

标定高锰酸钾标准溶液浓度中影响因素的探讨

王家蓉

摘要:分析了以草酸钠为基准物标定高锰酸钾标准溶液浓度的反应原理,标定操作及温度、酸度、滴定速度等滴定条件对标定结果的影响。

关键词:高锰酸钾标准溶液;反应原理;标定操作;影响因素

中图分类号:O6-3 文献标识码:A

0 引言

高锰酸钾是氧化还原滴定分析法中最常用的氧化剂。一方面,市售的高锰酸钾常含有少量杂质,如硫酸盐、氯化物及硝酸盐等,因此不能用直接法配制准确浓度的标准溶液,而需用间接法配制成近似浓度的溶液后进行标定。另一方面, KMnO_4 氧化能力强 ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus=1.51\text{ V}$), 易和水中的有机物、空气中的尘埃、氨等还原性物质作用, 并且 KMnO_4 还能自行分解, 分解反应如下:



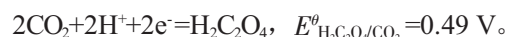
分解速度随溶液的 pH 值而改变。一般而言, 中性溶液中, KMnO_4 分解速度很慢, 但 Mn^{2+} 和 MnO_2 的存在能加速其分解, 见光时分解得更快, 因此 KMnO_4 溶液的浓度容易改变。使用经久放置后的 KMnO_4 溶液应重新标定其浓度。

高锰酸钾具有氧化性, 因而可用具有还原性的物质作为基准物来标定, 以确定 KMnO_4 溶液的准确

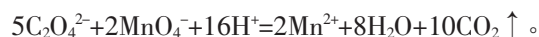
浓度。这些基准物包括 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及纯铁丝等, 其中的草酸钠因其不含结晶水, 性质稳定, 容易提纯, 所以最为常用^[1]。

1 标定 KMnO_4 标准溶液浓度的原理

氧化还原反应自发进行的方向是由电极电位高的电对的氧化形和电极电位低的电对的还原形反应, 生成电极电位高的电对的还原形和电极电位低的电对的氧化形。根据标准电极电位:



可以判断, 在强酸性溶液中, KMnO_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可发生如下反应:



标定时, 准确称取一定量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 由 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量 $m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 可知 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 物质的量为:

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \quad \dots\dots (1)$$

式中: $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔质量。

被标定的 KMnO_4 物质的量可用物质的量浓度 $c(\text{KMnO}_4)$ 和滴定时消耗的体积 $V(\text{KMnO}_4)$ 表示为:

$$n(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \quad \dots\dots (2)$$

由上述化学方程式得知滴定至化学计量点时, $5\text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 恰好与 2 mol KMnO_4 作用完全^[2], 即:

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{KMnO}_4) = 5 : 2,$$

$$\text{故} \quad n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad \dots\dots (3)$$

收稿日期:2005-01-07;修回日期:2005-01-18

作者简介:王家蓉(1968—),女,山西大同人。2003 年就读于太原理工大学攻读工程硕士,讲师。

将 (1) 式、(2) 式分别代入 (3) 式, 有:

$$c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} \cdot \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)},$$

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)} \dots (4)$$

因此可通过分析天平称量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量, 经过滴定操作, 根据 (4) 式计算出 KMnO_4 溶液的准确浓度。

2 标定 KMnO_4 溶液浓度的操作

用减量法准确称取于 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3 份, 每份质量分别为 $0.15\text{ g} \sim 0.20\text{ g}$, 分别置于 250 mL 烧杯中, 加入 20 mL 蒸馏水溶解, 再加 30 mL $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 并加热至 $75\text{ }^\circ\text{C} \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 立即用待标定的 KMnO_4 溶液滴定, 滴定至溶液呈淡红色, 经 30 s 不褪色, 即为终点^[1]。

3 影响标定 KMnO_4 溶液浓度滴定条件的分析

KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应常温下反应速度极慢, 为使反应能够较快地定量进行, 必须注意下述滴定条件:

3.1 温度

此反应随温度的升高反应速度相应加快, 但温度超过 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在酸性溶液中会使部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生分解: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{90\text{ }^\circ\text{C}} \text{CO}_2 \uparrow + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 使标定结果偏高。实践证明, 应将溶液加热至 $75\text{ }^\circ\text{C} \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 时进行滴定, 近终点时不得低于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。实际操作中, 采用低温加热, 加热及放置时, 应盖上表面皿, 观察烧杯底部有气泡产生但不沸腾, 手触烧杯壁感觉烫手, 终点到达时, 瓶壁仍有余热即可。

3.2 酸度

KMnO_4 在不同的介质中, 氧化能力差异很大, 为使滴定反应能够按反应式定量进行, 溶液必须保持足够的酸度。酸度不足时, 往往容易生成 MnO_2 棕色沉淀, 酸度过高又会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。一般开始滴定时, 溶液酸度约为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实际滴定中若发现产生棕色浑浊, 应立即加入 H_2SO_4 补救, 但如果已经达到终点, 再加 H_2SO_4 已无效, 此时应重新称量滴定。

3.3 滴定速度

由于 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应是自动催化反应, 滴定开始时, 加入的第一滴 KMnO_4 溶液褪色很慢, 所以刚开始时滴定速度要慢些, 在 KMnO_4 红色没有褪去之前, 不要加入第二滴, 等几滴 KMnO_4 溶液加入, 生成的 Mn^{2+} 起催化剂作用后, 滴定速度

