

第六章 氧化还原滴定法

本章内容

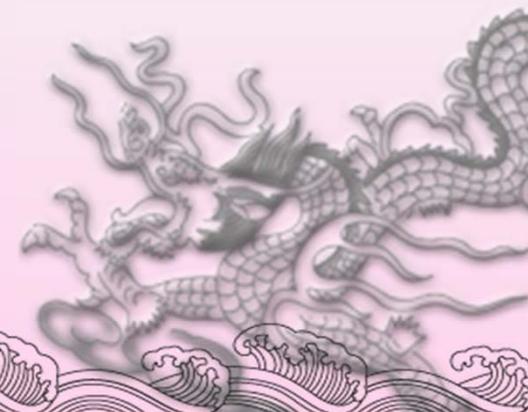
6.1 氧化还原反应平衡

6.2 氧化还原滴定法基本原理

6.3 氧化还原预处理

6.4 氧化还原滴定法的分类

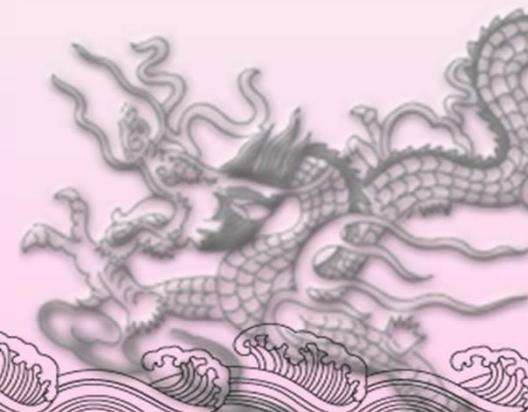
6.5 氧化还原滴定法的应用及滴定结果计算



■ 6.1 氧化还原反应平衡

■ 氧化还原滴定法是滴定分析中应用最广泛的方法之一。它是以溶液中氧化剂与还原剂之间的电子转移为基础的一种滴定分析方法。

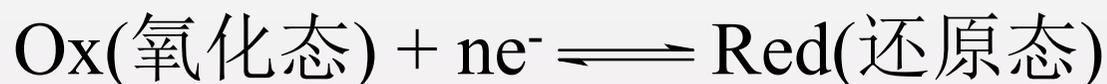
■ 利用氧化还原法，可以测定具有氧化性或还原性的物质。



6.1.1 电极电位

氧化剂和还原剂的强弱，可以用标准电极电位来衡量。电对的标准电位越高，其氧化型的氧化能力就越强；反之电对的标准电位越低，则其还原型的还原能力就越强。

对于任何一个可逆氧化还原电对



当达到平衡时，其电极电位与氧化态、还原态之间的关系遵循能斯特方程

$$\varphi_{\text{ox/Red}} = \varphi^{\theta}_{\text{ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

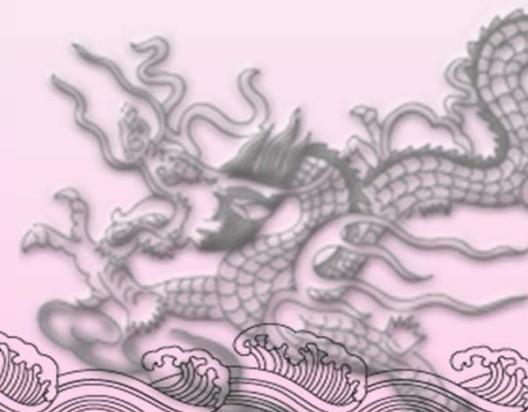
6.1.1 电极电位

$$\varphi_{ox/Red} = \varphi^{\theta}_{ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

◇ 当 $a_{Ox} = a_{Red} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时

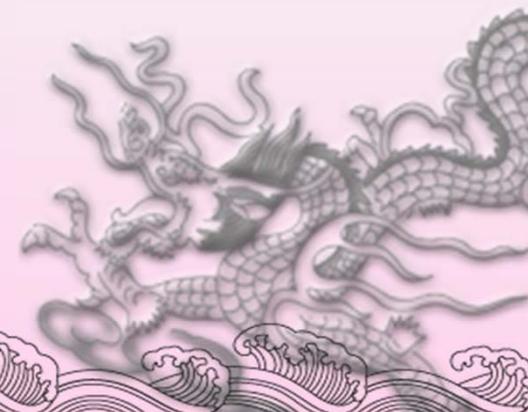
$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^{\theta}_{Ox/Red}$$

在25°C时可得



6.1.1 电极电位

- 标准电极电位是指在一定温度下（通常为25°C），当 $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时（若反应有气体参加，则其分压等于100kPa）的电极电位。
- 根据电对的标准电位，可以判断氧化还原反应进行的方向、次序和反应进行的程度。

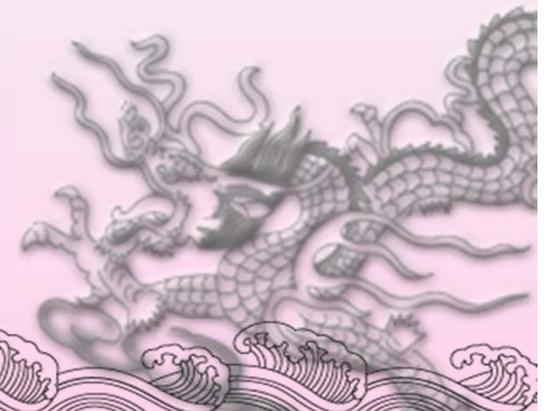


6.1.2 条件电极电位

在应用能斯特方程式时应注意下述两个因素：

■ 我们通常知道的是溶液中浓度而不是活度，若以浓度代替活度，应引入相应的活度系数 γ_{Ox} 及 γ_{Red} 。

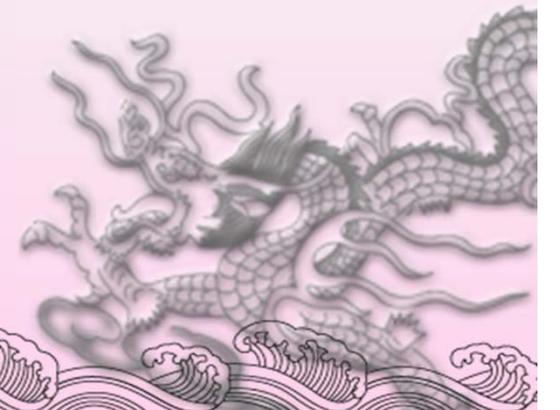
■ 当溶液中的介质不同时，氧化态、还原态还会发生某些副反应。如酸效应、沉淀反应、配位效应等而影响电极电位，应引入相应的副反应系数 α_{Ox} 和 α_{Red} 。



◆ 6.1.2 条件电极电位

- ◆ 精确的计算中，用活度 **a** 代替 **c**，因 **a = γc**，若有副反应的发生，引入副反应系数 **α** 后：**a = γc/α**，代入能斯特公式：

$$\varphi_{O_x/Red} = \varphi_{O_x/Red}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{O_x} \alpha_{Red} c_{O_x}}{\gamma_{Red} \alpha_{O_x} c_{Red}}$$



当 $c(\text{ox}) = c(\text{Red}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得：

$$\varphi^{\theta'}_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi^{\theta}_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Ox}}}$$

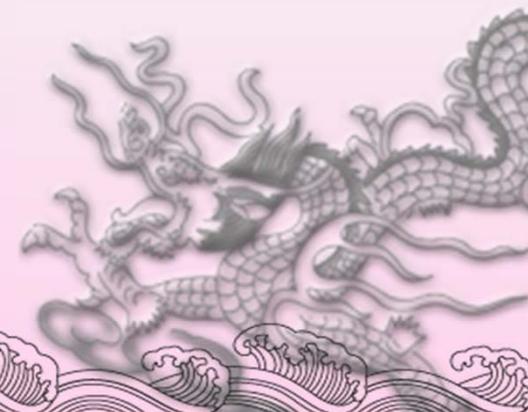
条件电极电位反映了离子强度和各种副反应影响的总结果,数据较少。如缺乏相同条件的 φ' 可用相近的 φ' 甚至用 φ° 来代替。

本书在处理有关氧化还原反应的电位计算问题时,一般仍采用标准电极电位。



6.1.3 影响条件电位的因素

在标准状况下，可根据氧化还原反应中两个电对的电位的大小，或通过有关氧化还原电对电位的计算，可以大致判断氧化还原反应进行的方向。但是，在实际工作中，情况是复杂的，当外界(如温度、酸度、浓度等)发生变化时，氧化还原电对的电位也将受到影响，因而有可能影响氧化还原反应进行的方向。



