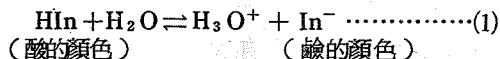


指示劑與酸鹼滴定

國立高雄師範學院 化學系 方金祥

一、指示劑(indicators)

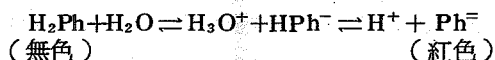
一般指示劑皆為一種有色的有機染料，通常指示劑本身是一種弱酸或弱鹼，且其結構較為複雜之有機化合物，如酚酞(phenolphthalein)是一種弱二質子酸，以 H_2Ph 表示之，甲基橙(methyl orange)是一種弱鹼，以 MOH 表示之。指示劑之顏色變化是由於它在不同之 pH 值下內部構造發生重排列，亦即指示劑之顏色係隨著溶液中氫離子 (H^+ 或 H_3O^+) 濃度而改變，而使其分子和離子各呈不同之顏色，且其顏色必須有顯著的差別，始可當作良好的指示劑。酸式指示劑 (HIn) 和鹼式指示劑 (In) 可依下式來解離。



或

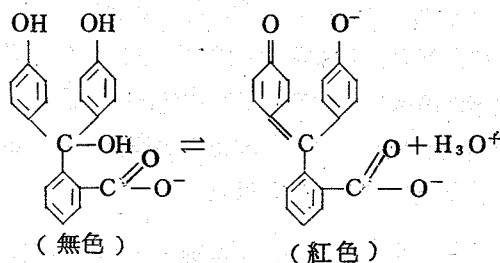
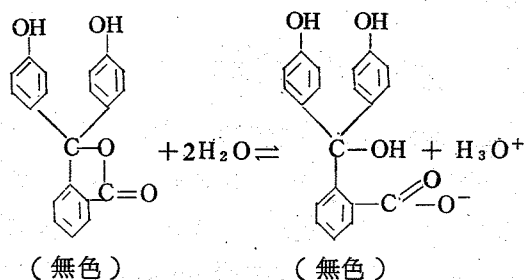


茲以酚酞和甲基橙為例來說明其解離與顏色之變化，酚酞為一種弱酸，可依上式方程式(1)解離，酚酞分子為無色，解離後產生酚酞離子 (Ph^-)

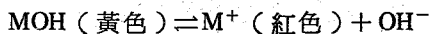


) 則為紅色，唯其在水中解離出來之 Ph^- 之濃度極低，故紅色較不明顯，此時若加入鹼如 NaOH

時，則 H_3O^+ 被 OH^- 所中和，依勒沙特列原理反應必向右進行，因此能產生更多之 Ph^- ，致使 Ph^- 之濃度大為提高，而呈現出紅色，此乃是由於酚酞解離後產生醌核之發色團 (quinoid, $=C=O$) 之故。



甲基橙之解離式為



由於甲基橙為鹼式指示劑在水中為黃色，但在酸性溶液中 OH^- 被 H^+ 中和，依勒沙特列原理，反應必向右進行，因此產生更多之甲基橙離子 (M^+)，由於原子重排列，生成偶氮基之發色團 (Azo group, $-N=N-$) 故 M^+ 呈紅色。如在鹼性

溶液中，則反應向左進行而以甲基橙分子存在，致使溶液呈黃色。

二、指示劑顏色變化之 pH 範圍

酸式指示劑以 HIn 表示，則其解離如同上式
 方程式(1)， $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$
 (酸式) (鹼式)

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots\dots\dots(3), K_1$$

為指示劑之解離常數 (dissociation constant of indicator)

如果在—溶液中加入—兩滴極少量之指示劑，則由於指示劑本身之解離很少，將不致影響到氫離子濃度。然而，溶液中之氫離子濃度之大小却可以決定 In^- 與 HIn 之比值。由方程式(3)整理得：

$$\frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots\dots\dots(4)$$

因此—溶液之顏色也就取決於 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 之高低或 pH 值之大小，如果 pH 低即 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 高，則 $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$ ，溶液中以 HIn 存在佔優勢而呈酸的顏色；反之如果 pH 高，則 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 小，因此 $[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$ ，溶液中以 In^- 存在佔優勢而呈鹼的顏色。然而一種指示劑可適用之 pH 範圍，亦有所限制，在酸或鹼溶液中，其顏色變化能為肉眼所分辨出來的條件為 HIn 與 In^- 二者之濃度須相差十倍以上，如酚酞，

