

# 关于高锰酸钾溶液作为 滴定剂使用中一些问题的明析

河北省秦皇岛市第一中学 066006 李俊生

高锰酸钾溶液是中学化学实验教学中的一种常用并且非常重要的试剂,它的使用也广泛地出现在各类试题中,教学中发现高锰酸钾溶液使用的特殊性很少有人关注,大多数人仍然按照最为常见的化学试剂的使用来理解高锰酸钾溶液的使用,从目前的实际教学情况看,已经有一定数量的学生形成了对高锰酸钾溶液使用认识上的误区,对此有必要对高锰酸钾溶液作为滴定剂使用中一些问题进行分析,具体情况如下。

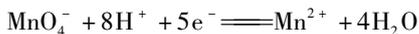
## 一、高锰酸钾溶液本身的特点

高锰酸钾常温常压下为深紫色细长斜方柱状晶体,有金属光泽,易溶于水和碱液,水溶液呈紫色,微溶于乙醇、丙酮和硫酸,加热高锰酸钾固体,到240℃左右时发生分解反应,热稳定性较差,高锰酸钾在酸性、中性、碱性条件下的氧化性依次减弱。

二、高锰酸钾溶液作为滴定剂使用时应该注意的一些问题

### 1. 溶液的pH对滴定效果的影响问题

许多氧化还原反应有 $H^+$ 参加,因此酸度对氧化还原反应有很大影响,在高锰酸钾标准溶液的氧化还原滴定法中, $KMnO_4$ 是强氧化剂,在强酸介质中 $MnO_4^-$ 被还原为 $Mn^{2+}$ ,即



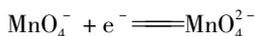
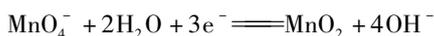
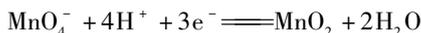
► A. 放电时, $Li^+$ 透过固体电解质向Cu极移动  
B. 放电时,负极的电极反应式为 $Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$

C. 通空气时,铜被腐蚀,表面产生 $Cu_2O$

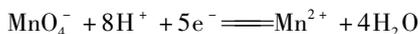
D. 整个反应过程中,铜相当于催化剂

解析 因为原电池放电时,阳离子移向正极,所以 $Li^+$ 透过固体电解质向Cu极移动,A正确;该电池通过一种复杂的铜腐蚀而产生电力,由化学方程式可知铜电极上并非是氧气直接放电,正

在弱酸性、中性或碱性溶液中被还原成 $MnO_2$ 或 $MnO_4^{2-}$ ,即



由于 $MnO_2$ 为棕色沉淀,影响终点的观察,因此 $KMnO_4$ 滴定反应中应严格控制酸度,实验证明,高锰酸钾标准溶液作为滴定剂宜在强酸性介质中进行,一般用硫酸来控制溶液酸度,在酸性溶液中 $MnO_4^-$ 还原成 $Mn^{2+}$ :



但是在微酸性、中性或碱性溶液中还原成 $MnO_2$ 或 $MnO_4^{2-}$ ,而酸度过强也可能引起高锰酸钾分解,所以滴定时高锰酸钾溶液中 $c(H^+)$ 为1 mol/L ~ 2 mol/L为好。

### 2. 酸化试剂选择问题

高锰酸钾溶液通常用 $H_2SO_4$ 溶液酸化,避免用HCl、 $HNO_3$ 溶液酸化,避免使用HCl或 $HNO_3$ 是因为 $Cl^-$ 有还原性,而 $HNO_3$ 具有氧化性,可能氧化某些被滴定的物质。

### 3. 高锰酸钾溶液的配制问题

高锰酸钾固体试剂里一般都有 $MnO_2$ 等杂质,所以标准溶液不能直接配制,而蒸馏水中也有微量的有机杂质,因此制备标准的高锰酸钾溶液

极反应为 $Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$ ,B错误;放电过程为



可知通空气时,铜被腐蚀,表面产生 $Cu_2O$ ,C正确;由C项分析可知,铜先与氧气反应生成 $Cu_2O$ ,放电时 $Cu_2O$ 重新生成Cu,整个反应过程中,铜相当于催化剂,D正确。故选B。

答案: B

(收稿日期: 2017-06-25)

时应该先制备粗略浓度的高锰酸钾溶液,然后加热煮沸 30 min 以氧化蒸馏水中的还原性杂质,再静置过夜,析出的  $\text{MnO}_2$  需要过滤除去,再将得到的高锰酸钾滤液用草酸等基准试剂标定以确定其浓度。