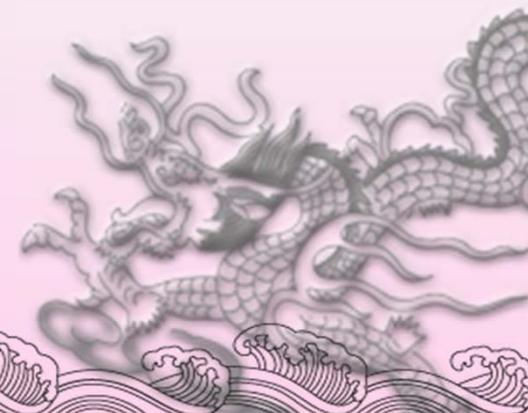
6.1.3影响条件电位的因素

(一) 离子强度

由条件电位的定义式,对同一电对,离子强度不同,条件电位也不同。但在实际计算中,由于活度系数不易计算,可近似认为等于1。

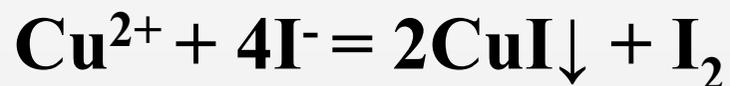
(二) 沉淀的生成

如果在氧化还原反应平衡中,加入一种可与氧化型或还原型形成沉淀的沉淀剂时,将会改变体系的标准电位或条件电位,就有可能影响反应进行的方向。



6.1.3影响条件电位的因素

例如在某一电对中加入一种沉淀剂,则可能会使氧化型或还原型的浓度发生改变,从而使电极电位发生变化。如碘量法测定 Cu^{2+} 的含量的实验所基于的反应是:



从标准电极电位判断, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.16\text{V} < E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.54\text{V}$, 似乎应当是 I_2 氧化 Cu^+ , 而事实上是 Cu^{2+} 氧化 I^- 。原因是 Cu^+ 生成了溶解度很小的 CuI 沉淀, 从而是铜电对的电位显著提高。

课本P59 【例6-1】



6.1.3 影响条件电位的因素

(三) 配合物的形成

配合物的形成,同样能影响氧化还原反应的方向。在氧化还原反应中,加入能与氧化型或还原型生成配合物的配位剂时,由于氧化型或还原型的相对浓度发生了变化,从而改变了该体系的标准电位或条件电位。所以,也必然引起氧化还原反应方向的改变。

P59 【例6-2】

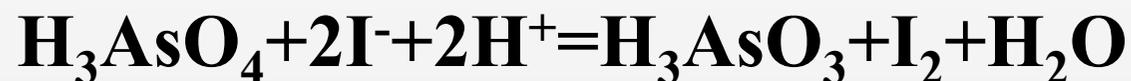


6.1.3影响条件电位的因素

(四) 溶液的酸度

许多有 H^+ 或 OH^- 参加的氧化还原反应变化时，就有可能改变反应进行的方向。

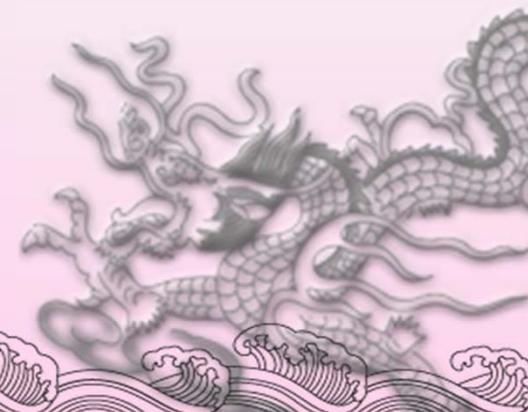
如：



$[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol/L}$ 时，反应正向进行，而酸度降低反应方向相反。

P60 【例6-3】

作业:P82 1、2



6.1.4 氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应很多，并非所有氧化还原反应都能用于滴定分析。滴定分析要求氧化还原反应进行得越完全越好。对于一般氧化还原反应，可以通过计算反应达到平衡时的平衡常数来了解反应进行的程度。

氧化还原反应的平衡常数 K ，可以根据能斯特方程式，从两电对的标准电位或条件电位来求得。

一般氧化还原反应： $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_2\text{Red}_1 + n_1\text{Ox}_2$

两电对的半反应的电极电位分别为：

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}$$

6.1.4 氧化还原反应进行的程度

当反应达到平衡时，两电对的电位相等，即

$$\diamond \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{ox_1}}{c_{Red_1}} = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{ox_2}}{c_{Red_2}}$$

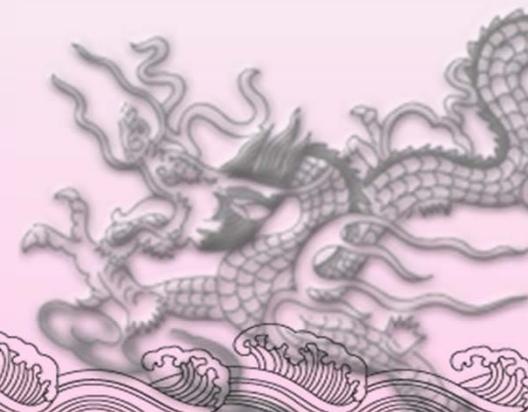
◇

◇

◇ 整理后得

$$\lg K' = \frac{n_1 n_2 (\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'})}{0.059}$$

◇



6.1.4 氧化还原反应进行的程度

- 设 $n_1 \cdot n_2 = n$, n 为最小公倍数, 则

$$\lg K' = \frac{n(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'})}{0.059}$$

氧化还原反应的条件平衡常数 K' 值的大小是直接由氧化剂和还原剂两电对的条件电位之差决定的。一般讲 $\varphi_1^{\theta'}$ 、 $\varphi_2^{\theta'}$ 之差越大, K' 值也越大, 反应进行得越完全。如 $\varphi_1^{\theta'}$ 和 $\varphi_2^{\theta'}$ 相差不大, 则反应进行较不完全。

一般应大于 0.4 伏, 这样的氧化还原反应, 可以用于滴定分析。



6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

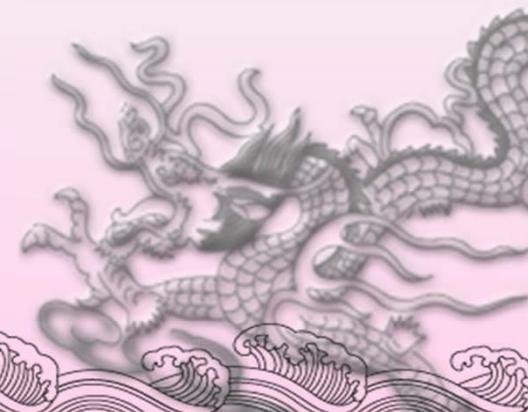
氧化还原平衡常数K值的大小，只能表示氧化还原反应的完全程度，不能说明氧化还原反应的速度。例如 H_2 和 O_2 反应生成水，K值为 10^{41} 。但是，在常温常压下，几乎觉察不到反应的进行，只有在点火或有催化剂存在的条件下，反应才能很快进行，甚至发生爆炸。多数氧化还原反应较复杂，通常需要一定时间才能完成，所以在氧化还原滴定分析中，不仅要考虑平衡观点来考虑反应的可能性，还应从其反应速度来考虑反应的现实性。因此，在讨论氧化还原滴定时，对影响反应速度的因素(浓度、酸度、温度和催化剂等)必须有一定的了解。



6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

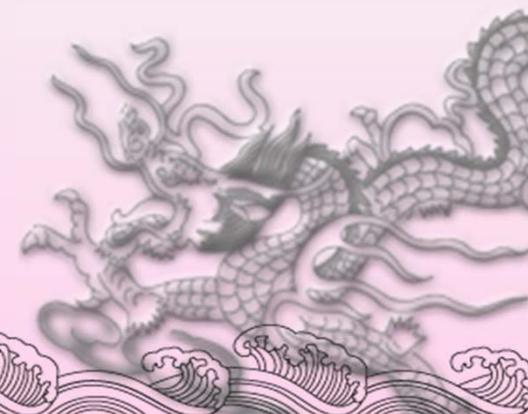
(一) 反应物的浓度 一般地说，在大多数情况下，增加反应物质的浓度，可以提高氧化还原反应的速度。但是当反应机理比较复杂时，就不能简单地从总的氧化还原反应方程式来判断反应物浓度对反应速度的影响程度，而与每个反应进行的历程有关。但是总的来说，反应物浓度越大，反应速度越快。

(二) 温度 实验证明，一般温度升高 10°C ，反应速度可增加2—4倍。如高锰酸钾氧化草酸，在室温下，该反应较慢，不利于滴定，可以加热到 $70-80^{\circ}\text{C}$ 来提高反应速率。



6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

应该注意，不是在所有的情况下都允许采用升高溶液温度的办法来加快反应速度。有些物质（如 I_2 ）具有较大的挥发性，如果将溶液加热，则会引起 I_2 的挥发损失；有些物质（如 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 等）很容易被空气中的氧所氧化，如将溶液加热，就会促使它们被氧化，从而引起误差。如果要提高反应的速度，就只有采用其他的办法。

