



青島科技大學
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





基础化学实验

—— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制、标定
及间接碘法测定 CuSO_4 中铜含量



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. 硫代硫酸钠溶液的配制——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 ;
- ◆ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易受空气和微生物等的作用而**分解** :

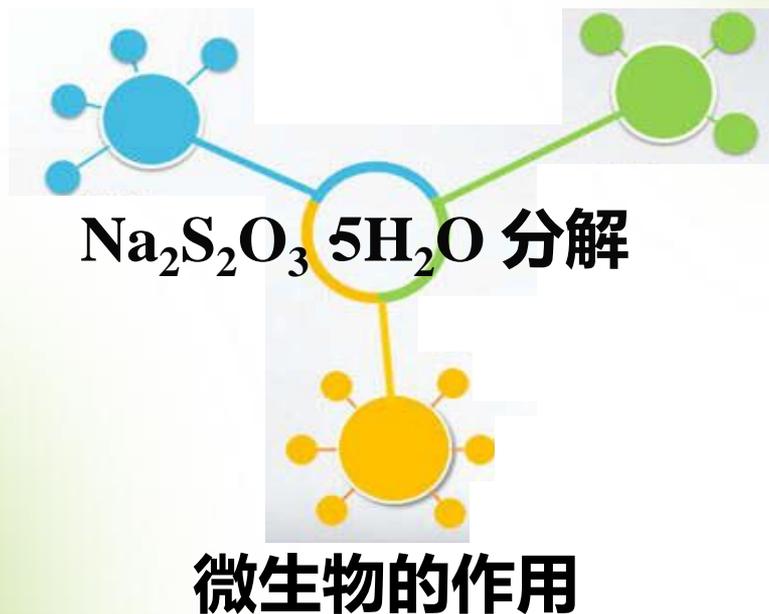


二、实验原理

(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解：

溶解的 CO_2 的作用

空气的氧化作用



二、实验原理

(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ **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 $\text{pH} < 4.6$ 时即不稳定。溶液中含有 CO_2 时，会促进 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解：



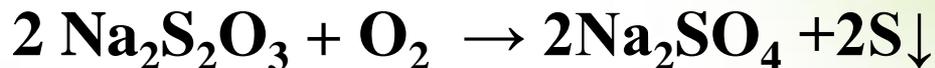
在 pH 为9~10间硫代硫酸盐溶液最稳定，所以在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入少量 Na_2CO_3 (浓度约为0.02%)。



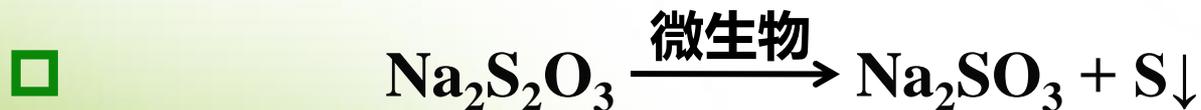
二、实验原理

(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解：

② 空气的氧化作用：



③ 微生物的作用：这是使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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

(2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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。

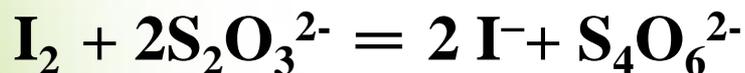


二、实验原理

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

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 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ，从而间接测定具有氧化性的物质。如测定 H_2O_2 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 等。反

应式如



二、实验原理

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。



➤ 间接碘法的应用，近终点时加入淀粉指示剂。

➤ 终点由蓝→亮绿。



二、实验原理



(2) 加入过量KI

(1) 中性或弱酸性条件

(4) 过量酸

(3) 淀粉作指示剂



二、实验原理

(1) 中性或弱酸性条件



●若碱性条件下： $S_2O_3^{2-} + 4 I_2 + 10 OH^- = 2 SO_4^{2-} + 8 I^- + 5 H_2O$

I_2 发生歧化反应 $3 I_2 + 6 OH^- = IO_3^- + 5 I^- + 5 H_2O$

●若强酸性条件：

I^- 被氧化 $4 I^- + 4 H^+ + O_2 = 2 I_2 + 2 H_2O$

$Na_2S_2O_3$ 不稳定 $S_2O_3^{2-} + 2 H^+ \rightarrow SO_2 + S \downarrow + H_2O$

(2) 加入过量KI



●为防止 I_2 挥发和 I^- 被氧化，加入过量KI，使 $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ ，

I_3^- 难挥发，滴定时定量进行，增加 I_2 溶解度。

●增加反应物浓度，反应进行更完全。

二、实验原理

(3) 淀粉作指示剂



淀粉不宜加入过早，否则大量 I_2 与淀粉结合成蓝色络合物，使部分 I_2 不易与 $Na_2S_2O_3$ 反应产生误差，且在少量 I^- 存在下 I_2 与淀粉形成蓝色络合物，少量 I^- 存在可使该反应灵敏，但 I^- 多，终点不敏锐。