就可以稍快些, 但仍不宜过快, 否则过多的 KMnO_4 来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应, 即在热的酸性溶液中发生分解反应: $4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ = 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$, 影响标定的准确度。接近终点时, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度减小, 反应速度缓慢, 滴定速度也应与其保持一致, 此时, 应一滴一滴地滴加。

3.4 催化剂

用 KMnO_4 溶液滴定 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 开始加入的几滴溶液褪色较慢, 但加入几滴 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作用完毕后, 由于生成了 Mn^{2+} , 反应速度就逐渐加快。如果在滴定前, 溶液中加入几滴 MnO_4^- 溶液, 那么滴定一开始, 反应就是快速的, 可见 Mn^{2+} 在此反应中起着催化剂的作用。

3.5 指示剂

因为 KMnO_4 本身具有颜色, 而生成的 Mn^{2+} 是无色的, 计量点后, 溶液中有稍微过量的 MnO_4^- ($2 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 即可显示出粉红色, 所以标定时一般不必另外加入指示剂。但是当 KMnO_4 标准溶液的浓度很稀时 (如 $2 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 可以采用适当的氧化还原指示剂, 如二苯胺磺酸钠、邻二氮菲-Fe(II) 等, 来确定滴定终点。

3.6 滴定终点

用 KMnO_4 溶液滴定至终点后, 溶液中出现的粉红色不能持久, 因为空气中的还原性气体和灰尘都能与 MnO_4^- 缓慢作用, 使溶液的粉红色逐渐消失。实际操作中, 滴定至溶液呈粉红色, 保持 30 s 不褪, 即可认为已经到达终点。

4 结束语

1) 以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为基准物质标定 KMnO_4 标准溶液的浓度操作简便快速, 结果可靠。

2) 实际操作中, 控制反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C} \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$, 酸度为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 注意采用先慢后快再慢的滴定速度, 无需加入催化剂和指示剂, 即可获得准确的标定结果。

参考文献:

- [1] 华东理工大学, 成都科技大学. 分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995:200-201.
- [2] 王令今. 分析化学计算基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:97-98.
- [3] 成都科技大学, 浙江大学. 分析化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989:105-106.

(山西工业职业技术学院, 山西 大同 037003)

(责任编辑 刘长生)

(英文部分下转第 75 页)

担加重, 能量消耗增加, 饲料利用率降低, 严重影响了猪的正常发育。

1.8 突然更换饲料品种

由于畜禽生长、生理阶段的更替, 或因料源不足、价格昂贵等原因, 需要更换饲料。有些农户由于不懂饲养管理技术, 突然更换饲料品种, 将原饲料全部换成新饲料, 导致畜禽消化系统功能紊乱, 出现采食减少或拒食、应激增多、患病增多、生长缓慢、产出减少等情况。

1.9 不同种类的饲料混用

当饲料断档或其他原因产生余料时, 有些农户便把不同生长阶段、不同生理状态所使用的饲料混用, 造成饲料营养不足或失衡; 有的还把不同畜禽种类的饲料混用, 出现代谢紊乱, 生长受阻的情况。

1.10 贮藏不当使饲料超过保值期

无计划购进, 一次配料太多, 形成积压, 致使超过保值期, 造成维生素等敏感营养物质的严重流失; 由于保管不当, 不注意防潮、通风、防鼠, 致使饲料霉烂, 导致营养流失。正确的方法是, 一般 1 次配 7 d~10 d 的日粮, 坚持勤购、少买、保管好的原则。

2 改进的措施与建议

2.1 加强科学养畜知识的宣传

充分利用电视、广播、报纸及街头黑板、广告栏等各种媒体, 广泛宣传科学利用饲料、合理使用配合饲料的知识, 使大部分养殖户真正懂得科学养畜的重要性。

2.2 加大对养殖户科学知识的培训

组织有关部门, 加强对养殖户科学知识的培训。采用讲课、放录像以及印发一些针对性较强的技术资料等集中培训的方式和深入基层进行现场咨询等方式, 对农户进行引导, 改变目前在饲料使用和选购上的种种不科学做法。

2.3 以点带面提高农民收入

在养殖业比较密集的专业乡村, 树立一批技术水平较高的饲养户, 采取现场示范和说服教育等方式, 达到以点带面的效果, 使养殖户真正认识到不正确使用配合饲料带来的害处, 并充分了解正确使用的方法, 以提高饲料利用效率, 达到降耗增效, 努力增加农民收入的目的。(太原市农业局, 山西太原 030002)

(责任编辑 张玉平)

Several Problems Need to Solve in Farmers Using Compound Feed

Zhao Qizhong, Zhang Xianjin, Yao Weiqing

Abstract:This paper makes a comprehensive and systemic investigation on existing problems that farmers use compound feed aspects, makes an analysis on it from the angle of breeding animals scientifically, proposes relevant improving measures and suggestion, increases the sci-tech content that farmers feed livestock and birds.

Keywords:farmers; livestock and birds; compound feed; reasonable

(上接第 73 页)

On Affected Factors in Defining Consistency of Potassium Permanganate Titrant

Wang Jiarong

Abstract:This paper discusses the reaction principle and titrimetric operation in defining consistency of potassium permanganate titrant which sodium oxalate is regarded as the basis material. It also analyses affect of temperature, acidity and speed on defining result.

Keywords:potassium permanganate titrant; reaction principle; titrimetric operation; affected factors