

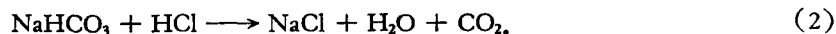
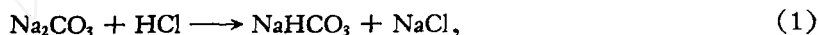
## 用量气法测定 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的含量

王 福 康 居 克 飞

$\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  混合物的分析一般可用经典的酸滴定法<sup>[1]</sup>, 耶維斯基 (Г. Н. Бенецкий) 等<sup>[2,3]</sup>在这方面也做了很多工作。但是, 上述的这些方法都必须用指示剂进行酸碱滴定, 故不适用于有色溶液或有缓冲剂存在的溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的分析。

本文中提出的量气分析法克服了上述的缺点, 对  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{NH}_4^+\text{-Na}^+\text{-CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$  体系中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的测定方法进行了研究, 得到比较满意的结果。

方法的基本原理是被测定的溶液在酸滴定下依次按下列方式进行反应:



在第一步反应中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{HCl}$  中和生成  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaCl}$ , 在第二步反应中  $\text{NaHCO}_3$  与  $\text{HCl}$  作用放出  $\text{CO}_2$ 。以所产生  $\text{CO}_2$  的体积对加入酸的体积作图, 求得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  与酸反应的转折点, 从而分别算出其含量。

### 实 验 部 分

1. 试剂 所用  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  皆为分析纯试剂。

2. 实验装置 见图 1。图中反应瓶为 250 毫升锥形瓶; 液面平衡器为 250 毫升分液漏斗, 内装 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液加入几滴甲基橙使呈红色; 滴定管为 25 毫升酸滴定管。量气管为 100 毫升滴定管。

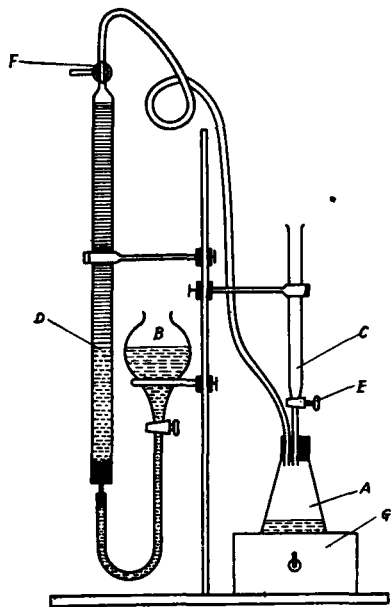


图 1 实验装置图

A—反应瓶; B—液面平衡器;  
C—滴定管; D—量气管;  
E—二通活塞; F—三通活塞;  
G—电磁搅拌器。

3. 操作步骤 操作步骤如下:

1. 取下 A 瓶, 移入准确体积的待测液, 紧密地按上橡皮塞。在滴定管 C 中装入已知浓度的标准酸至“0”刻度。

2. 在 B 瓶中装入 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液使其流入 D 管中。

3. 打开三通活塞 F 使 D 管与大气相通; 提高 B 瓶使其液面高于 D 管中的“0”刻度(不要超过活塞 F)。待 D 管中的液面与 B 瓶中液面同高时, 立即关住活塞 F, 转 180° 使 D 管与 A 瓶相通。此后, B 瓶位置直到操作完毕不再移动。

4. 提起 A 瓶摇动, 待 D 管中液面不再移动为止, 这时 D 管上的读数即为零点。

5. 打开活塞 E, 自 C 管向 A 瓶加入约 0.5 毫升(可多些或少些)的盐酸, 用电磁搅拌器 G 搅拌, 立即记下 D 管上的读数。在不断搅拌下再加入约 0.5 毫升盐酸, 同样记下 D 管上的读数, 如此重复进行。在 A 瓶中反应结束后(按照放出  $\text{CO}_2$  的量来判断)再同样加入几次酸, 即可结束实验。

