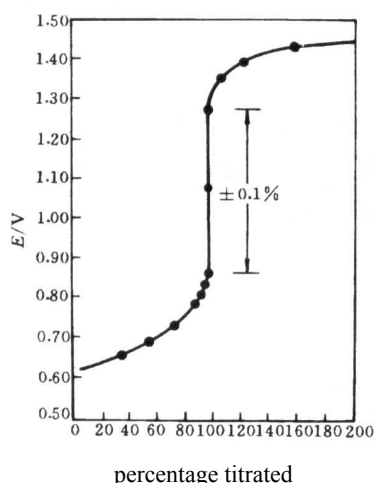


Figure 11.1 Titration curve for the titration of Fe^{2+} with $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

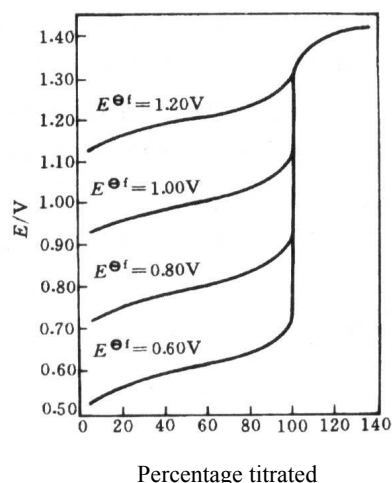


Figure 11.2 Titration curves for the titration of different reducing species with $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

图 11.1 中的曲线表明, 滴定百分数由 99.9%(在化学计量点之前)到 100.1%(在化学计量点之后)之间, 电势值增加了 0.40 V, 有一个相当大的突跃范围。氧化还原滴定突跃的大小与氧化型和还原型两个电对的条件电势(或标准电势)的差值大小有关。差值越大, 突跃范围也越大。

图 11.2 示出 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Ce^{4+} 标准溶液滴定不同条件电势的 4 种还原剂溶液(浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)的滴定曲线。还原剂溶液的 $E^{\ominus f} = 0.60 \text{ V}$ (差值为 0.84 V)时, 突跃范围约为 0.50 V; $E^{\ominus f} = 0.80 \text{ V}$ (差值为 0.64 V)时, 突跃范围约为 0.40 V; $E^{\ominus f} = 1.00 \text{ V}$ (差值为 0.44 V)时, 突跃范围约为 0.15 V; $E^{\ominus f} = 1.20 \text{ V}$ (差值为 0.24 V)时, 几乎显示不出突跃了。一般来说, 突跃范围大于 0.15 V 时, 即可用氧化还原指示剂指示滴定终点。这相应于两个电对的条件电势之差大于 0.40 V, 前节曾将此

作为判断一个氧化还原反应能否用于滴定分析的判据。

11.2.2 氧化还原滴定中的指示剂

氧化还原指示剂(Oxido-indicator)分为三大类:

1. **自身指示剂** 根据标准溶液或被滴定物本身的颜色变化指示滴定终点的指示剂叫**自身指示剂**。有些标准溶液或被滴定物具有很深的颜色,而滴定产物则为无色或浅色。例如 MnO_4^- 显紫红色,而其还原产物 Mn^{2+} 几乎无色。用 KMnO_4 滴定无色或浅色的还原剂时,一般不必另加指示剂,在到达化学计量点后,稍过量的 MnO_4^- 可使溶液呈粉红色而指示终点到达。

2. **专用指示剂** 专用指示剂是指能与滴定剂或被滴定物质发生可逆反应生成特殊颜色的指示剂,其本身不具有氧化性或还原性。例如碘量法中使用的淀粉溶液。可溶性淀粉与 I_3^- 生成深蓝色的吸附化合物,当 I_3^- 被全部还原为 I^- 时,深蓝色即消失,指示终点到达。又如,以 Fe^{3+} 标准溶液滴定 Sn^{2+} 时用 KSCN 作指示剂,溶液出现铁(III)的硫氰酸根络合物的红色时即到达滴定终点。

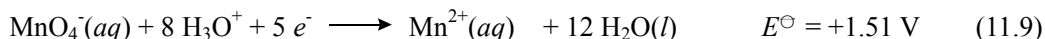
3. **本身发生氧化还原的指示剂** 这类指示剂是一类结构复杂的有机化合物,本身具有氧化性或还原性,而且氧化型和还原型具有不同的颜色。滴定到达化学计量点之后,过量加入的滴定剂使指示剂的存在形式发生变化,导致溶液颜色发生改变,指示滴定终点。例如用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 溶液,选用二苯胺磺酸钠作指示剂,终点时由亮绿色变为紫色。对一个具体的滴定反应而言,合适的指示剂必须同时满足两个条件:1) 指示剂变色的电势范围处在滴定突跃范围之内;2) 终点颜色变化明显。

11.3 重要的氧化还原滴定法

氧化还原滴定法往往按滴定剂的名称命名,本节介绍三种重要的氧化还原滴定法,它们是高锰酸钾法、重铬酸钾法和碘量法。

11.3.1 高锰酸钾法

1. **概述** 高锰酸钾是一种强氧化剂,其氧化能力和还原产物与溶液的酸度有关。在滴定分析中,主要利用它在强酸性溶液中被还原为 Mn^{2+} 离子的反应,相关的半反应是:



高锰酸钾用作滴定剂的优点是:氧化性强,可以直接或间接地测定多种无机物和有机物;本身有颜色,通常不需另加指示剂。其缺点是标准溶液稳定性较差;反应历程比较复杂,易发生副反应;滴定的选择性也较差。不过,如果配制、保存得当,并严格控制滴定条件,这些缺点大多可以被克服。

2. **标准溶液的配制与标定** 市售 KMnO_4 分析试剂含少量 MnO_2 及其他杂质。同时,蒸馏水中常含有少量有机物, KMnO_4 与其发生缓慢反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$, 后者又会促进 KMnO_4 进一步分解。为了获得稳定的高锰酸钾标准溶液,应按下述方法配制和保存:

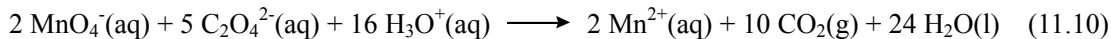
第一步:称取稍多于计算量的 KMnO_4 固体,溶解于一定体积的蒸馏水中。

第二步:将配好的溶液加热至沸并保持微沸 1 h,然后放置 2~3 d 使溶液中可能存在的还原性物质完全被氧化。

第三步: 用微孔玻璃漏斗(不能用滤纸)过滤, 除去 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀。

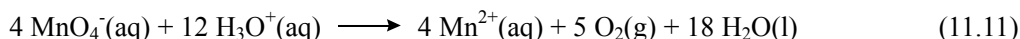
第四步: 将过滤后的 KMnO_4 溶液贮存于棕色瓶中并置于暗处, 以避免光对 KMnO_4 的催化分解。

多种基准物质可用来标定 KMnO_4 溶液, 如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 和纯铁丝等。最常用的基准物质是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 该物质易于提纯, 性质稳定, 不含结晶水, 在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干约 2 h, 放冷后即可使用。 H_2SO_4 溶液中, KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应如下:



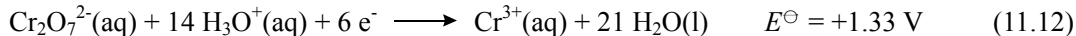
为使反应定量进行, 滴定应遵照以下条件:

- 1) 将被滴定溶液加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 左右。室温下反应速率太慢, 超过 90°C 时 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 部分分解。
- 2) 酸度要适宜。酸度过低时会得到 KMnO_4 的其他还原产物(如 MnO_2), 酸度过高时则会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。由于 Cl^- 离子也可能被氧化, 滴定要避免选用 HCl 介质。
- 3) 掌握好滴定速度。开始滴定时, MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应很慢, 滴入的 KMnO_4 褪色也较慢。但当 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作用生成少量 Mn^{2+} 离子后, 由于 Mn^{2+} 的催化作用, 反应速率会显著加快。因此, 滴定开始阶段速度不宜太快, 否则滴入的 KMnO_4 来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应就在热的酸性溶液中分解, 导致结果偏低。分解反应为:



11.3.2 重铬酸钾法

重铬酸钾是氧化还原滴定的常用氧化剂之一, 在酸性溶液中被还原为 Cr^{3+} 离子:



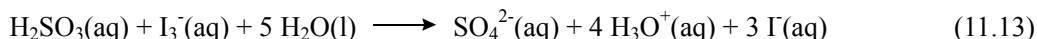
与高锰酸钾法相比, 该法显示以下优点:

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯, 经提纯并在 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥后可直接称量配制标准溶液。
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液非常稳定。据文献记载, $0.017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液放置 24 年后, 其浓度仍无显著变化。
3. 滴定可在 HCl 介质中进行。在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中, 电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的 $E^{\ominus\text{f}} = +1.00 \text{ V}$, 而电对 Cl_2/Cl^- 的 $E^{\ominus\text{f}} = +1.33 \text{ V}$ 。这意味着, 室温下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不能氧化 Cl^- 。但 HCl 的浓度不能太大, 否则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也能部分地被 Cl^- 还原。

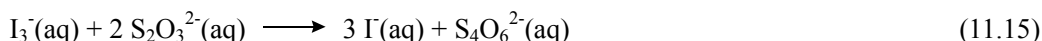
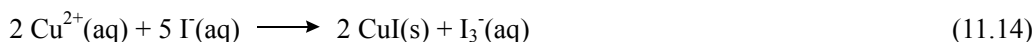
11.3.3 碘量法

1. 直接碘量法和间接碘量法

以 I_2 为氧化剂进行滴定分析的方法叫直接碘量法。例如测定钢铁中含硫量时, 将钢样与金属锡(助熔剂)置于瓷舟中, 在 1300°C 管式炉中通空气使硫氧化成 SO_2 , 用水吸收 SO_2 使之生成 H_2SO_3 , 以淀粉为指示剂, 用 I_2 标准溶液进行滴定。滴定反应为:



以 I^- 为还原剂进行滴定分析的方法叫间接碘量法。例如测定铜含量, Cu^{2+} 与过量 KI 反应定量析出 I_2 , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 。相关反应为:



由于固体 I_2 在水中难溶解, 通常将 I_2 溶于 KI 溶液。此时, I_2 在溶液中以 $I_3^-(aq)$ 形式存在(参见反应 5.43)。

碘量法通常用淀粉做指示剂, 淀粉与 I_3^- 形成深蓝色吸附化合物。 I_3^-/I^- 电对的可逆性好, 滴定反应的副反应少, 在酸性、中性或弱碱性介质中都可使用, 因而碘量法是应用十分广泛的滴定方法。

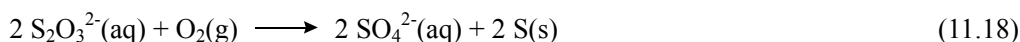
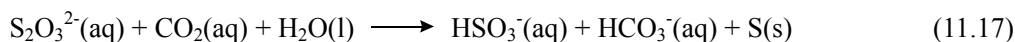
2. 标准溶液的配制与标定

1) I_2 溶液的配制与标定 I_2 的挥发性强, 难以准确称量, 一般是配成溶液后再标定。配制 I_2 溶液时先将一定量的 I_2 溶于 KI 的浓溶液中, 然后稀释至一定体积。溶液应贮于棕色瓶中, 并避免受热和与橡胶等有机物接触。

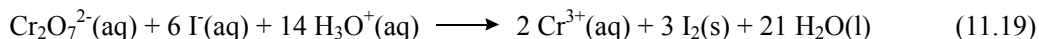
I_2 溶液常用基准物 As_2O_3 标定。用 NaOH 溶液溶解 As_2O_3 使之生成 $HAsO_2$, 在 pH=8~9 的介质中, I_2 可快速而定量地将其氧化为 As(V) 物种:



2) $Na_2S_2O_3$ 溶液的配制与标定 固体 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 易风化并含有少量杂质, 因而不能用直接称量法配制。配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时应当用新煮沸过并冷却了的蒸馏水, 煮沸的目的在于除去水中溶解的 CO_2 和 O_2 , 并杀死细菌。这是因为, 水中溶解的 CO_2 和 O_2 均可使之分解。



$K_2Cr_2O_7$ 、 $KBrO_3$ 、 KIO_3 、纯铜等基准物质都可用来标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。标定采用间接碘量法, 以 $K_2Cr_2O_7$ 为例, 酸性溶液中与 KI 的反应为:



析出的 I_2 以淀粉作指示剂用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。

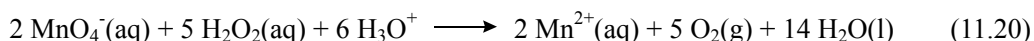
3. 碘量法的误差来源和误差消除方法

碘量法的误差主要有两方面来源: 一是 I_2 的挥发性, 一是 I^- 在酸性溶液中容易被空气中的 O_2 氧化。防止 I_2 挥发的方法有: 加入过量 KI, I_2 的挥发性因生成 I_3^- 而减少; 反应时溶液的温度不宜高(一般在室温进行); 滴定过程中不要剧烈摇动溶液, 最好使用带有玻塞的锥形瓶(碘瓶)。

防止 I^- 被氧化的方法为: 溶液酸度不宜太高, 酸度增高会增加 O_2 氧化 I^- 的速率; Cu^{2+} 、 NO_2^- 等杂质离子催化 O_2 对 I^- 的氧化, 应设法消除其影响; 日光亦有催化作用, 应避免阳光直接照射; 析出 I_2 后不能让溶液放置过久; 滴定速度不宜太慢。

11.3.4 氧化还原滴定中测定结果的计算方法

这里仅以高锰酸钾法测定 H_2O_2 为例说明测定结果的计算方法。 H_2O_2 在酸性溶液中被 $KMnO_4$ 按下式定量氧化:



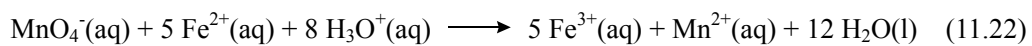
反应在室温下即可顺利进行。滴定开始时的反应较慢, 随着 Mn^{2+} 的生成, 反应加快。也可在滴定开始前加入少量 Mn^{2+} 为催化剂。 H_2O_2 的质量分数按下式计算:

$$w(H_2O_2) = \frac{c(KMnO_4) \times V(KMnO_4) \times (1/1000) \times (5/2) \times M(H_2O_2)}{m} \quad (11.21)$$

式中 $c(KMnO_4)$ 和 $V(KMnO_4)$ 分别是 $KMnO_4$ 标准溶液的浓度和滴定时消耗的体积, 体积以 cm^3 为

单位; $M(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 H_2O_2 的摩尔质量, 单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $(5/2)$ 为 H_2O_2 与 MnO_4^- 反应时的物质的量之比(见反应 11.20); m 为被滴溶液中试样的质量, 单位为 g 。

这类计算中惟一需要指出的是式(11.21)中“5/2”那样的换算因子, 该因子是由滴定反应确定的。例如用高锰酸钾滴定 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$:



此时的换算因子应为 5。



end