

過錳酸鉀的氧化還原滴定

- 國立臺灣大學化學系，大學化學實驗一暨實驗二，第二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十五年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組葉芝嵐助教、佘瑞琳講師，2009年3月10日。

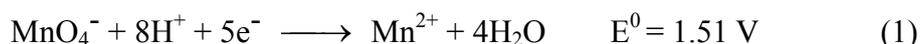
一、目的：利用草酸鈉標定過錳酸鉀溶液之濃度，並以過錳酸鉀為滴定劑定量分析未知樣品中鐵的含量。

二、實驗技能：學習藥品稱量與配製、體積量測、滴定及使用電磁加熱攪拌器。

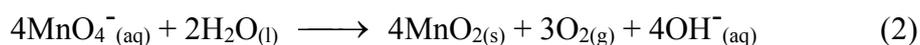
三、原理：

(一) 過錳酸根的氧化性：

過錳酸根離子 (MnO_4^-) 在酸性溶液中會進行氧化還原反應產生二價錳離子 (Mn^{2+})，其還原半反應如式 1：



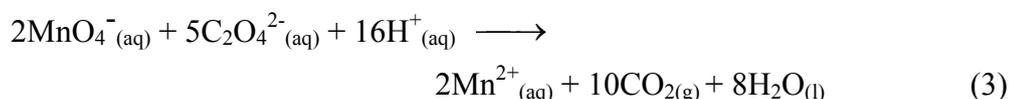
由於過錳酸根離子之還原電位很大，是一個強氧化劑；而它與大部分還原劑的反應速率都非常快速；同時 MnO_4^- 為深紫色，其還原後的 Mn^{2+} 為淡粉紅色幾近無色，所以不需使用指示劑，就可以肉眼判斷滴定終點，因此常用於氧化還原滴定。但是也由於過錳酸根離子之高還原電位，它會與溶液中的其他物質發生反應。例如會和水分子發生反應如式 2：



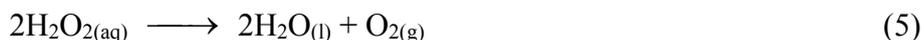
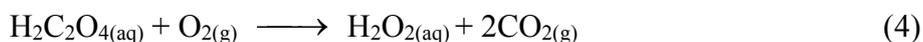
此反應會受到光、熱、酸、鹼、 Mn^{2+} 和 MnO_2 所催化而加速。其中反應產物 MnO_2 的催化效應甚大，稱之為自身催化反應 (autocatalysis)。因此，在實驗中製備過錳酸根溶液時，都會先將溶液中多餘的 MnO_2 固體先行過濾掉，以減低因反應 2 所造成的誤差。

(二) 過錳酸根離子濃度的標定：

過錳酸鉀固體通常含有些許雜質，故不適合直接以其稱量重量計算標準溶液中過錳酸根離子的濃度。通常需以草酸鈉、氧化砷(III)、碘化鉀或鐵金屬來標定其濃度。本實驗以草酸鈉標定過錳酸鉀溶液之濃度，反應如式 3：



化學家 McBride (1912) 與 Fowler 和 Bright (1935) 等人曾經對標定方法做了詳細的研究。McBride 法是將反應液溫度控制在 60~90°C，然後進行滴定，直至出現 MnO_4^- 之淡粉紅色並且持續 30 秒不褪色，達滴定終點。而 Fowler 氏與 Bright 氏則指出，以上述方法進行滴定，約有 0.1~0.4% 的草酸會和空氣反應產生過氧化物，此過氧化物在熱溶液中會迅速分解，而造成 0.2~0.3% 的正誤差，如式 4 及 5。



爲了避免上述反應所造成的誤差，Fowler 和 Bright 氏建議，在室溫下先加入約 90~95% 的過錳酸根溶液與大部分的草酸根離子反應後，再加熱至 55~60°C，然後再進行滴定至終點，如此即可避免由空氣和草酸根反應所產生的誤差。

(三) 鐵礦砂中鐵含量的測定：

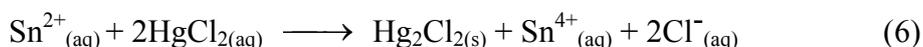
過錳酸根的氧化還原滴定常用在測定鐵礦砂中鐵之含量。鐵礦砂在滴定之前需先經前處理，包括：分解鐵礦砂及還原三價鐵離子爲二價鐵離子兩個部分：