6. 以所产生的  $\text{CO}_2$  体积(用量气管上的体积读数表示)为纵坐标作图, 计算结果。

結 果 和 討 論

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分析 按操作步骤进行实验,根据所得数据作图,得到的滴定曲线如图 2 所示。将滴定曲线的直线部分延长分别交于  $B$  和  $C$ 。曲线中  $AB$  部分表示第一步反应,即  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{HCl}$  作用生成  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaCl}$  而不放出  $\text{CO}_2$ , 因未减去加入  $\text{HCl}$  的体积, 故为稍有倾斜的直线。如果从体积读数中减去加入酸的体积, 可得曲线 II, 其中  $AB'$  部分为平行于横坐标的一条直线。从图中还可以看出, 在接近  $B$  点时曲线上升较快, 并且不随着加入酸的体积正比地上升, 这是由于在加入酸的过程中溶液里  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量不断减少, 而  $\text{NaHCO}_3$  则不断增加, 在接近  $B$  点时就有  $\text{NaHCO}_3$  过早地与酸发生了反应。

经过  $B$  点之后, 此时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  已全部变成  $\text{NaHCO}_3$ , 开始了第二步反应,  $\text{NaHCO}_3$  与酸作用放出  $\text{CO}_2$ 。起初, 放出的  $\text{CO}_2$  被溶液所吸收, 直到溶液中  $\text{CO}_2$  饱和后, 放出的  $\text{CO}_2$  体积与加入酸的体积成直线关系(即  $BC$  部分)。直到  $\text{NaHCO}_3$  全部作用完毕

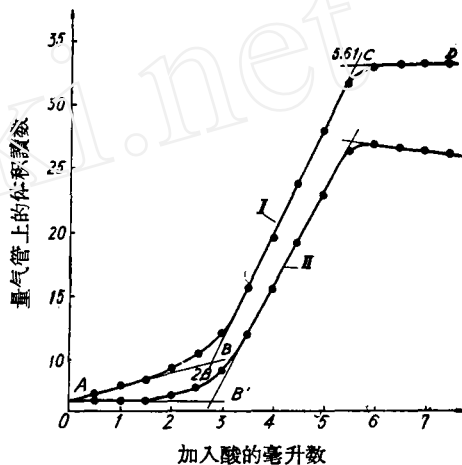


图 2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的滴定曲线

I——未减去加入酸的体积;

II——已减去加入酸的体积。

表 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分析数据

编号	加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的量, 克	滴定用的酸浓度, $N$	所消耗酸的体积, 毫升		测得 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 量, 克	相对误差, %
			第一转折点	第二转折点		
1	0.1018	0.3000	3.12	6.60	0.0992	-2.53
2	0.1018	0.3000	3.15	6.50	0.1002	-1.57
3	0.1018	0.3000	3.29	6.27	0.1046	+2.75
4	0.1018	0.3000	3.20	6.50	0.1017	-0.01
5	0.1018	0.3000	3.21	6.21	0.1021	+0.30
6	0.1505	0.2910	4.80	9.73	0.1480	-1.66
7	0.1505	0.2910	4.86	9.83	0.1499	-0.40
8	0.1505	0.2910	5.00	9.82	0.1543	+2.53
9	0.1505	0.2910	4.91	9.87	0.1515	+0.67
10	0.0753	0.2910	2.40	4.87	0.0740	-1.64
11	0.0753	0.2910	2.50	4.73	0.0771	+2.46
12	0.1095	0.3624	2.80	5.60	0.1076	-1.74
13	0.1095	0.3624	2.80	5.64	0.1076	-1.74
14	0.1095	0.3624	2.80	5.61	0.1076	-1.74
15	0.0548	0.2972	1.72	3.50	0.0542	-1.17
16	0.0548	0.2972	1.78	3.60	0.0561	+2.28
17	0.0548	0.2972	1.68	3.42	0.0529	-3.47
18	0.1347	0.2972	4.27	8.50	0.1345	-0.15
19	0.1347	0.2972	4.30	8.57	0.1355	+0.55
20	0.1347	0.2972	4.24	8.50	0.1336	-0.82
21	0.1347	0.2972	4.25	8.45	0.1339	-0.55

后曲线又转陡为平(即 CD 部分)。

根据第一转折点所消耗酸的体积按下式可算出  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的量:

$$W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N_{\text{酸}} V'_{\text{酸}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 1000, \quad (3)$$

其中:  $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ——测得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的量, 克;  $N_{\text{酸}}$ ——所用酸的浓度, 当量浓度;  $V'_{\text{酸}}$ ——第一转折点所消耗酸的体积, 毫升;  $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ —— $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分子量,  $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106$ 。