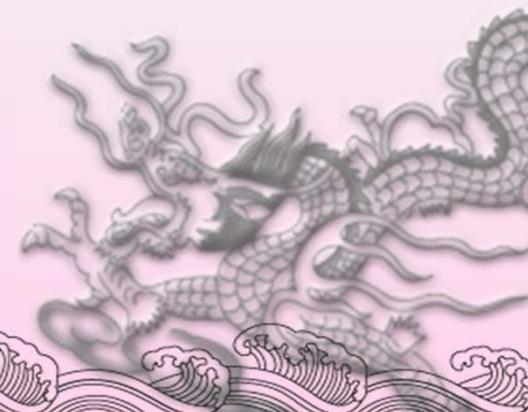


6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

(三) 催化作用

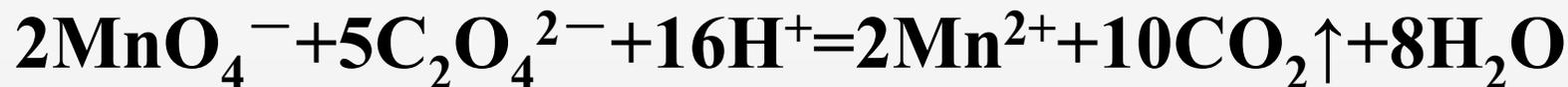
在分析化学中，经常利用催化剂来改变化学速度。催化剂分正催化剂和负催化剂两类。正催化剂加快反应速度，负催化剂减慢反应速度。

催化反应的机理非常复杂。在催化反应中，由于催化剂的存在，可能新产生了一些的中间价态的离子、游离基或活泼的中间络合物，从而改变了原来的氧化还原反应历程，或者降低了原来进行反应时所需的活化能，使反应速度发生变化。

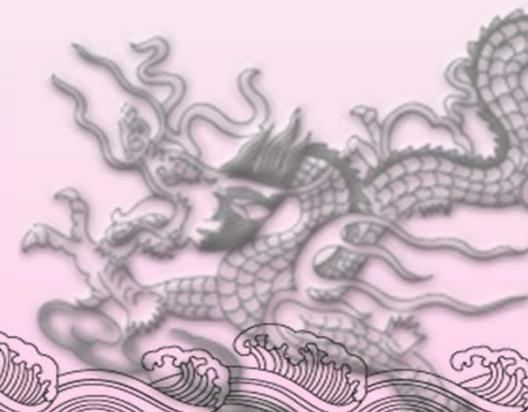


6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

例如，在酸性溶液中，用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液的浓度时，其反应为：



此反应较慢，若加入适量的 Mn^{2+} ，就能促使反应快速地进行，起到了催化剂的作用。



■ 6.1.5 影响氧化还原反应速度的因素

■ 通常情况下，即使不加入 Mn^{2+} ，由于 MnO_4^- 在酸性介质中被还原的产物是 Mn^{2+} ，由反应自身产生催化剂，加快了反应速度。这种生成物本身起催化剂作用的反应，叫做自动催化反应。

■ 这类反应的特点，就是开始时的反应速度比较慢，随着滴定剂的不断加入，引起生成物（催化剂）的浓度逐渐增多，反应速度逐渐加快，随后由于反应物的浓度愈来愈低，反应速度又逐渐减低。

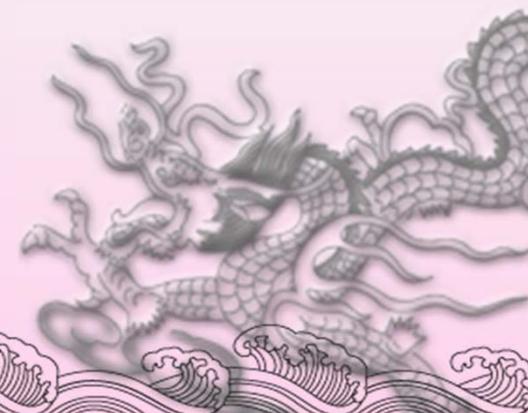
■ 作业:P 3、4



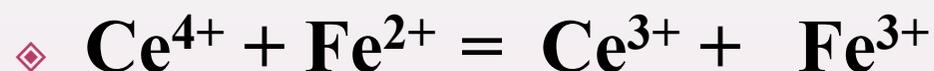
6.2 氧化还原滴定法基本原理

6.2.1 氧化还原滴定曲线

在氧化还原滴定过程中，随着滴定剂的加入，溶液中氧化剂还原剂的浓度不断改变，使有关电对的电位也发生变化，这种电位改变的情况，可以用滴定曲线来表示。滴定曲线可以通过实验的方法所测得的数据进行描绘，也可以应用能斯特方程进行计算，求出相应的数据绘出。



- ◇ 在氧化还原滴定中，是根据有关电对的电极电位和滴定剂的用量来描绘滴定曲线。
- ◇ 以 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定在 H_2SO_4 为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的介质中， 20.00ml $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 为例讨论溶液中电位的变化。

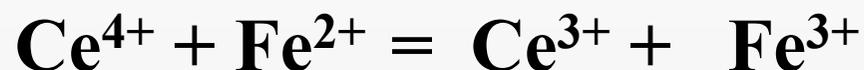


- ◇ 在 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，各电对的条件电位是：



6.2.1 氧化还原滴定曲线

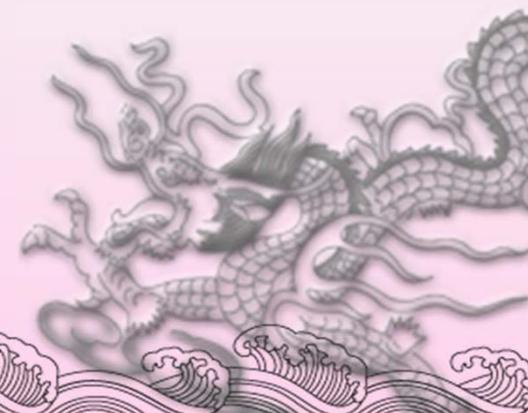
滴定反应是：



在 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，各电对的条件电位是：

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} = 1.44\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}$$

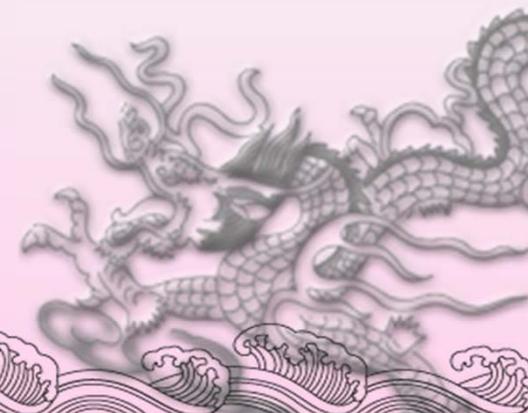


6.2.1 氧化还原滴定曲线

(一) 滴定开始到化学计量点前

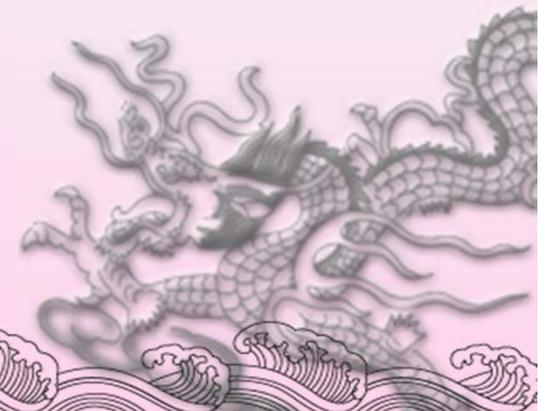
在化学计量点前，溶液中存在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 两个电对。此时：达到平衡时，溶液中 Ce^{4+} 很小，且不易直接求得，因此可利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电对计算 φ 值。

当加入 Ce^{4+} 10.00 mL 时，有 50% 的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，剩余 50% Fe^{2+} 。



6.2.1 氧化还原滴定曲线

$$\begin{aligned}\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= \varphi^{\theta'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})} \\ &= 0.68 + 0.0592 \lg \frac{50\%}{50\%} \\ &= 0.68(V)\end{aligned}$$



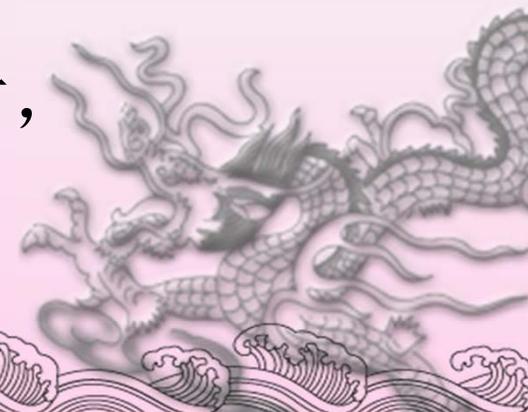
◆ 6.2.1 氧化还原滴定曲线

- ◆ 当滴入18.00mL $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液时，有90%的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，剩余10% Fe^{2+}

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi^{\theta'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= 0.68 + 0.0592 \lg \frac{90\%}{10\%} \\ &= 0.74(\text{V})\end{aligned}$$