1. 分解鐵礦砂

首先加入濃鹽酸將鐵礦砂分解，並加入少量氯化亞錫 (SnCl_2) 以加速鐵礦砂的分解。待鐵礦砂完全分解後，可能會有白色固體殘留，這些白色矽酸鹽固體並不會影響滴定結果，故不需加以過濾除去。但如果殘留的是暗黑色的固體，就表示分解並不完全，必須再加酸繼續分解。

2. 還原 Fe (III) 離子：

反應分解出來的 Fe(III)離子，在以過錳酸根離子滴定之前，必須用氯化亞錫 (SnCl_2) 把其中的 Fe (III) 離子全部都還原成 Fe(II)離子。溶液中若有剩餘的還原劑 (Sn (II) 離子)，則會與過錳酸根離子作用而造成實驗的正偏差，所以必須再加入氯化汞 (HgCl_2) 將其中多餘的 Sn(II)離子反應掉，而產生白色的氯化亞汞 (Hg_2Cl_2) 沈澱，如反應式 6：



白色的氯化亞汞不會和過錳酸根作用，但是，如果 Sn(II)離子過多或 HgCl_2 加入的速率太慢，就會進行式 7 之反應，產生灰黑色的汞金屬：



此汞金屬會和過錳酸根離子反應而造成實驗的正偏差，所以在樣品處理過程中，一旦出現這些灰黑色沈澱，這個樣品就必須被丟棄，另外取樣品重複前處理的步驟。樣品經過以上處理，其中含有大量的氯離子。這些氯離子在 Fe(II) 誘導下易和過錳酸根離子反應產生氯分子；所以在樣品溶液中再加入 Z-R 試劑 (Zimmermann-Reinhardt reagent) 來降低中間產物 Mn(III) 離子和 Mn(II) 離

子之間的電位，以抑制氫分子的生成；此外，Z-R 試劑中的磷酸根離子會和 Fe(III) 離子形成穩定的錯化合物，可避免 Fe(III) 離子和氯離子形成淡黃色的錯合物，而干擾滴定終點顏色的觀察。本實驗以過錳酸鉀氧化還原滴定法，測定含有 Fe(II) 之未知試樣化合物中的鐵含量，故部分處理步驟省略不作。

註：Z-R 試劑：稱取 300 g 四水合硫酸錳 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶於蒸餾水中，再小心加入 400 mL 濃硫酸和 400 mL 85% 磷酸，用蒸餾水稀釋至 3 L，即為 Z-R 試劑。

四、儀器與材料：

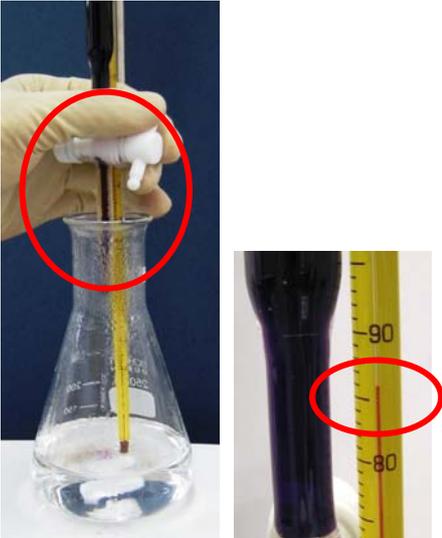
錐形瓶 (250 mL, 4 個)、電磁加熱攪拌器、量瓶 (100 mL)、攪拌子、滴定管 (25 mL)、溫度計、燒杯 (400 mL)、量筒 (10、100 mL)、滴管

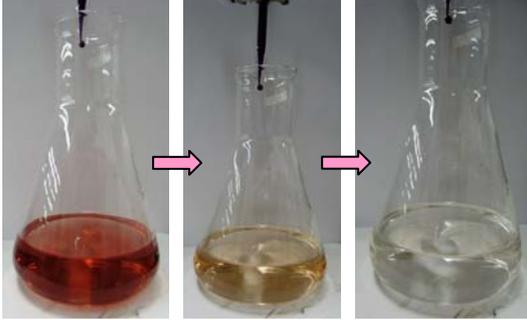
五、藥品：

過錳酸鉀 (KMnO_4)、1 M 硫酸 (H_2SO_4)、草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、濃鹽酸 (12 M HCl)
Z-R 試劑、未知試樣亞鐵化合物