实验结果列于表 1。

从表 1 中可以看出, 在滴定中两个转折点表示两个反应终点, 第二转折点所消耗酸的体积等于第一转折点的两倍。滴定只要求测  $\text{CO}_2$  气体的相对值, 因此, 与温度、压力关系不大, 只要在每次滴定过程中保持不变即可。此法相对误差小于  $\pm 3\%$ 。

实验表明有可能利用此法来作  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合物的分析。为了进一步证实上述结论又作了  $\text{NaHCO}_3$  单独体系的分析, 如果溶液是纯  $\text{NaHCO}_3$  (不含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 则在滴定时应得到一条直线和一个转折点, 而此转折点应当是  $\text{NaHCO}_3$  的等当点。

**2.  $\text{NaHCO}_3$  的分析** 滴定曲线如图 3 所示, 用酸滴定  $\text{NaHCO}_3$  时只出现一条直线和一个转折点, 这与预期的结果相一致。根据在转折点所耗酸的体积可按下式算出  $\text{NaHCO}_3$  的量:

$$W_{\text{NaHCO}_3} = N_{\text{酸}} V_{\text{酸}} M_{\text{NaHCO}_3} / 1000, \quad (4)$$

其中:  $W_{\text{NaHCO}_3}$ —— $\text{NaHCO}_3$  的量, 克;  $V_{\text{酸}}$ ——在转折点所耗酸的体积, 毫升;  $M_{\text{NaHCO}_3}$ —— $\text{NaHCO}_3$  的分子量,  $M_{\text{NaHCO}_3} = 84$ 。

实验结果列于表 2。

实验表明, 在用酸滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的过程中,  $\text{CO}_2$  的产生是由于  $\text{NaHCO}_3$  与酸作用的结果。

从前面所得到的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  单独分析的数据中可以推测此法也应适用于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合分析。

**3.  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  混合物的分析** 预先配制含有已知量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的混合液进行分析。所得滴定曲线完全与图 2 相似。  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的量可以分别按下列公式算得:

$$\begin{aligned} W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= N_{\text{酸}} V'_{\text{酸}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 1000; \\ W_{\text{NaHCO}_3} &= N_{\text{酸}} (V''_{\text{酸}} - 2V'_{\text{酸}}) M_{\text{NaHCO}_3} / 1000. \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $V''_{\text{酸}}$ ——在第二转折点所耗酸的体积, 毫升。

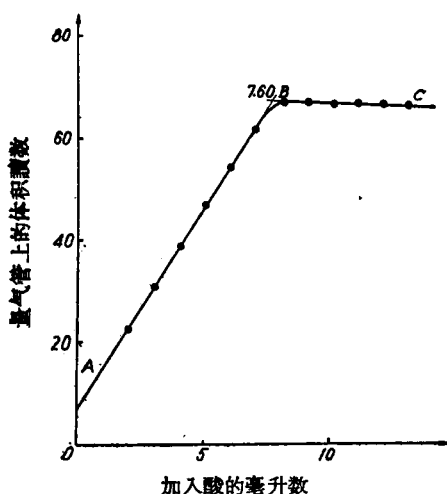


图 3  $\text{NaHCO}_3$  的滴定曲线

表 2  $\text{NaHCO}_3$  的分析数据 (滴定液: 0.3624N HCl)

编 号	所取 $\text{NaHCO}_3$ 量, 克	在转折点所耗酸的体积, 毫升	求得 $\text{NaHCO}_3$ 量, 克	相对误差, %
1	0.2320	7.60	0.2319	0
2	0.1794	5.90	0.1801	+0.39
3	0.1711	5.60	0.1709	+0.12
4	0.1514	4.97	0.1517	+0.20
5	0.1310	4.31	0.1315	+0.38

实验结果列于表 3。

上面所分析的是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  体系。下面再研究一下  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  体系。为

表 3  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  混合物分析的数据 (滴定液: 0.2972N HCl)