- ◆ 同理，当滴入19.98mL $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液时，

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.86(\text{V})$$



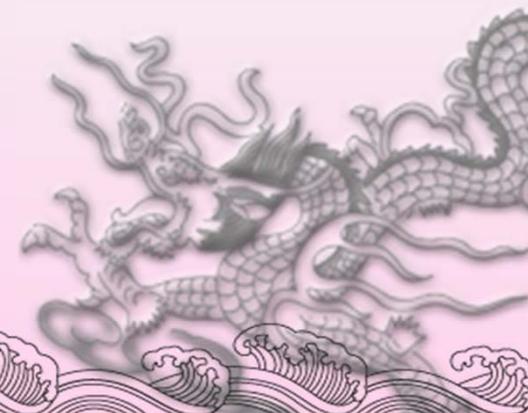
6.2.1 氧化还原滴定曲线

(二) 化学计量点时

化学计量点时，加入20.00mL 0.10mol/L Ce^{4+} 标准溶液，此时 $C_{Ce^{4+}} = C_{Fe^{2+}}$ ， $C_{Ce^{3+}} = C_{Fe^{3+}}$

且两电对的电位相等，即

$$\varphi_{SP} = 0.68 + 0.059 \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \quad \varphi_{SP} = 1.44 + 0.059 \lg \frac{C_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{3+}}}$$

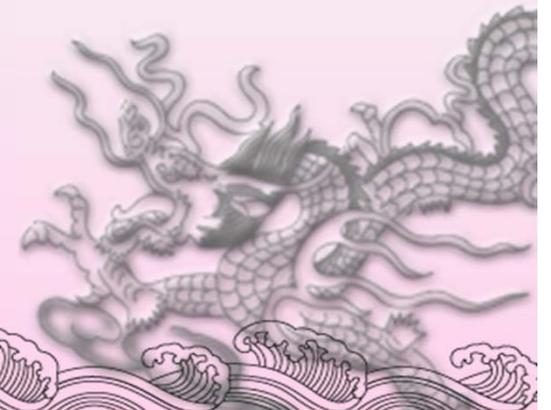


6.2.1 氧化还原滴定曲线

◇ 将两式相加，得：

$$2\varphi_{SP} = 1.44 + 0.68 + 0.059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}} \cdot c_{Ce^{4+}}}{c_{Fe^{2+}} \cdot c_{Ce^{3+}}}$$

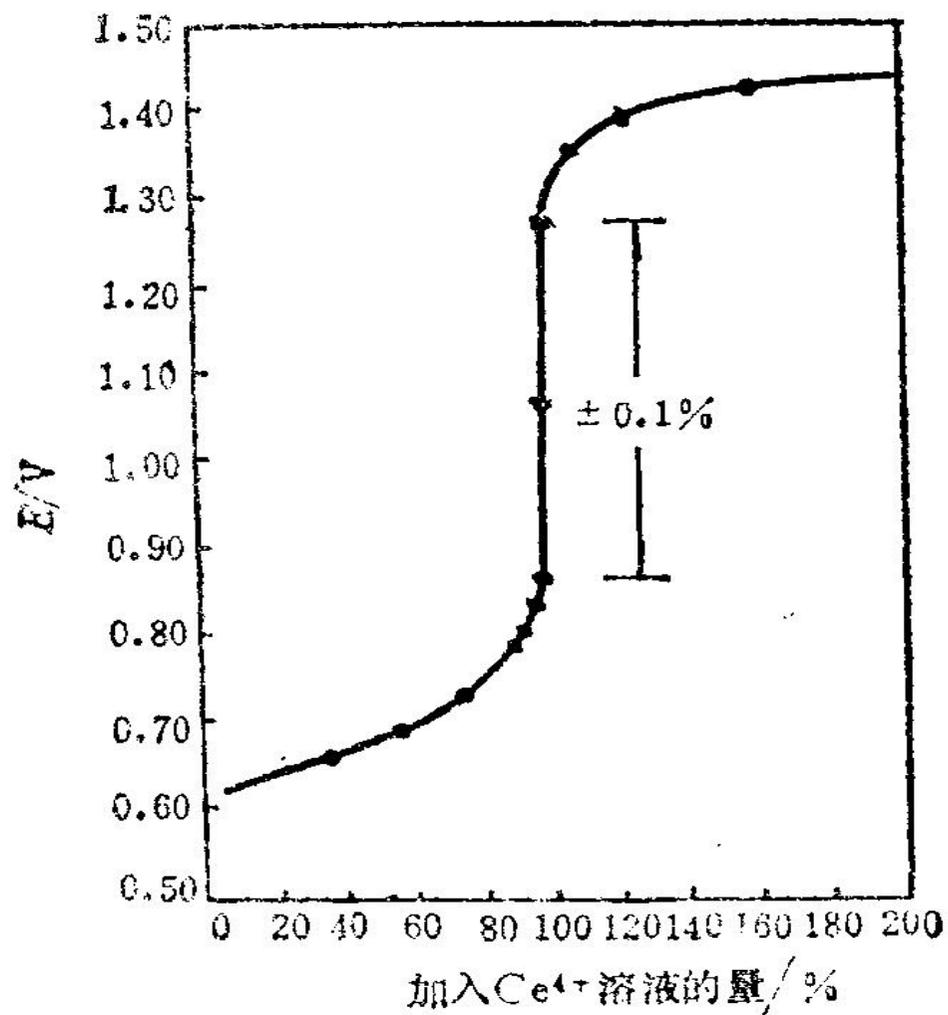
$$\varphi_{SP} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06V$$



(三) 计量点后

计量点后的滴定中，溶液电极电位的变化，可用 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 电对进行计算。将计算结果如下。

加入 Ce^{4+} 溶液的体积 V/ml	Fe^{2+} 被滴定分数 /%	电极电位 φ/V
1.00	5.00	0.60
10.00	50.00	0.68
18.00	90.00	0.74
19.80	99.00	0.80
19.98	99.90	0.86
20.00	100.0	1.06
20.02	100.1	1.26
22.00	110.0	1.32
30.00	150.0	1.42
40.00	200.0	1.44

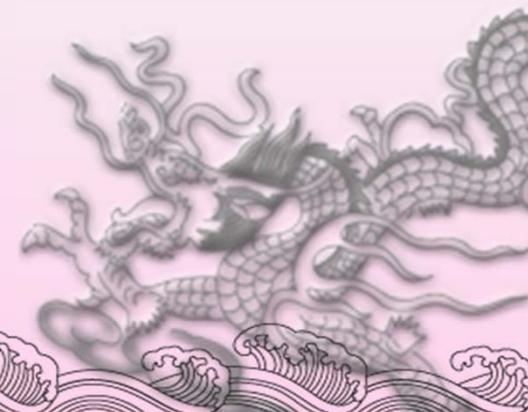


可以看出，
(1) 从化学计量点前 Fe^{2+} 剩余 0.1% 到化学计量点后 Ce^{4+} 过量 0.1%，电位增加了 $1.26 - 0.86 = 0.40$ 伏，有一个相当大的突跃范围。知道这个突跃范围，对选择氧化还原指示剂很有用处。

6.2.1 氧化还原滴定曲线

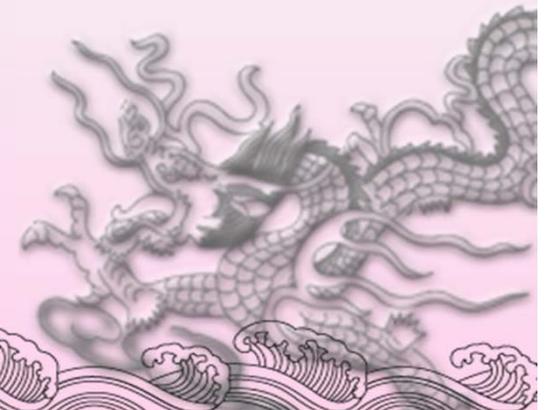
(2) 氧化还原滴定曲线突跃的长短和氧化剂与还原剂两电对的条件电位(或标准电位)相差的大小有关。电位差较大, 滴定突跃较长, 电位差较小, 滴定突跃较短。那么, 两电对电位之差多大时, 滴定曲线上才有明显的突跃呢?

一般来说, 两个电对的条件电位(或标准电位)之差大于0.20伏时, 突跃范围才明显, 才有可能进行滴定。差值在0.20—0.40伏之间, 可采用电位法确定终点; 差值大于0.40伏, 可选用氧化还原指示剂(当然也可以用电位法)指示终点。



6.2.1 氧化还原滴定曲线

(3) 在氧化剂和还原剂两个半电池反应中，若转移的电子数相等，即 $n_1=n_2$ ，则等当点应为滴定突跃的中点。若 $n_1 \neq n_2$ ，则化学计量点偏向电子转移数较多(即 n 值较大)的电对一方； n_1 和 n_2 相差越大，计量点越偏向电子转移数较多的电对一方。



◇ 6.2.1 氧化还原滴定曲线

- ◇ 对于一般氧化还原滴定而言，当达到化学计量点时，其电位可利用下面的通式求得：

$$\varphi_{sp} = \frac{n_1 \varphi_1^{\theta'} + n_2 \varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$$

- ◇ 式中， $\varphi_1^{\theta'}$ 、 $\varphi_2^{\theta'}$ 分别为氧化剂电对和还原剂电对的条件电位； n_1 、 n_2 分别为氧化剂和还原剂得失的电子数。当条件电位查不到时，可用标准电极电位(φ^{θ})代替。
- ◇ 作业:P 3、4