六、實驗步驟：

步驟		示範
(一) 製備 0.02 M 過錳酸鉀溶液		
1	<p>稱約 0.3 g $\text{KMnO}_4(\text{s})$，以 100 mL 容量瓶配製成 100 mL 溶液。</p> <p>註：配製所得溶液顏色極深，需確定固體完全溶解以避免溶液之濃度不均一。</p> <p>容量瓶的使用方法請參考實驗技能與示範實驗。</p>	
(二) 過錳酸鉀溶液濃度標定—McBride 法		
2	<p>將 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 110~120°C 下乾燥 1 小時，並置於乾燥器中冷卻備用。</p> <p>以分析天平精稱約 0.1~0.15 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 於 250 mL 錐形瓶中，並記錄重量至 0.1 mg。</p>	

3	<p>加約 100 mL 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 溶解之。</p>	
4	<p>將 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液加熱到 80~90°C，在攪拌狀態下以 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 滴定。</p> <p>$\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 必須緩慢加入，等粉紅色消失後再加入下一滴。溫度若低於 60°C 則須重新加熱，當粉紅色維持 15~20 秒不消失，即滴定終點。</p> <p>記錄 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 滴定初體積 (V_i) 及終體積 (V_f) 至 0.01 mL。</p> <p>註：若 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 滴濺於錐形瓶壁上，應立即用水將之洗入溶液中。</p>	
5	<p>以 100 mL 之 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$，依步驟 5 作一次空白滴定。</p> <p>以滴定體積扣除空白滴定體積，計算 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 之標定濃度。</p>	
<p>(三) 過錳酸鉀溶液濃度標定—Fowler-Bright 法</p>		
6	<p>稱取約 0.1~0.15 g 乾燥之 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 於 250 mL 錐形瓶中，並記錄重量至 0.1 mg。</p> <p>加約 100 mL 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 溶解之。</p>	
7	<p>以估計所需用量的 80% $\text{KMnO}_4(\text{aq})$，在室溫中一次加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中。</p>	

8	<p>靜置，待溶液澄清，加熱至 55~60°C，並完成滴定。記錄滴定體積至 0.01 mL。</p>	
9	<p>另取 100 mL 1 M H₂SO_{4(aq)}，依上述步驟作一次空白滴定。 計算 KMnO_{4(aq)}之標定濃度。</p>	$2 \text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $5 \times [\text{MnO}_4^-] \times (V_f - V_i - V_b) \times 10^{-3}$ $= 2 \times [\text{Mass}_{(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \div 134.01]$
(四) 未知試樣中鐵含量的測定		
10	<p>以分析天平精稱約 0.2 g 之未知試樣於 250 mL 錐形瓶中，記錄重量至 0.1 mg。</p>	
11	<p>在排氣櫃中，加 5 mL 濃鹽酸 (12 M) 至錐形瓶中，以 100 mL 燒杯倒蓋住瓶口，並在通風櫥中加熱至近沸騰 (不可沸騰致溶液濺灑)，直到完全溶解。</p>	
12	<p>靜置 2~3 分鐘後加入 10 mL Z-R 試劑和 100 mL 蒸餾水，以 0.02 M KMnO₄ 溶液滴定之，直到粉紅色持續 15~20 秒達滴定終點。記錄滴定體積至 0.01 mL。</p>	

<p>13</p>	<p>另取 5 mL 濃鹽酸置於 250 mL 錐形瓶中，作為空白試驗組，並也加熱相同的時間後依上述步驟進行空白試驗滴定。</p>	
<p>14</p>	<p>以扣除空白試驗滴定體積後的結果，計算樣品中的鐵含量。</p>	<p>Fe²⁺ 莫耳數 (n)</p> $n = 5 \times [\text{MnO}_4^-] \times (V_f - V_i - V_b) \times 10^{-3}$ <p>Fe 重量百分濃度 (%) =</p> $(n \times 55.85 \text{ g/mol}) \div \text{未知試樣重量 (g)}$
<p>16</p>	<p>實驗結束後，廢液倒入重金屬廢液回收桶；滴定管及錐形瓶以清水充分洗淨。</p>	