



# 实 验

## Fe 、 Al 混合液的选择性滴定



## 一、实验目的

1. 掌握指示剂磺基水杨酸和二甲酚橙的适用条件；
2. 掌握返滴定法测定Al的方法原理。

## 二、实验原理

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 均能与EDTA形成稳定的1:1配合物，其 $\lg K_{\text{稳}}$ 值分别为25.10和16.30。 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定酸度条件在pH 1.2~2.2， $\text{Al}^{3+}$ 的测定酸度条件在pH 5~6。但是在相应酸度条件下，两者均对二甲酚橙指示剂有封闭效应，且Al与EDTA的络合速度很慢，并在酸度不高时会水解生成一系列多核氢氧基络合物，对滴定不利。故不能用二甲酚橙作指示剂用EDTA直接滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 。



可以选择磺基水杨酸作指示剂，在  $\text{pH}=1.2\sim 2.2$  条件下，用EDTA直接滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 。

### 利用返滴定法测定 $\text{Al}^{3+}$

即加入 $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 缓冲液，调节溶液的 $\text{pH}\approx 3.5$ ，再准确加入过量的EDTA，煮沸3~5分钟，使 $\text{Al}^{3+}$ 与EDTA完全络合，放冷至室温，再用六次甲基四胺调节溶液的 $\text{pH}\approx 5\sim 6$ ，以二甲酚橙作指示剂，用 $\sim 0.02\text{mol L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液返滴定过量的EDTA，从而测得 $\text{Al}^{3+}$ 的含量。



## 滴定反应1



滴定剂

条件稳定常数为:

$$\lg K'_{\text{FeY}} = \lg K_{\text{FeY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$$

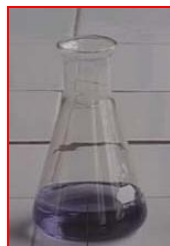
$$\approx 25.1 - 12.5 = 12.6 > 8$$

符合要求

指示剂 磺基水杨酸



紫红色  $\rightarrow$  黄色

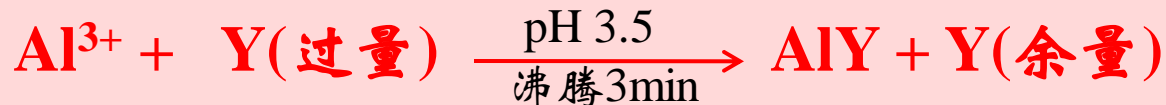


计算公式如下:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{1(\text{EDTA})}}{25.00} \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

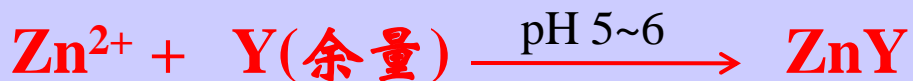


## 预反应



预反应剂

## 滴定反应2 返滴定



滴定剂

条件稳定常数为:

$$\lg K'_{\text{AlY}} = \lg K_{\text{AlY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$$

$$\approx 16.30 - 7.4 = 8.9 > 8$$

符合要求

指示剂 二甲酚橙



亮黄色 → 橙色



## 计算公式

$$C_{\text{Al}^{3+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times 25.00 - C_{\text{Zn}^{2+}} \times V_{2(\text{Zn}^{2+})}}{25.00} \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



### 三、实验步骤

#### 1、 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定

移取混合液 **25.00 mL**

**pH $\approx$ 2**

稍加热  
手感热即可

**黄色加深**

**淡黄色**

☆ 温度太高，会出现沉淀，实验失败

磺基水杨酸  
10滴

**紫红色**

**EDTA滴定**

用酸式滴定管

**亮黄色**

**读数**



**平行三份**



## 2、 $\text{Al}^{3+}$ 的测定

测定Fe后的溶液

亮黄色

HAc-NaAc缓冲溶液  
10 mL

调pH $\approx$ 3.5

EDTA 标准溶液  
25 mL 准确读数

用滴定管加

加热、沸腾3分钟

使络合完全

冷至室温

六次甲基四胺  
10 mL

调pH $\approx$ 5~6

二甲酚橙  
3滴

亮黄色



用 $\text{Zn}^{2+}$ 溶液返滴定

用碱式滴定管

橙黄色  
为终点



读数



#### 四、注意事项

1. 用EDTA滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 时，pH控制在1.2~2.2，若 $\text{pH} < 1.2$ ，络合不完全； $\text{pH} > 3$ 时， $\text{Al}^{3+}$ 有干扰，使结果偏高。
2. 测定 $\text{Fe}^{3+}$ 预热时，温度不能太高，否则会出现沉淀，实验失败，所以加热至手感热即可
3. 滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 时，近终点时应放慢速度。因终点的颜色与铁的含量多少有关，当含铁量较低时，终点为淡黄色。所以滴定至淡紫色时，每加入一滴，应摇动片刻，必要时再加热（滴定液应在约 $60^\circ\text{C}$ ），小心滴定至亮黄色。否则易使终点过量，使Fe的结果偏高，而Al的结果偏低。



## 五、思考题

1. 络合滴定法测定 $\text{Fe}^{3+}$ 的酸度条件是多少？为什么不用二甲酚橙作指示剂？
2. 测定 $\text{Al}^{3+}$ 采用的是什方法？为什么不直接用EDTA滴定 $\text{Al}^{3+}$ ？滴定的合适酸度范围是多少？
3. 测定 $\text{Al}^{3+}$ 时，调节溶液的 $\text{pH} \approx 3.5$ 的目的是什么？加入25.00 mL  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA 标准溶液后，为什么要加热并保持沸腾3分钟？