當 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10$ ，則溶液呈酸的顏色（無色），即 $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10K_1$

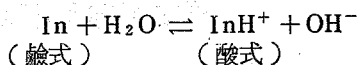
$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 1$ ，則溶液呈中間型之顏色（淡紅色），即 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_1$

$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$ ，則溶液呈鹼的顏色（紅

色），即 $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{1}{10} K_1$

因此若—溶液要呈酸的顏色，則 $\text{pH} = \text{p}K_1 - 1$ ；而呈鹼的顏色，則 $\text{pH} = \text{p}K_1 + 1$ ，其 pH 值之變化範圍為 $\text{pH} = \text{p}K_1 \pm 1$ ，亦即 pH 之變化範圍為 2 個 pH 單位 ($\Delta \text{pH} = 2$)。例如要測定 pH 值在 8 ± 1 的範圍時，則必須選擇 K_1 為 10^{-8} 之指示劑。

致於鹼式之指示劑也是如此，由方程式(2)



$$K_1 = \frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{[\text{In}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{InH}^+]} = \frac{K_w}{K_1} = K'$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K' \cdot \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]}$$

當 $\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \geq 10$ ，則呈酸式顏色，即 $\text{pH} = \text{p}K' - 1$

$\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \leq \frac{1}{10}$ ，則呈鹼式顏色，即 $\text{pH} = \text{p}K' + 1$

因此其顏色變化之 pH 範圍亦為 $\text{pH} = \text{p}K' \pm 1$ ， $\Delta \text{pH} = 2$ ，

一些常用之酸鹼指示劑如表一所列。

三、酸鹼滴定時指示劑之選擇

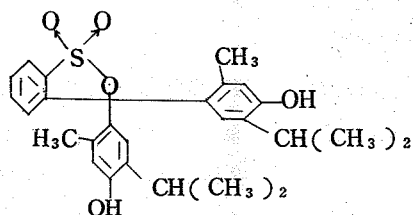
在酸鹼中和滴定中，指示劑之選擇很重要，唯選擇正確之指示劑必須先了解在滴定過程中氫離子的變化，亦即求出 pH 之變化，由 pH 對滴定體積作圖得—滴定曲線 (titration curve)，由此曲線之轉折點（當量點）之 pH 值來決定指示劑之類別，所選擇之指示劑以其變色之 pH 範圍剛好通過其滴定之當量點為宜。茲以四種酸鹼

表一、若干酸鹼指示劑之變色範圍、構造與配製

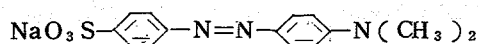
中 文 名	英 文 名	化學名稱 與 構 造	特性	酸式 顏色	變色 pH 範圍	鹼式 顏色	配 製 法
瑞 香 草 藍	thymol blue	I	酸式	紅色 黃色	1.2 ~ 2.8 8.0 ~ 9.6	黃色 藍色	0.1 克溶於 0.01N NaOH 21.5ml，以水稀釋至 250 ml。
甲 基 橙	methyl orange	II	鹼式	紅色	3.1 ~ 4.4	黃色	0.01 % 水溶液
溴 甲 酚 綠	bromcresol green	III	酸式	黃色	3.8 ~ 5.4	藍色	0.1 克溶於 14.3ml 之 0.01 N NaOH，加水稀釋至 250 ml。
甲 基 紅	methyl red	IV	鹼式	紅色	4.2 ~ 6.2	黃色	0.02 克溶於 60ml 乙醇，再 加水稀釋至 100ml
溴瑞香草藍	bromthymol blue	V	酸式	黃色	6.7 ~ 7.6	藍色	0.1 克溶於 0.01N NaOH 16ml 中，再加水稀釋至 250ml。
酚 酞	phenolphthalein	VI	酸式	無色	8.2 ~ 10.0	紅色	0.05 克溶於 50ml 乙醇， 再加水稀釋至 100ml

*瑞香草藍有兩次變色範圍

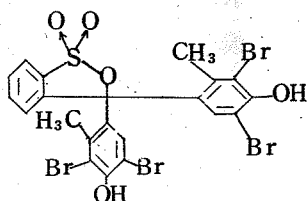
I. 瑞香草藍 (thymol blue)

 $C_{27}H_{30}O_5S$ (466.58)

