

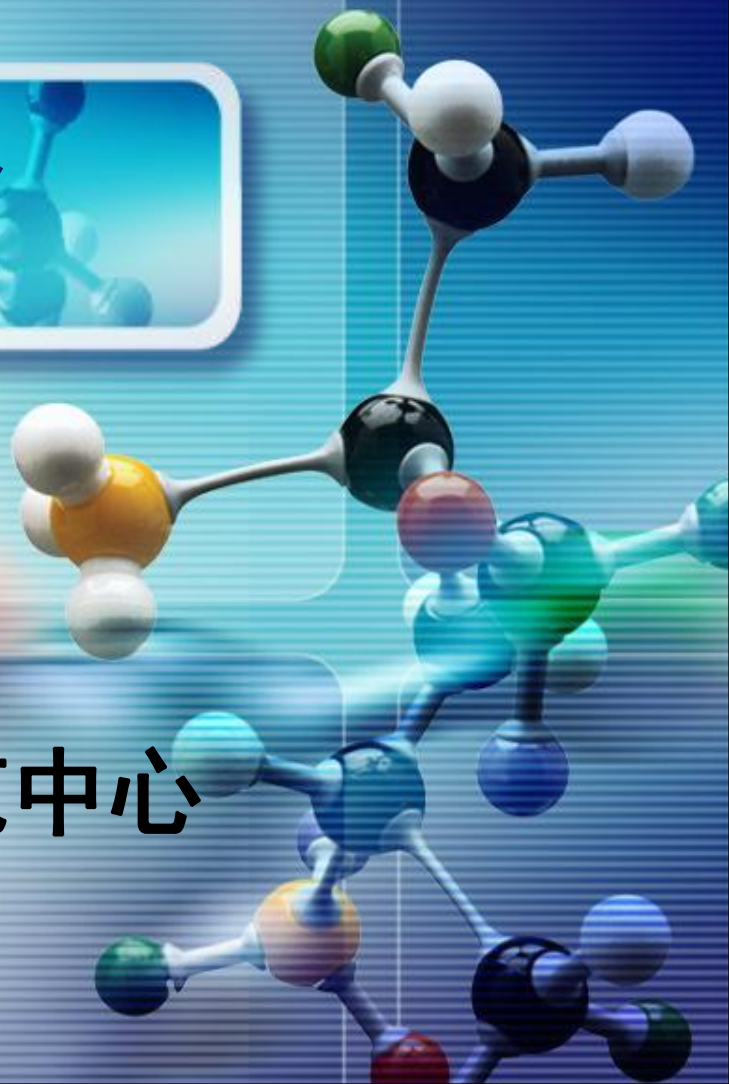


青岛科技大学
Qingdao University of Science & Technology

基础化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心



分析化学实验

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制、标定 及间接碘法测定铜含量



一、实验目的



1

掌握硫代硫酸钠溶液的配制方法和保存条件。

2

了解标定硫代硫酸钠溶液的原理和方法。

3

掌握间接碘法测定铜的原理和方法。

4

进一步了解氧化还原滴定的特点。

二、实验原理

1. 碘法概述

利用I₂的氧化性和I⁻的还原性来进行滴定分析的方法。

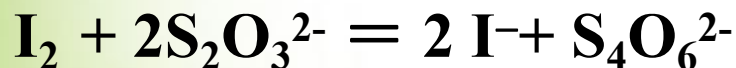
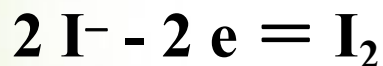
直接碘法

利用碘的氧化性，碘标准溶液直接滴定还原性物质。



间接碘法

利用I⁻的还原性，过量的I⁻与具有氧化性的物质反应，生成定量的I₂，再用Na₂S₂O₃标准溶液滴定析出的I₂，从而间接测定具有氧化性的物质。



二、实验原理

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制——间接法

- ◆ 市售产品 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)一般都含有少量杂质, 如S、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 及NaCl等 ;
- ◆ 易风化
- ◆ 易潮解
- ◆ 易分解



二、实验原理

◆ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易分解：

① 溶解的 CO_2 的作用：

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在中性或碱性溶液中较稳定。
- 当 $\text{pH} < 4.6$ 时不稳定。溶液中含有 CO_2 时，会促进

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解：



- 在 pH 为 9~10 间硫代硫酸盐溶液最稳定。

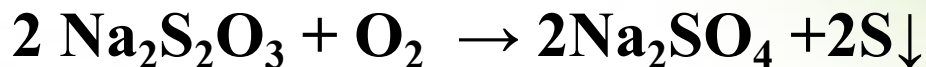
在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入少量 Na_2CO_3 (浓度约为 0.02%)。