编 号	加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 量, 克	加入 $\text{NaHCO}_3$ 量, 克	所耗酸体积, 毫升		求得 $\text{Na}_2\text{CO}_3$		求得 $\text{NaHCO}_3$	
			第一 转折点	第二 转折点	重量, 克	相对误差, %	重量, 克	相对误差, %
1	0.1347	0.7482	4.47	38.30	0.1408	+4.53	0.7731	-2.02
2	0.1347	0.0806	4.26	11.70	0.1342	-0.37	0.0794	-1.75
3	0.1347	0.4280	4.30	25.60	0.1355	+0.60	0.4244	-0.84
4	0.1347	0.3146	4.30	21.90	0.1355	+0.60	0.3121	-0.80
5	0.1347	0.1608	4.29	14.74	0.1352	+0.37	0.1588	-1.24
6	0.1347	0.1595	4.26	14.90	0.1342	-0.37	0.1597	+0.13
7	0.1347	0.1258	4.33	—	0.1364	+1.27	—	—
8	0.1347	0.2238	4.27	—	0.1345	-0.15	—	—
9	0.1347	0.2306	4.26	—	0.1342	-0.37	—	—
10	0.1347	0.4386	4.20	—	0.1323	-1.39	—	—
11	0.1347	0.3317	4.35	—	0.1371	+1.78	—	—

表 4  $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+\text{-CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$  中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的分析数据 (滴定液: 0.2972N HCl)

编号	加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 量, 毫克当量	加入 $\text{NaHCO}_3$ 量, 毫克当量	所耗酸的体积, 毫升		求得的 $\text{CO}_3^{2-}$ , 毫克当量	求得的 $\text{HCO}_3^-$ , 毫克当量
			第一转折点	第二转折点		
1	3.088	0	3.70	10.35	2.200	0.879
2	3.088	0	3.73	10.38	2.217	0.869
3	3.088	0	3.70	10.37	2.200	0.883
4	3.088	0	3.66	10.35	2.176	0.901
5	7.176	0	7.45	20.72	4.429	1.730
6	7.176	0	7.45	20.70	4.429	1.724
7	3.088	2.488	3.66	18.45	2.176	3.308
8	3.088	1.663	3.67	15.78	2.182	2.508
9	3.088	1.471	3.60	15.20	2.140	2.378
10	3.088	4.579	3.70	25.28	2.200	5.359

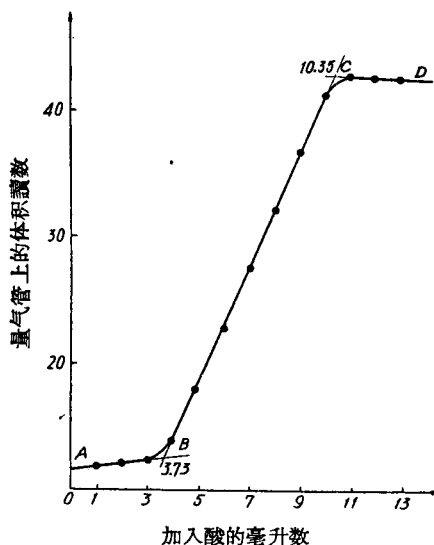


图 4  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3$  滴定曲线

了便于研究首先选择了  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  来进行分析。结果如图 4 和表 4 所示,在所用碳酸铵试剂中含有很多  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。这也为该试剂的化学分析结果所证实,量气法与化学分析的结果大致相同,这证明了此法也适用于  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  体系。

在上面实验所用含有  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的溶液中又特地加入一定量的  $\text{NaHCO}_3$ , 作为  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  混合物的样品进行分析。 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的量分别按下列公式算得:

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = 2N_{\text{酸}}V'_{\text{酸}}; \quad (6)$$

$$n_{\text{HCO}_3^-} = N_{\text{酸}}(V''_{\text{酸}} - 2V'_{\text{酸}}), \quad (7)$$

其中,  $n_{\text{CO}_3^{2-}}$  ——  $\text{CO}_3^{2-}$  的毫克当量数;  $n_{\text{HCO}_3^-}$  ——  $\text{HCO}_3^-$  的毫克当量数。

实验结果列于表 4。

实验表明此法也适用于  $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$  体系。

### 结 论

1. 建立了量气滴定法,此法可以作为  $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$  体系中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的分析方法。方法简单方便,也适用于有色溶液和有缓冲剂存在的溶液。
2. 分析方法的相对误差最大值不超过  $\pm 5\%$ , 可以满足一般工厂中控制分析的要求。

### 参 考 文 献

- [1] Б. В. 阿列克谢也夫斯基等,定量分析(中册),高等教育出版社 1954 年。
- [2] Г. Н. Евецкий, И. А. Дегтярев, *Зав. лаб.*, IX, 3, 364 (1940).
- [3] Г. Н. Евецкий, *Зав. лаб.*, IX, 11-12, 1212 (1941).

(编辑部收稿日期 1963 年 6 月 12 日)