(4) 过量酸



$Cr_2O_7^{2-}$ 为含氧酸盐，在酸性条件下氧化性更强，增大氧化性。

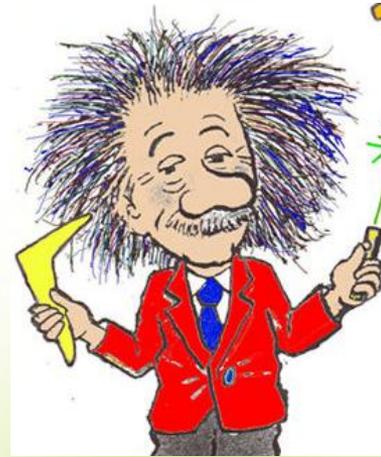
二、实验原理

3. CuSO_4 中铜含量的测定——间接碘法

在弱酸性溶液中， Cu^{2+} 可被KI还原为CuI，其反应式为



该反应为**可逆反应**，在**KI**过量的条件下，反应可定量向右进行。析出的 I_2 以**淀粉为指示剂**，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，即可间接测得铜的含量。



二、实验原理

(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。



KSCN只能在接近终点时加入，否则因为I₂的量较多，会明显地被KSCN所还原而使结果偏低，反应如下：



(2) 过量KI

增大I₂的溶解度，
降低I₂的挥发性

加快反应速度，提
高反应的完全程度。

二、实验原理

(3)酸性条件

酸度过低

反应不完全，铜离子水解，终点拖长，结果偏低。

酸度过高

Cu^{2+} 催化I⁻被空气氧化成 I_2 的反应，结果偏高。

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
调节pH=3-4

- 由于氯离子与二价铜离子络合，所以不用盐酸。
- 硝酸具有氧化性
- 浓硫酸氧化性强
- 加稀硫酸防止 Cu^{2+} 水解

三、实验步骤



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



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



CuSO_4 中铜含量的测定



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 25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r=248.2$)于 $300\sim 400\text{mL}$ 烧杯中，加入 $200\sim 300\text{mL}$ 新煮沸已冷却的去离子水，再加入 0.2g Na_2CO_3 ，待完全溶解后，用新煮沸已冷却的去离子水稀释至 1000mL ，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 准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.11~0.16g三份，分别于250mL碘量瓶中，加10~20mL水使之溶解。
- ② 加入10mL20%KI，3mol/L H_2SO_4 5mL，混匀后盖好塞、水封，置于暗处5min。

注意点：

- 准确称量时，碘量瓶磨口处可能会粘有部分 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉末，先不要盖上塞子，可用洗瓶中去离子水冲下。
- 称量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 采用少量多次的原则。
- 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

- 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1mL（约1滴管），继续滴定至蓝色变为亮绿色为终点。

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。

- ④ 平行测定3次。

注意点：

- 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5-10min又变蓝色，是由于空气氧化 I^- 为 I_2 。

三、实验步骤

3. CuSO_4 中铜含量的测定

- ① **准确称取** $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样 $0.5\sim 0.6$ g 于 250 mL 碘量瓶中。
- ② 加 3mL $1\text{mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 30mL 水溶解, 加入 $3\sim 4$ mL 20% KI 溶液。
一份一份加入KI, 防止 I_2 挥发, 开始时快滴慢摇。
- ③ 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**。

淀粉不能加入过早, 因为反应中产生大量的 CuI 沉淀, 若淀粉与 I_2 过早形成蓝色络合物, 大量 I_3^- 被 CuI 吸附, 终点呈较深的灰色。

三、实验步骤

3. CuSO_4 中铜含量的测定

- ④ 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。

加KSCN不宜过早，加入后要剧烈摇动，有利于沉淀转化和吸收放出吸附 I_3^- 的。

- ⑤ 平行测定2次，计算 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的铜含量。

三、实验步骤

- 溶液充分摇匀
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 比重大，称量时量要少。如称过量，
应将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 再倒掉。
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 要彻底溶解后再加入KI。
- 一份一份酸化。
- 指示剂在近终点（黄绿色）时加入。



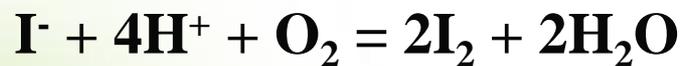
三、实验步骤

● 为了防止I₂挥发，开始时要快滴慢摇。

● 滴定前加50mL水的目的：

① 降低Cr³⁺的浓度，使Cr³⁺的颜色（兰绿色）变浅，便于终点 观察

② 降低酸度： $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = SO_2 + S + H_2O$



● 终点5~10分钟后，颜色又返回蓝色，这是由于空气氧化I⁻为I₂，不影响测定结果



四、数据处理

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			
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$			
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
$(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
绝对偏差			
相对平均偏差 (%)			

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6 \times \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \times \frac{1}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \times 1000$$

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.18$$



四、数据处理

2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中铜含量的测定

表2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中铜含量的测定

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

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

$$M_{\text{Cu}} = 63.55$$





Thank you !