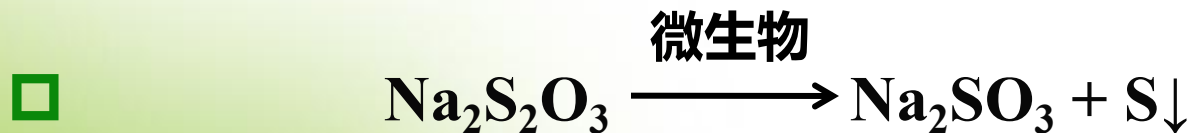
二、实验原理

◆ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易分解：

② 空气的氧化作用：



③ 微生物的作用： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解的主要原因。



□ 为避免微生物分解作用，可加少量 HgI_2 。



二、实验原理

◆ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的保存：

日光能促进 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分解，所以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应贮于棕色瓶中，放置暗处，经8-14天再标定。长期使用的溶液，应定期标定。若保存的好，可每两月标定一次。

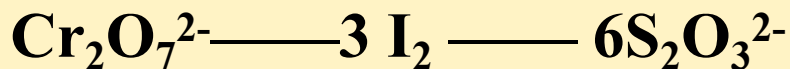


二、实验原理

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定——间接碘法

➤ 基准物： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KIO_3 、 KBrO_3 、纯Cu等。

➤ 通常采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为基准物 (?)



➤ 近终点时加入淀粉指示剂 (?)

淀粉加入过早，大量 I_2 被淀粉包覆，不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应。

➤ 终点：蓝→亮绿。

二、实验原理

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定——反应条件

基准物反应：



◆ 强酸性条件

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为含氧酸盐，在酸性条件下氧化性更强，增强氧化性。

◆ 加入过量KI

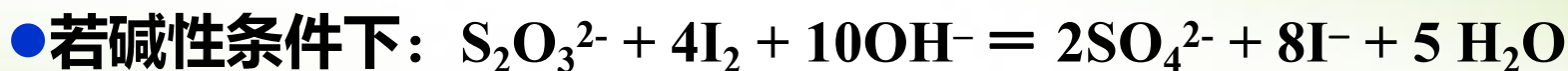
- 增加反应物浓度，反应进行更完全。
- 加入过量KI，使 $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$ ，增加 I_2 溶解度， I_3^- 难挥发，滴定反应定量进行。

二、实验原理

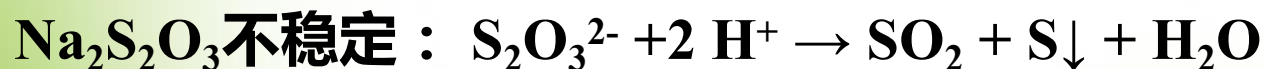
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定——反应条件



◆ 中性或弱酸性条件



● 若强酸性条件:

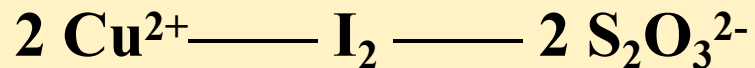


◆ 临近终点加淀粉。

二、实验原理

4. 铜含量的测定——间接碘法

- $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- = 2 \text{CuI} \downarrow (\text{白}) + \text{I}_2 (\text{红棕色})$
- $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$



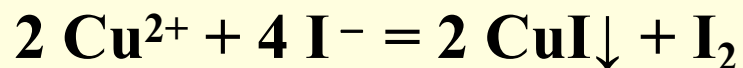
➤ 指示剂：**淀粉**

➤ 终点：**蓝色恰好消失**



二、实验原理

4. 铜含量的测定——反应条件



加入过量KI

增大 I_2 的溶解度，
减少 I_2 的挥发

加快反应速度，提
高反应的完全程度。



二、实验原理

4. 铜含量的测定——反应条件



(1) 加入KSCN

- 由于CuI沉淀强烈地吸附I₂，会使测定结果偏低。加入KSCN，可使CuI转化为溶解度更小的CuSCN，释放出I₂。



- KSCN只能在接近终点时加入，否则I₂会明显地被KSCN还原而使结果偏低：



二、实验原理

4. 铜含量的测定——反应条件



(2) 弱酸性条件

酸度过低

Cu^{2+} 水解

酸度过高

- I⁻被氧化： $4\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不稳定： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

碱性溶液

- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{I}_2 + 10\text{OH}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{I}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
- I_2 发生歧化反应 $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 5\text{H}_2\text{O}$