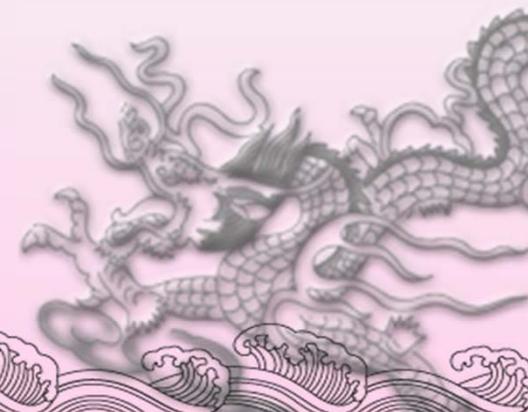
6.2.2 氧化还原滴定法指示剂

在氧化还原滴定法中，除了用电位法确定终点外，还可以根据所使用的标准溶液的不同，选用不同类型的指示剂来确定滴定的终点。

（一）自身指示剂

在氧化还原滴定中，利用标准溶液本身的颜色变化以指示终点的叫做自身指示剂。

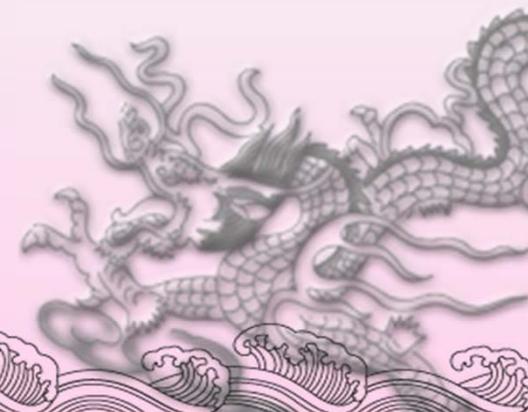
例如，用 KMnO_4 作标准溶液时，当滴定达到化学计量点后，只要有微过量的 MnO_4^- 存在，就可使溶液呈粉红色，这就是滴定的终点。



◆ 6.2.2 氧化还原滴定法指示剂

◆ (二) 专属指示剂

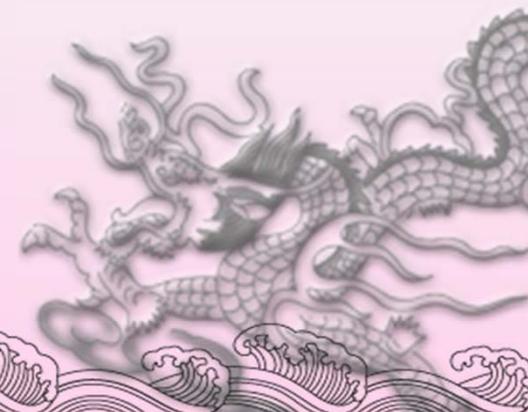
- ◆ 有的物质本身没有颜色，也无氧化还原性，但能与氧化剂和还原剂产生特殊的颜色，因而可以指示滴定终点。
- ◆ 例如，在碘量法中，用淀粉作指示剂。淀粉遇碘生成蓝色络合物。借此蓝色的出现或消失，表示终点的到达。



6.2.2 氧化还原滴定法指示剂

(三) 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂是一些复杂的有机化合物，它们本身具有氧化还原性质。它的氧化型和还原型具有不同的颜色。通常以 **In(Ox)** 代表指示剂的氧化型；**In(Red)** 代表指示剂的还原型；**n** 代表反应中电子得失数。如果反应中没有 **H⁺** 参加，则氧化还原指示剂的半反应可用下式表示：



例如: $\text{In}(\text{Ox}) + n\text{e}^- = \text{In}(\text{Red})$

甲色

乙色

$$\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\theta'} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{In}_{(\text{Ox})}]}{[\text{In}_{(\text{Red})}]}$$

$[\text{In}(\text{Ox})] = [\text{In}(\text{Red})]$, $\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\theta'}$ 指示剂的变色点

$[\text{In}(\text{Ox})] / [\text{In}(\text{Red})] \geq 10$, 溶液显甲色。

$[\text{In}(\text{Ox})] / [\text{In}(\text{Red})] \leq 0.1$, 溶液显乙色。

$$\varphi = \varphi^{\theta'} \pm \frac{0.0592}{n}$$

指示剂的变色范围



氧化还原指示剂的选择原则：指示剂的变色点应尽量与计量点接近，或指示剂的变色范围部分或全部落在突跃范围之内。

P66表6-2常用的氧化还原指示剂

例如：在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} ，滴定的电极电势突跃范围是 $0.86\sim 1.26\text{ V}$ ，计量点电势为 1.06V ，可供选择的指示剂有**邻苯胺基苯甲酸** ($\varphi'=0.89\text{V}$)及**邻二氮菲亚铁** ($\varphi'=1.06\text{V}$)。

6.3 氧化还原滴定前的预处理

在进行氧化还原滴定前，应先将待测组分氧化为高价状态，然后用还原剂滴定；或先还原为低价状态，再用氧化剂滴定。这种滴定前使待测物质转化为适合滴定价态的过程，称为**氧化还原预处理**。

预处理所用的氧化剂或还原剂，应符合下列条件：

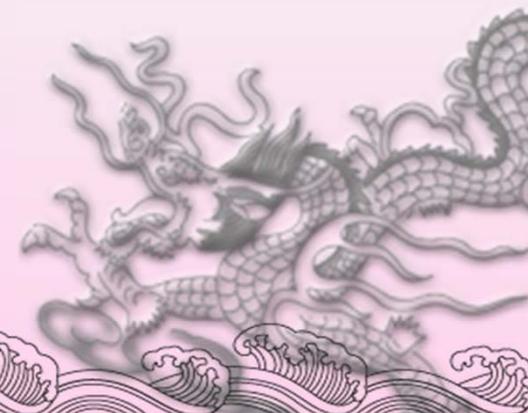
- 1、必须将待测组分定量的氧化或还原为指定的价态。



2、反应进行完全，速度快。

3、反应具有一定的选择性。如测定钛铁矿中的铁。如用金属Zn作为还原剂，则 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，同时也将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ，再用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定时，将 Ti^{3+} 同时滴定，造成干扰，有较大的误差。如选用 SnCl_2 ，则只能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，提高了反应的选择性。

4、过量的氧化剂或还原剂易于除去，否则将干扰后续滴定反应。

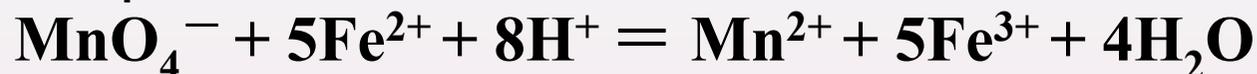


6.3 氧化还原预处理

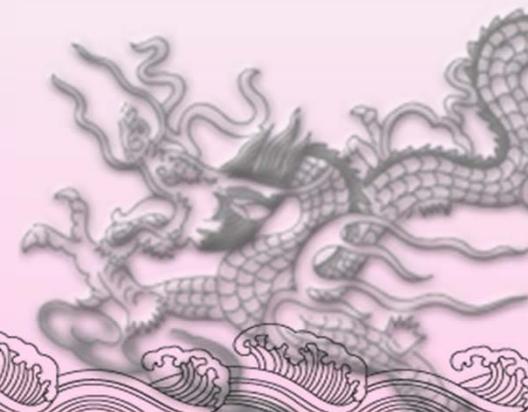
■例如：测定铁矿石中铁的含量时，是将矿石溶解，用过量还原剂将 Fe^{3+} 定量地还原为 Fe^{2+} ，然后用氧化剂滴定 Fe^{2+} 。 SnCl_2 是一种很方便而又常用的还原剂。其反应为：



然后用 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 Ce^{4+} 标准溶液滴定。用 KMnO_4 滴定的反应是：



- 预处理时常用的氧化剂和还原剂分别列入P67表6-3和P68表6-4中。
- 作业：5、6

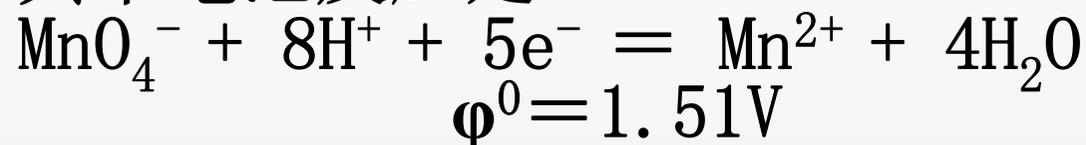


6.4 氧化还原滴定法的分类

6.4.1 高锰酸钾法

方法简介

高锰酸钾是一种较强的氧化剂，在强酸性溶液中与还原剂作用，其半电池反应是：



在弱酸性、中性或碱性溶液中与还原剂作用，生成褐色的水合二氧化锰 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 沉淀。妨碍滴定终点的观察，所以用 KMnO_4 标准溶液进行滴定时，一般都是在强酸性溶液中进行。所用的强酸通常是 H_2SO_4 ，避免使用 HCl 或 HNO_3 。因为 Cl^- 具有还原性，也能与 MnO_4^- 作用；而 HNO_3 具有氧化性，它可能氧化某些被滴定的物质。