#### 4. 自催化问题

用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定时,开始加入的几滴溶液褪色较慢,但当这几滴  $\text{KMnO}_4$  与作用完毕后由于生成了  $\text{Mn}^{2+}$ ,反应速度就逐渐加快,这是自催化现象,如果在滴定前,溶液中加入几滴  $\text{MnSO}_4$  溶液,那么滴定一开始反应就是快速的,可见  $\text{Mn}^{2+}$  在此反应中起着催化剂的作用,因此,滴定前于溶液中加入几滴  $\text{MnSO}_4$ ,可加快反应速度。

#### 5. 指示剂问题

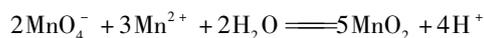
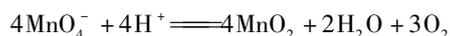
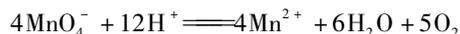
因为  $\text{MnO}_4^-$  本身具有颜色,溶液中稍微过量的  $\text{MnO}_4^-$  即可显示出粉红色,100 mL 水中如果有半滴的 0.1 mol/L  $\text{KMnO}_4$  即可呈现红色,所以一般不必另外加入指示剂,但是,当  $\text{KMnO}_4$  标准溶液的浓度很稀时,最好采用适当的氧化还原指示剂,如二苯胺磺酸钠等来确定滴定终点。

#### 6. 滴定终点问题

用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至终点后,溶液中出现的粉红色不能持久,这是因为空气中的还原性气体和灰尘都能与  $\text{MnO}_4^-$  缓慢地作用,使  $\text{MnO}_4^-$  还原,故溶液的粉红色逐渐消失,所以滴定时溶液中出现的粉红色如在 0.5 min ~ 1 min 内不褪,就可以认为已经到达滴定终点。

#### 7. 滴定速度问题

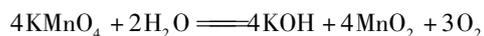
一般认为,用高锰酸钾标准溶液滴定待测溶液时,应小心在待测溶液中滴入高锰酸钾溶液,在第一滴紫红色褪去后再滴入第二滴,以后滴定速度可适当加快,但绝不可以使高锰酸钾溶液成柱流下,接近终点时,应减慢滴定速度,同时充分摇匀,以防超过终点,最后一滴或半滴高锰酸钾溶液在摇匀后 0.5 min ~ 1 min 内仍不褪色,表明已达终点,另一方面  $\text{KMnO}_4$  滴定速率过快,也会造成未能及时与待测物质反应,自身发生分解,迅速生成  $\text{MnO}_2$ ,而过多的  $\text{KMnO}_4$  也会和溶液中生成的  $\text{Mn}^{2+}$  反应生成  $\text{MnO}_2$ ,在酸性环境下  $\text{MnO}_2$  又催化  $\text{KMnO}_4$  分解,进而可能造成实验失败,具体反应的离子方程式如下:



#### 8. 数据读取问题

由于附着力和内聚力的作用滴定管内的液面呈弯月形,无色溶液的弯月面比较清晰,而有色溶液的弯月面清晰程度较差,因此,两种情况的读数方法稍有不同,无色或浅色溶液应读弯月面下的最低点,视线应与弯月面下的最低点在同一水平面上;对于有色溶液,应读弯月面的上缘,视线应与弯月面上缘相平且在一个水平面上,在同一实验中初读和终读应该用同一种方法读数,对于有的滴定管的后壁有白底蓝线,这样的滴定管液面看起来呈现三角交叉点,则读数时读取交叉点与刻度相交点的读数,读数时滴定管应该垂直放置,注入或放出溶液应静置 1 min ~ 2 min,使附着在管壁的溶液流下来后,才能读数,接近终点时,滴出的试剂要既慢又少,指示剂变色后 0.5 min ~ 1 min 后既能读数,对于高锰酸钾标准溶液而言应该怎样做呢,具体情况如下:

(1) 空气及光照的影响。高锰酸钾自身氧化性较强,可以和很多还原性物质发生作用,空气中的尘埃及氨等还原性物质都能影响标准溶液的稳定性,另外高锰酸钾溶液见光易分解反应:



所以,  $\text{KMnO}_4$  标准溶液要避光保存和使用(棕色瓶保存,使用时采用棕色滴定管滴定)

(2) 读数时视线应与弯月面上缘相平且在一个水平面上,获取数据。

#### 三、几点教学启示

中学化学实验的教学是高中化学教学的重中之重,而高锰酸钾溶液作为滴定剂的实验或试题经常出现在各类考试中,因此归纳总结出高锰酸钾溶液作为滴定剂使用中的一些细节问题对于完善学生的化学认知结构,方法结构,具有一定的意义,同时这些细节问题也为教师“备实验”提供了一些素材,对于教师深刻理解高锰酸钾溶液作为滴定剂的教学内容,详细体验实验的具体情况,储备必要的学生思维中的疑难点问题的解读是十分重要的。

(收稿日期:2017-11-20)