加稀 H_2SO_4
pH=3-4

- Cl^- 与 Cu^{2+} 络合，不用盐酸
- 硝酸具有氧化性

三、实验步骤

 **0.1mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液的配制**

 **Na₂S₂O₃溶液的标定**

 **铜含量的测定**



三、实验步骤

1. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制

- 称取 $20\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r=248.2$)于烧杯中，
- 加入 $200\sim 300\text{mL}$ 新煮沸已冷却的去离子水，
- 再加入 $0.2\text{g Na}_2\text{CO}_3$ ，
- 待完全溶解后，用新煮沸已冷却的去离子水稀释至 800mL ，**摇匀**，储于棕色瓶中，在暗处放置 $7\sim 14$ 天后标定。

三、实验步骤

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

- ① 分别准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.11~0.16g三份，于250mL碘量瓶中，加10~20mL水使之完全溶解。

注意点：

- ◆ 碘量瓶磨口处可能会粘有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉末，先不要盖上塞子，可用去离子水冲下。
- ◆ 称量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ：少量多次
- ◆ 若 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 称量过多，可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原为 Cr^{3+} 才能倾倒。
- ◆ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 要彻底完全溶解后再加KI。

三、实验步骤

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

- ② 加入10 mL 20%KI, $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 10 mL, 混匀后盖好塞、水封(?), 置于暗处5 min。
- ③ 反应结束后加 50 mL水稀释一倍(?), 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液呈浅黄绿色, 加入1%的淀粉1 mL (约1滴管), 继续滴定至蓝色突变为亮绿色为终点, 平行测定3次。

加水稀释原因：

◆ 降低酸度

◆ 降低 Cr^{3+} 浓度, 有利于终点颜色判断。

三、实验步骤

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

- ③ 反应结束后加 50 mL 水稀释一倍（？），用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液呈浅黄绿色，加入 1% 的淀粉 1 mL（约 1 滴管），继续滴定至蓝色突变为亮绿色为终点，平行测定 3 次。

注意点：

- ◆ 关于滴定终点，要关注颜色的突变点！
- ◆ 为防止 I_2 挥发，开始快滴慢摇，接近终点时正常摇动碘量瓶。
- ◆ 终点经过 5~10 min 又变蓝色，是由于空气氧化 I^- 为 I_2 。

三、实验步骤

3. 铜含量的测定

- **准确称取**试样0.5~0.6 g于250 mL**锥形瓶**中。
- 加3mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 30mL水溶解, 加入7~8 mL 10% KI溶液。

一份一份加入KI, 防止 I_2 挥发, 开始时**快滴慢摇**。

- 立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液呈**浅黄色**, 加入1 mL 1%的淀粉溶液, 继续滴定至溶液呈**浅蓝色**。

淀粉加入过早, 大量 I_2 被淀粉包覆, 不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应。

三、实验步骤

3. 铜含量的测定

- 再加入5 mL 10% KSCN溶液，摇动锥形瓶至溶液蓝色加深，继续滴定到蓝色恰好消失，此时溶液为米色（或浅肉红色）悬浮液。

KSCN加入不宜过早(?)，加入后要剧烈摇动，有利于沉淀转化和放出吸附的 I_2 。

- 平行测定2次，计算试样中的铜含量。

注意点：

- ◆ 滴定开始前应将淀粉、KSCN等试剂准备好。
- ◆ 关注颜色的突变点。

四、数据记录及处理

1. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

表1 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

实验编号	I	II	III
$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/\text{g}$			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液终读数/mL			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液初读数/mL			
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$			
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
$\bar{c}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
绝对偏差			
相对平均偏差 (%)			

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6 \times \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \times \frac{1}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 10^{-3}} \quad M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.18$$

四、数据记录及处理

2. 铜含量的测定

表2 铜含量的测定

实验编号	I	II
$m(\text{硫酸铜})/\text{g}$		
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终读数/mL		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 初读数/mL		
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mL}$		
$w(\text{Cu})/\%$		
$\bar{w}(\text{Cu})/\%$		

$$Cu\% = \frac{(\bar{c}V)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} \times M_{Cu}}{m_{\text{试样}}} \quad M_{Cu} = 63.55$$

五、思考题

- 如何配制和保存浓度比较稳定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液？
- 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作基准物标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时，为什么要加入过量的 KI 和 H_2SO_4 溶液？为什么放置一定时间后才加水稀释？加水稀释的作用是什么？
- 为什么用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 溶液时必须在近终点之前才加入淀粉指示剂？
- 用间接碘法测铜含量时，为什么要加入 KSCN 溶液？如果酸化后立即加入 KSCN 溶液，会产生什么影响？
- 已知 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.158\text{V}$ ， $\varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.54\text{V}$ ，为什么本法中 Cu^{2+} 却能使 I^- 氧化为 I_2 ？
- 测定铜含量时，滴定反应为什么一定要在弱酸性溶液中进行？



Thank you !

