

双指示剂法测定混合碱误差的主要原因

刘晓辉, 于文清

(承德民族师专 化学系,河北 承德 067000)

摘要 双指示剂法测定混合碱是一种常用的方法,测定方法简单、实用。但是该方法最大的缺点是测定误差较大。滴定终点判断不准是造成误差的主要原因。

关键词 双指示剂法;混合碱;误差

中图分类号:O65

文献标识码:A

文章编号:1005—1554(2009)02—0046—02

双指示剂法测定混合碱是分析化学酸碱滴定的重要实验之一,是实验室和生产部门常用的分析方法,混合碱通常指 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 的混合物。所谓双指示剂通常指在测定过程中采用酚酞和甲基橙两种指示剂。该测定方法简单、实用,可以用 HCl 直接进行滴定。但是,多年实验证明该方法测定误差较大,这是双指示剂法测定混合碱的最大缺点,本文旨在讨论双指示剂法测定混合碱误差产生的原因。

1 实验原理

为了说明双指示剂法误差较大的原因,首先对双指示剂酚酞和甲基橙的变色范围、双指示剂法测定混合碱的大致过程及测定过程中指示剂的变色情况作以简要说明。

1.1 双指示剂酚酞和甲基橙的变色范围

酚酞的理论变色点 $\text{pH} = 9.1$,理论变色范围 $\text{pH} = 8.1 \sim$

10.1 其颜色变化为:

当 $\text{pH} > 10.1$ --- 碱式色(红色);

$\text{pH} < 8.1$ --- 酸式色(无色);

pH 在 $8.1 \sim 10.1$ 之间 混合色

甲基橙的理论变色点 $\text{pH} = 3.4$,理论变色范围 $\text{pH} =$

2.4~4.4 其颜色变化为:

当 $\text{pH} > 4.4$ --- 碱式色 黄色;

$\text{pH} < 2.4$ --- 酸式色 红色;

pH 在 $2.4 \sim 4.4$ 之间 混合色(橙色)

1.2 双指示剂法测定混合碱的大致过程及测定过程中指示剂的变色情况

1.2.1 双指示剂法测定 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合碱的大致过程及测定过程中指示剂的变色情况

在待测的 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合碱中加入酚酞指示剂。滴定前混合碱与指示剂酚酞结合溶液呈红色。用 HCl 进行滴定,由图一知,首先 NaOH 被滴定至计量点。此时由于溶液中 Na_2CO_3 尚未被滴定,溶液仍然是碱性,即溶液仍呈红色;

Na_2CO_3 是二元碱,用 HCl 滴定将分两步进行,第一步 Na_2CO_3 被滴定至 NaHCO_3 。 NaHCO_3 是多元酸的酸式盐,系两性物质,经计算溶液 $\text{pH} \approx 8.31$,此时溶液应由红色变化至无色,酚酞终点到达;甲基橙指示剂在此加入,甲基橙在 $\text{pH} \approx 8.31$ 的溶液应呈黄色。继续用 HCl 滴定, NaHCO_3 被滴至 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,即 H_2CO_3 酸性, $\text{pH} \approx 3.69$,溶液呈橙红色。则

① 酚酞变色,消耗 HCl V_1 ml,甲基橙变色,消耗 HCl V_2 ml。

② HCl 滴 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ $V_1 > V_2 > 0$

③ HCl 滴定 NaOH $V_1 - V_2$, HCl 滴定 Na_2CO_3 $2V_2$

④ NaOH 和 Na_2CO_3 质量分数的计算如下式

$$\text{w}(\text{NaOH}) = \frac{[\text{C}(V_1 - V_2)]_{\text{HCl}} \times \frac{1}{1000} \times 40.00}{m_s(\text{g})}$$

$$\text{w}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(2V_2 C)_{\text{HCl}} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{1000} \times 106.00}{m_s(\text{g})}$$

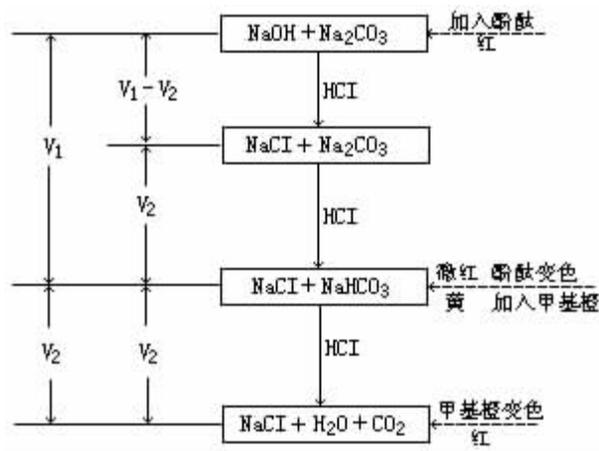


图 1

1.2.2 双指示剂法测定 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 混合碱的大致过程及测定过程中指示剂的变色情况

在待测的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 混合碱中加入酚酞指示剂,溶液呈红色。用 HCl 进行滴定,由图二知,首先 Na_2CO_3 被滴定至 NaHCO_3 ,溶液应呈无色,加入甲基橙,溶液应呈黄色,继续用 HCl 滴定,由 Na_2CO_3 产生的 NaHCO_3 和试液中原有的 NaHCO_3 一起被 HCl 滴至 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,即 H_2CO_3 酸性,溶液呈