6.4.1 高锰酸钾法

用 KMnO_4 溶液作滴定剂时，根据被测物质的性质，可采用不同的滴定方式。

(一) 直接滴定法

许多还原性物质，如 FeSO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2O_2 、 Sn^{2+} 、 Ti(III) 、 Sb(III) 、 As(III) 、 NO_2^- 等，可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定。

(二) 返滴定法

有些氧化性物质，如不能用 KMnO_4 标准溶液直接滴定就可用返滴定法进行滴定。



6.4.1 高锰酸钾法

例如，测定软锰矿中 MnO_2 的含量时，可在 H_2SO_4 溶液存在下，加入准确而过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液，加热待 MnO_2 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用完毕后，再用 KMnO_4 标准溶液滴定剩余的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。由总量减去剩余量，就可以算出与 MnO_2 作用所消耗去的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量，从而求得软锰矿中 MnO_2 的百分含量。

应注意，用返滴定法进行分析时，只有在被测物质的还原产物与 KMnO_4 不起作用时才有实用价值。



6.4.1 高锰酸钾法

(三) 间接滴定法

有些非氧化性或非还原性的物质，不能用 KMnO_4 标准溶直接滴定或返滴定，就只好采用间接滴定法进行滴定。如测定 Ca^{2+} 时，首先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ，过滤，再用稀 H_2SO_4 将所得的 CaC_2O_4 沉淀溶解，然后用 KMnO_4 标准溶液滴定溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，间接求得 Ca^{2+} 的百分含量。

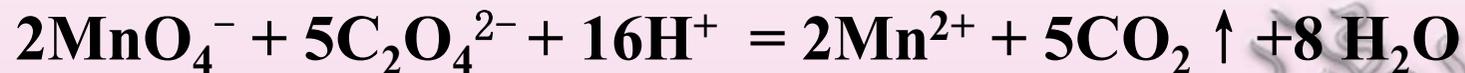
高锰酸钾法的优点是氧化能力强，一般不需另加指示剂。高锰酸钾法的主要缺点是试剂常含有少量杂质，因而溶液不够稳定。此外，又由于 KMnO_4 的氧化能力强，能和很多还原性物质发生作用，所以干扰也较严重。

6.4.1 高锰酸钾法

- ◇ KMnO_4 标准溶液配制
- ◇ 采用间接法配制，因为 KMnO_4 不易提纯， H_2O 中杂质也能还原 KMnO_4 ， MnO_4^- 还能发生分解。

标定 KMnO_4 可用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等基准物质。

- ◇ 滴定速度是：慢→快→慢。



- ◇ Mn^{2+} 起自动催化作用。

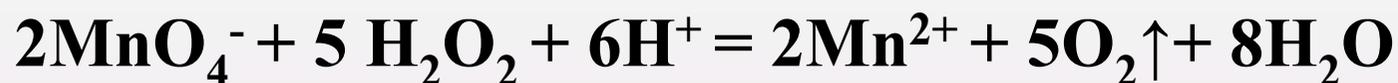


6.4.1 高锰酸钾法

应用实例

(一) H_2O_2 的测定

可用 KMnO_4 标准溶液在酸性溶液中直接滴定 H_2O_2 溶液，反应如下：



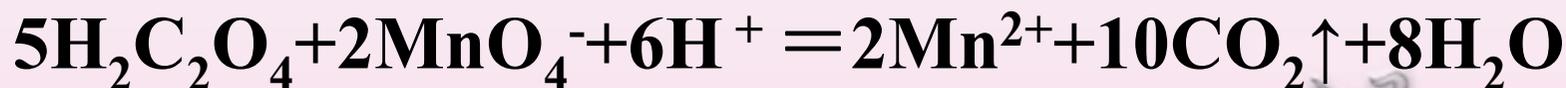
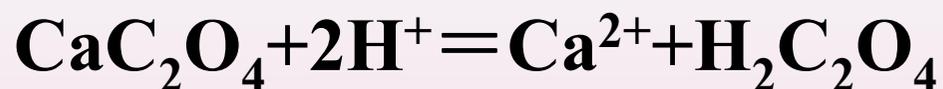
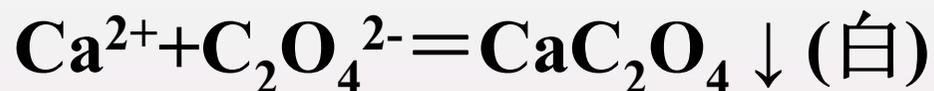
反应开始较慢，随着 Mn^{2+} 的增加，反应速度加快。可预先加入少量 Mn^{2+} 作为催化剂。

许多还原性物质，如 FeSO_4 、 As(III) 、 Sb(III) 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Sn^{2+} 和 NO_2^{2-} 等，都可用直接法测定。

6.4.1 高锰酸钾法

(二) 钙的测定

先将样品处理成溶液后，使 Ca^{2+} 进入溶液中，然后利用 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成微溶性 CaC_2O_4 沉淀。过滤，洗净后再将 CaC_2O_4 沉淀溶于稀 H_2SO_4 中。用 KMnO_4 标准溶液进行滴定，其反应如下：

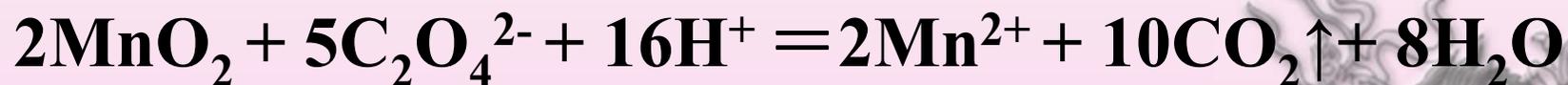


凡是能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量生成沉淀的金属离子，只要本身不与 KMnO_4 反应，都可用上述间接法滴定。

6.4.1 高锰酸钾法

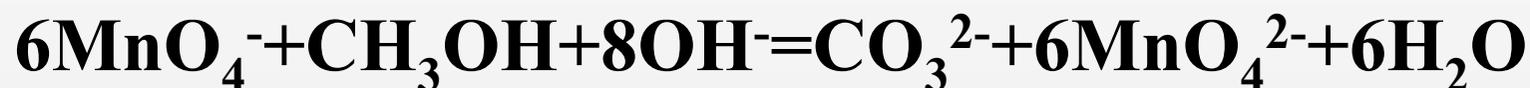
(三) 软锰矿中 MnO_2 含量的测定

软锰矿的主要组成是 MnO_2 ，此外，尚有锰的低价氧化物、氧化铁等。此矿若用作氧化剂时，仅仅只有 MnO_2 具有氧化能力。测定 MnO_2 含量的方法是将矿样在过量还原剂 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的硫酸溶液中溶解还原，然后，再用 KMnO_4 标准溶液滴定剩余的还原剂 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，其反应为：



(四)某些有机化合物含量的测定

甲醇、甘油、甲酸等有机化合物可用高锰酸钾法在碱性溶液中进行测定。如甲醇的测定，将一定量且过量的高锰酸钾标准溶液加入待测物质的试液中，反应为：



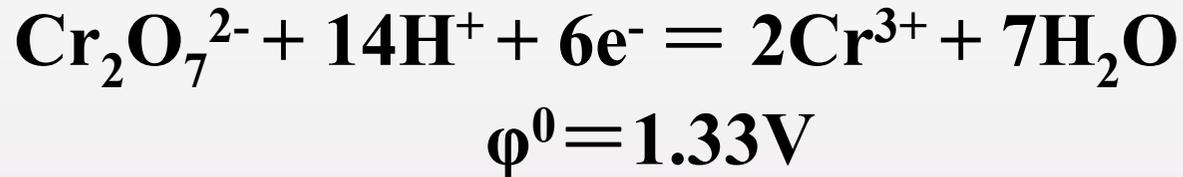
反应结束后，将溶液酸化， MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 。再加入准确过量的 FeSO_4 溶液，将所有的高价锰还原为 Mn^{2+} ，最后以 KMnO_4 溶液返滴定剩余的 Fe^{2+} 。



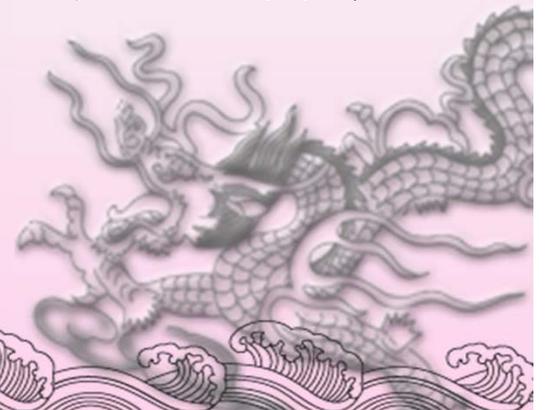
6.4.2 重铬酸钾法

(一) 方法简介

重铬酸钾也是一种较强的氧化剂，在酸性溶液中。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与还原剂作用时被还原为 Cr^{3+} ，半电池反应式为：



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原时的标准电极电位，虽然比 KMnO_4 的标准电位($\varphi^0 = 1.51\text{V}$)低些，但它与高锰酸钾法比较，具有以下一些优点：