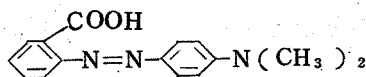
II. 甲基橙 (methyl orange)

 $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (327.34)

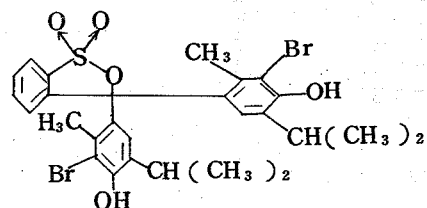
III. 溴甲酚綠 (bromcresol green)

 $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ (698.05)

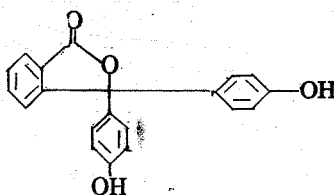
IV. 甲基紅 (methyl red)

 $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (269.29)

V. 溴瑞香草藍 (bromthymol blue)

 $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ (624.39)

VI. 酚酞 (phenolphthalein)

 $C_{20}H_{14}O_4$ (318.31)

中和滴定曲線來說明指示劑之選擇：

1. 強酸與強鹼之滴定

如將 20ml 0.5N HCl 稀釋至 100 ml，再以 0.5N NaOH 來滴定，由滴定過程中 pH 值之變化，可繪出滴定曲線如圖一(A)(A)曲線。若將 20 ml 0.5N NaOH 稀釋到 100ml，以 0.5N HCl 來滴定时，可繪出滴定曲線如圖一(B)(B)，圖中曲線與滴定液 20ml 直線相交處之 pH = 7，為其當量點，故其當量點亦是中和點。理論上，此一反應最適當之指示劑為變色範圍在 pH 7 上下的溴瑞香草藍 (BTB)，但實際上由於滴定曲線在 20ml 附近幾乎呈垂直，亦即是在當量點附近的氫離子變化範圍很大，所以變色範圍在 pH 3.5 ~ 10.5 之間的任何指示劑都可適用 (如酚酞、溴瑞香草藍、甲基橙及甲基紅等)。但是如果濃度變小時，滴定曲線便受到濃度的影響，由於酸鹼溶液越稀薄時，曲線在當量點附近之轉折就愈緩和，如圖一中之虛線即為 20ml 0.05N HCl 以 0.05N 之 NaOH 所滴定之結果，在此一情形下，變色範圍偏酸之指示劑如甲基橙就不能適用。

2. 弱酸與強鹼之滴定

例如將 20ml 0.5N CH₃COOH 稀釋至 100 ml，再以 0.5N NaOH 來滴定，其滴定曲線如圖二所示。於開始滴定时，因 CH₃COOH 是一種

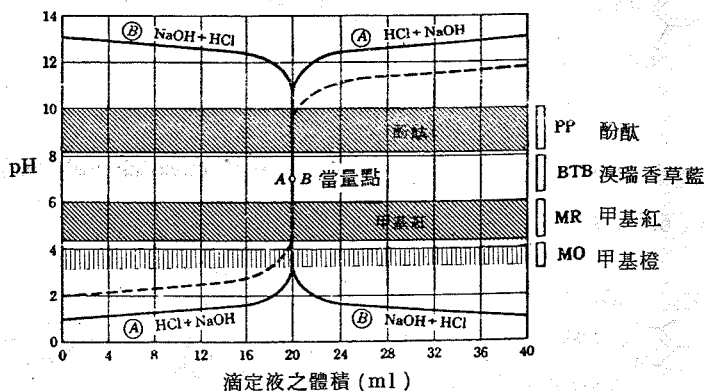
弱酸，解離少。當加入 NaOH 時生成 NaC₂H₃O₂ (醋酸鈉)，此時醋酸鈉和未被中和之醋酸形成緩衝系統，因此在達到當量點前 pH 之變化緩和。於當量點 (加入 20ml NaOH) 時，所有醋酸轉變為醋酸鈉，並於水中起水解作用而使溶液呈微鹼性，pH = 8.33，故其當量點並非中和點，因此宜選擇變色範圍在 pH 8 ~ 10 之酚酞指示劑。