收稿日期:2009—01—10

作者简介:刘晓辉(1969—),女,满族,河北省围场人,承德民族师专化学系实验师。

橙红色。则

- ① 酚酞变色,消耗 HCl V_1 ml;甲基橙变色,消耗 HCl V_2 ml。
- ② HCl 滴 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, $V_2 > V_1 > 0$
- ③ HCl 滴定 Na_2CO_3 , $2V_1$; HCl 滴定 NaHCO_3 , $V_2 - V_1$

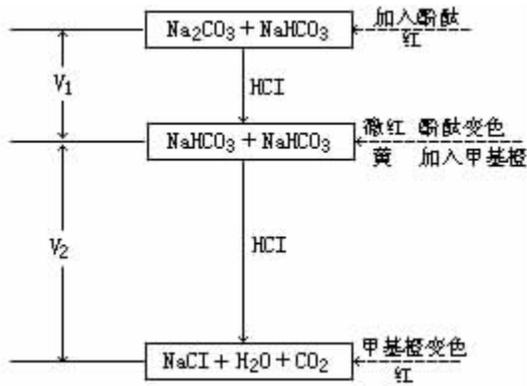


图 2

④ Na_2CO_3 和 NaHCO_3 质量分数的计算如下式

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(2V_1 C_{\text{HCl}}) \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{1000} \times 106.00}{m_s(\text{g})}$$

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{[C(V_2 - V_1)]_{\text{HCl}} \times \frac{1}{1000} \times 84.01}{m_s(\text{g})}$$

由以上采用双指示剂法测定混合碱知,无论是 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 还是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$,用 HCl 滴定,其颜色变化都可以总结为:

加入酚酞 → 红色 → 无色 加入甲基橙 → 黄色 → 橙红色

2 误差产生的原因

众所周知,人眼对红色十分敏感,这一点可以通过甲基橙的实际变色范围看出。以甲基橙为例,甲基橙从碱性向酸性过渡,即 pH 值从较大向较小方向移动,颜色从黄色向红色移动,理论上当到达 2.4 时才出现红色,但是由于人眼对红色比较敏感,还不到 2.4,仅到 3.1 时,即能看出微红色。所以,甲基橙的实际变色范围为 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$ (图 3)。

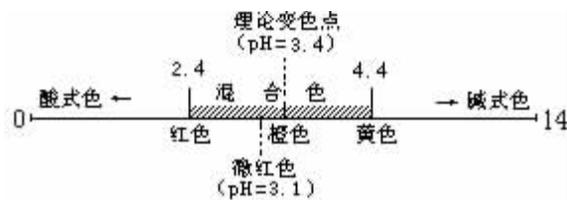


图 3

双指示剂法测定混合碱,与红色、橙红色的关系密切,且直接与终点的判断有关。如

酚酞是单色指示剂,一般

溶液从酸性向碱性过渡:无色 → 红色——判断十分容易;

溶液从碱性向酸性过渡:红色 → 无色——判断十分困难。

甲基橙是双色指示剂,一般

溶液从酸性向碱性过渡:红色 → 黄色——判断十分困难;

溶液从碱性向酸性过渡:黄色 → 红色——判断较为容易;

混合碱 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 的测定中,都曾出现从红色 至 无色或微红色的较难判断的终点(或说终点颜色判断不够准确)和无色或微红色 至 红色的较容易判断的终点(或说终点颜色判断准确)。

具体的说,即酚酞变色判断不够准确(此时消耗滴定剂体积为 V_1),甲基橙变色判断准确(此时消耗滴定剂体积为 V_2)

3 结果与讨论

终点判断准确和不准确说明什么问题?将产生什么后果呢?对于 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 来说,较难判断的终点红色 至 无色或微红色,是加入酚酞后用 HCl 将 NaOH 滴定至 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 并继续将 Na_2CO_3 滴定至 NaHCO_3 的时刻。由于人眼对红色的敏感性使从红色 至 无色或微红色判断不够准确,即本来已经到终点,但总感觉红色没有消失,致使终点拖长。终点拖长将意味着消耗较多的 HCl。而甲基橙终点从黄色 至 橙红色判断是准确的。由图一可知, V_1 将增大, V_2 将减小, $V_1 - V_2$ 将比实际值增大。而 $V_1 - V_2$ 和 V_2 是计算 NaOH 和 Na_2CO_3 质量分数的基本数据。由计算公式可知,计算结果: NaOH 的含量将偏高, Na_2CO_3 的含量将偏低。

对于 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 来说,较难判断的终点红色 至 无色或微红色,是加入酚酞后用 HCl 将 Na_2CO_3 滴定至 NaHCO_3 的时刻。若滴定终点拖长,由图二知, V_1 将比实际值增大, V_2 将比实际值减小, $V_2 - V_1$ 将比实际值减小。而 V_1 和 $V_2 - V_1$ 是计算 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 百分含量的基本数据。由计算公式可知,计算结果: Na_2CO_3 的含量将偏高, NaHCO_3 的含量将偏低。

以上即双指示剂法测定混合碱误差的主要原因。