1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯，在 $140—150^\circ\text{C}$ 时干燥后，可以直接称量，配成标准溶液。

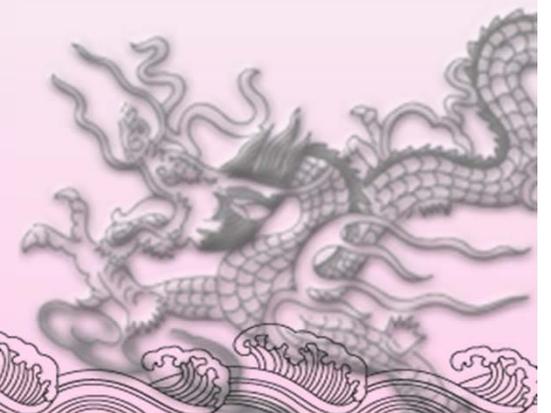
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液非常稳定，可以长期保存。

3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力没有 KMnO_4 强，在 1mol/LHCl 溶液中， $\varphi^{0'} = 1.00\text{V}$ ，室温下不与 Cl^- 作用 ($\varphi^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.33$ 伏)，故可在 HCl 溶液中滴定 Fe^{2+} 。但当 HCl 的浓度太大或将溶液煮沸时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也能部分地被 Cl^- 还原。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为桔黄色，宜采用二苯胺磺酸钠或邻苯氨基苯甲酸作指示剂。



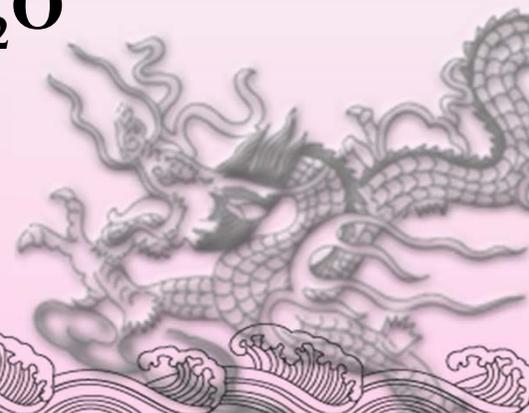
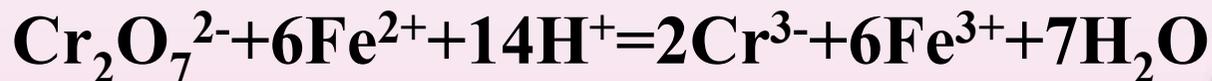
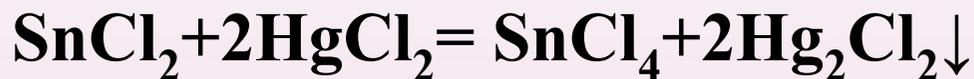
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液可用直接法配制
- ◆ 将固体 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在250毫升烧杯中加适量水并加热溶解—→冷却—→玻棒转移到250.00ml容量瓶中—→定容—→摇匀。



(二) 应用实例

1. 铁矿石中全铁含量的测定

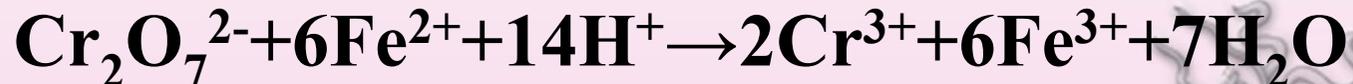
试样一般用浓HCl加热分解，在热的浓HCl溶液中，用SnCl₂将Fe(III)还原为Fe(II)，过量的SnCl₂用HgCl₂氧化，此时溶液中析出Hg₂Cl₂丝状白色沉淀，然后在1-2mol/LH₂SO₄-H₃PO₄混合酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用K₂Cr₂O₇标准溶液滴定Fe(II)。



2. 土壤中有机质的测定

土壤中有机质含量的高低，是判断土壤肥力的重要指标。

土壤中的有机质的含量，是通过测定土壤中碳的含量而换算的。即在浓 H_2SO_4 的存在下，加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，并在一定温度下($170—180^\circ\text{C}$)使土壤里的碳被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化成 CO_2 ，剩余的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，以邻苯氨基苯甲酸作指示剂，再用还原剂 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定。其反应如下：



作业:P83 8、9、10

6.4.3 碘量法

(一) 方法简介

碘量法也是常用的氧化还原滴定方法之一。它是以 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性为基础的滴定分析法。因此，碘量法的基本反应是



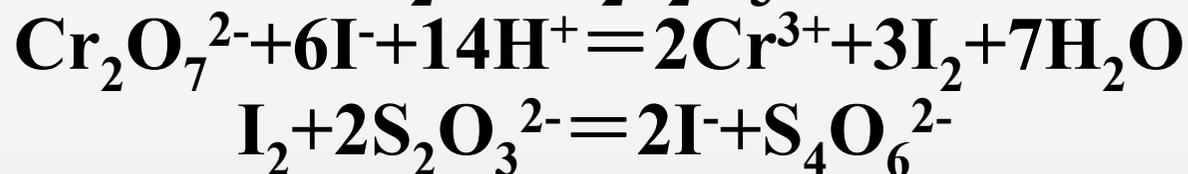
由 φ^0 可知 I_2 是一种较弱的氧化剂，能与较强的还原剂作用；而 I^- 是一种中等强度的还原剂，能与许多氧化剂作用，因此碘量法又可以用直接的和间接的两种方式进行滴定。

1. 碘滴定法(也称直接碘量法)

电位比 $\varphi^0_{I_2/I^-}$ 低的还原性物质，可以直接用 I_2 的标准溶液滴定的并不多，只限于较强的还原剂，如： S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Sn^{2+} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 AsO_3^{2-} 、 SbO_3^{3-} 等。

2. 滴定碘法(间接碘量法)

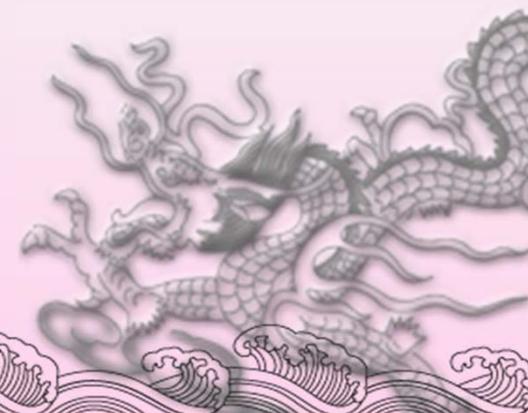
电位比 $\varphi^0_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ -高的氧化性物质，可在一定的条件下，用碘离子来还原，产生相当量的碘，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液来滴定析出的 I_2 ，这种方法叫做间接碘量法或称为滴定碘法。例如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性铬液中与过量的 KI 作用，析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。



利用这一方法可以测定很多氧化性物质，如 ClO_3^- 、 ClO^- 、 CrO_4^{2-} 、 IO_3^- 、 BrO_3^- 、 SbO_4^{3-} 、 MnO_4^- 、 MnO_2 、 AsO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cu^{2+} 、 H_2O_2 等等，以及能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阳离子，如 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等，所以滴定碘法的应用范围相当广泛。

3.碘量法的终点指示

直接碘量法用淀粉指示液指示终点时，应在滴定开始时加入，终点时，溶液由无色突变为蓝色。间接碘量法用淀粉指示液指示终点时，应等滴至近终点（ I_2 的黄色很浅）时再加入淀粉指示液，终点时，溶液由蓝色转无色。



碘量法的优点是应用范围广，既可测定还原性物质，又可测定氧化性物质。其缺点是 I_2 容易挥发和 I^- 易被空气氧化，它们是碘量法的两个主要的误差来源。

为防止碘的挥发，应采取以下措施：

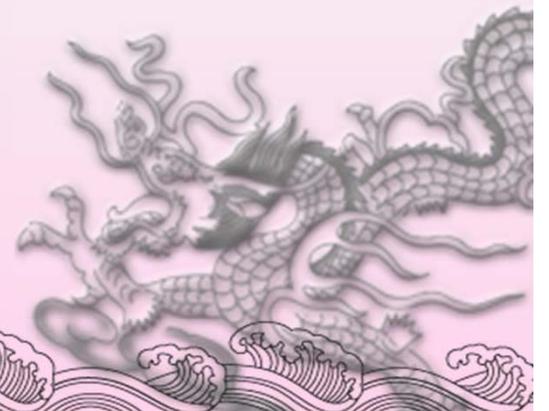
- ①在配制 I_2 标准溶液时，应加入过量的KI使其形成 I_3^- 络离子（同时增大 I_2 在水中的溶解度）；
- ②反应温度不宜过高，一般应在室温下进行；



- ③析出碘的反应最好在带塞子的碘量瓶中进行；
- ④反应完全后立即滴定，且勿剧烈摇动。

为防止 I^- 的氧化应注意：

- ①溶液酸度不宜过高，否则可加快 I^- 的氧化速度；
- ②光及 Cu^{2+} 、 NO_2^- 等能催化 I^- 的氧化，因此应将析出碘的反应置于暗处并预先除去以上杂质。