3. 弱鹼與強酸之滴定

例如將 20ml 0.5N NH₄OH 稀釋至 100 ml，再以 0.5N HCl 來滴定，其滴定曲線如圖三所示，在開始滴定至當量點前，和弱酸與強鹼的滴定相似，其 pH 變化緩和，同時也有緩衝現象 (NH₄Cl 和 NH₄OH)。當達到當量點時形成 NH₄Cl，由於 NH₄Cl 發生水解而使溶液呈微酸性，pH 5.16，故此一滴定應選擇變色範圍在 pH 4 ~ 6 的甲基紅為指示劑。

4. 弱酸與弱鹼之滴定

如將 20ml 0.5N CH₃COOH 稀釋至 100ml，再以 0.5N NH₄OH 來滴定，其滴定曲線如圖四之(B)(B)所示；相反的，若以 CH₃COOH 來滴定 NH₄OH 時，其滴定曲線如圖四之(A)(A)所示，由圖中曲線可知，在達當量點附近時，溶液之 pH 之變化並不顯著，故指示劑皆無法很敏銳地指示其當量點之所在，就是溴瑞香草藍 (BTB) 亦不

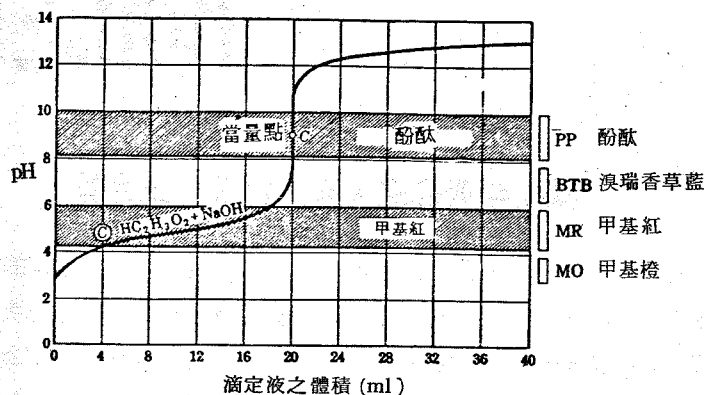


圖一 強酸與強鹼之滴定曲線

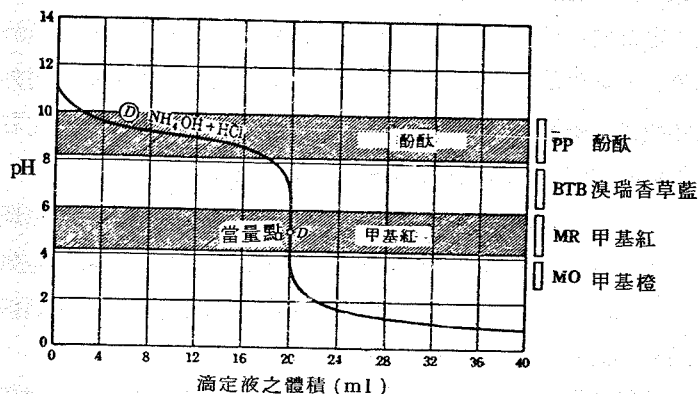
例外，故弱酸（或弱鹼）之滴定仍須以強鹼（或強酸）來滴定較為適合。

四、參考資料

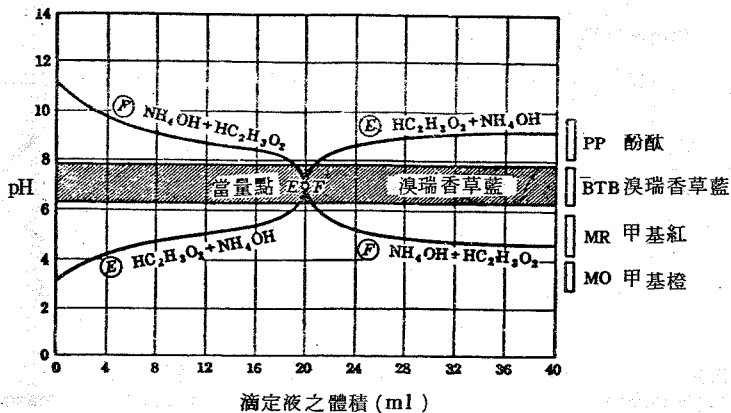
1. Skoog / west *Fundamentals of Analytical Chemistry*.
2. 楊思廉編 工業定量分析
3. Martha Windholz *The Merck Index*.



圖二 弱酸與強鹼之滴定曲線



圖三 弱鹼與強酸之滴定曲線



圖四 弱酸與弱鹼之滴定曲線