3、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制及标定：

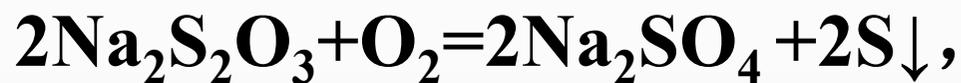
(1) 配制： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中常含有： S ， Na_2SO_4 ， Na_2CO_3 ， Na_2S 等杂质。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定，易分解。

a、细菌的作用： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \downarrow$

b、水中 CO_2 的作用：

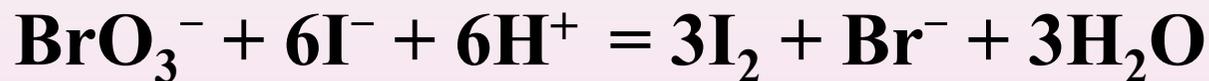


c、与空气中O₂的作用：

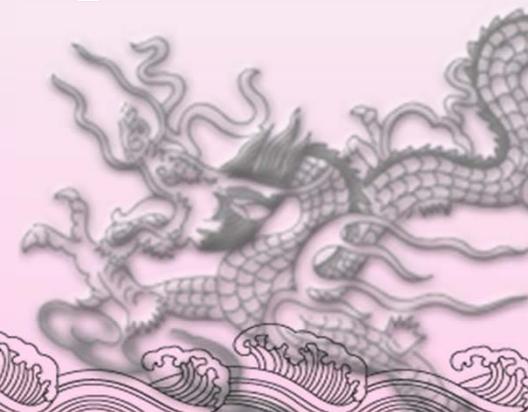
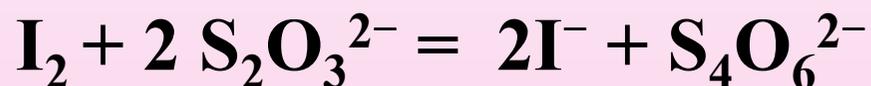


配制时用新煮沸过的蒸馏水；加入Na₂CO₃使溶液呈弱碱性，以抑制微生物的生长；储存在棕色瓶中于暗处放置2周后再标定。

(2) 标定：用KIO₃、KBrO₃作基准物质的反应



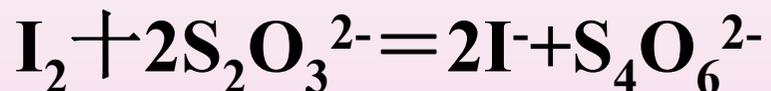
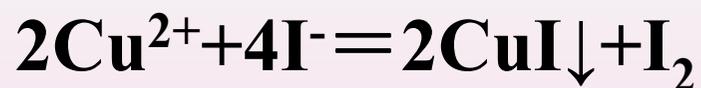
用Na₂S₂O₃滴定生成的I₂，反应：



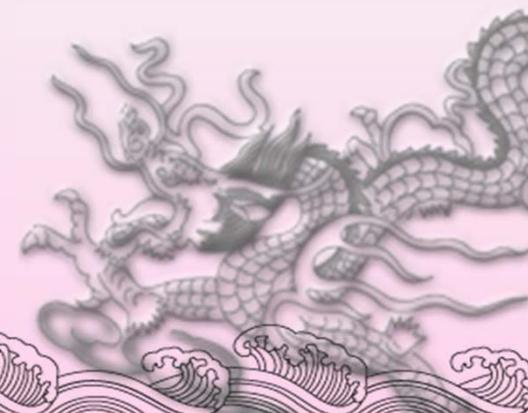
(二) 应用实例

1. 间接碘量法测定铜矿石中Cu的含量

矿石经HCl、HNO₃、溴水和尿素处理成溶液后、用NH₄HF₂掩蔽试样中的Fe³⁺，使其形成稳定的FeF₆³⁻络合物，并调节溶液的pH为3.5—4.0，加入KI与Cu²⁺反应，析出的I₂，用Na₂S₂O₃标准溶液滴定，以淀粉为指示剂，反应式如下：

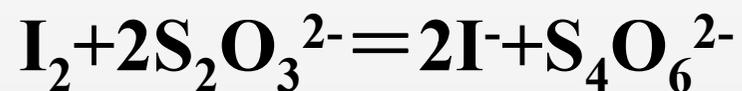


本法可测定矿石中0.5%以上的铜。

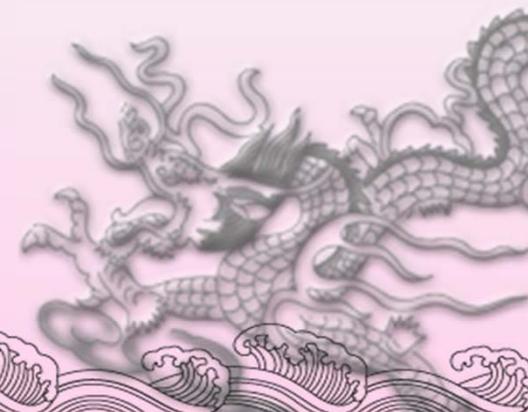


2. 直接碘量法测定海波 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的含量

在pH=5的HAc-NaAc缓冲溶液存在下，用 I_2 标准滴定溶液直接滴定测得。

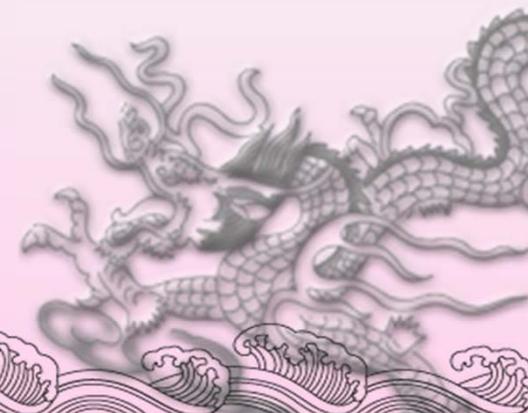


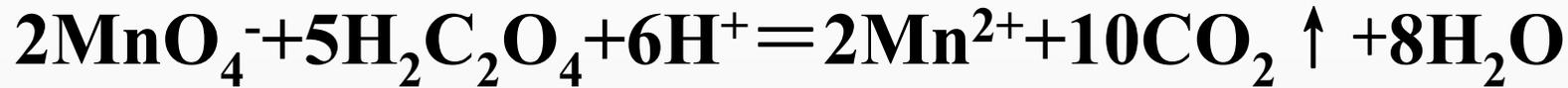
作业：7、12、14



6.5 氧化还原滴定结果的计算

【例6—5】现有石灰石试样0.2530g，将其溶于稀酸中，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 并控制溶液的pH值，使 Ca^{2+} 均匀、定量地沉淀为 CaC_2O_4 ，过滤洗涤后将沉淀溶于稀硫酸中，用 $0.0432\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnO_4^- 标准溶液滴定至终点，耗液25.20mL，计算该试样中Ca的质量分数。





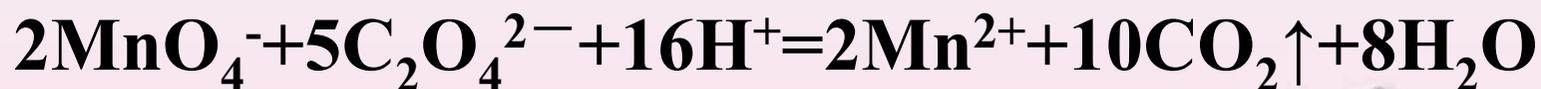
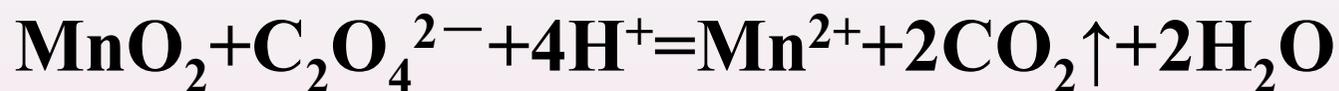
$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$w(\text{Ca}) = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{Ca}}}{m_{\text{样}}} = \frac{\frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \cdot M_{\text{Ca}}}{m_{\text{样}}}$$

$$\frac{5 \times 0.04320 \times 25.20 \times 10^{-3} \times 40.08}{2 \times 0.2530} = 0.4312$$

例6-6 称取软锰矿试样0.5000g，加入0.7500g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及稀 H_2SO_4 ，加热至反应完全。过量的草酸用30.00mL0.0200mol/L KMnO_4 滴定至终点，求软锰矿中 MnO_2 的质量分数。

解：此例为用高锰酸钾法测定 MnO_2 ，采用返滴定方式。有关反应式为



各物质之间的计量关系为:



MnO_2 的含量可用下式求得:

$$w_{\text{MnO}_2} = \frac{\left(\frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} - \frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \right) M_{\text{MnO}_2}}{m_s} \times 100\%$$
$$= \frac{\left(\frac{0.6700}{134.00} - \frac{5}{2} \times 0.02000 \times 30.00 \times 10^{-3} \right) \times 86.94}{0.5000} \times 100\%$$
$$= 60.86\%$$

作业: P83 13、15、16

