

第二章

沉淀滴定法

§ 6.1概述

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定方法。

用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列条件：

- (1)生成的沉淀的溶解度必须很小；
- (2)沉淀反应必须迅速、定量地进行；
- (3)有确定滴定的终点方法。

满足上述条件的反应不很多，目前用的较广的是生成难溶银盐的反应：



这种利用生成难溶银盐反应的测定方法称“**银量法**”
银量法可以测定： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ag^+ 、 CN^- 、 SCN^- 等。

重点介绍银量法

银量法 { 直接法： AgNO_3 标准溶液直接滴定被沉淀物质
间接法：★待测试液加入过量 AgNO_3
★ NH_4SCN 标准溶液滴定剩余 AgNO_3 溶液

§ 6.2 滴定曲线

以 $0.1000\text{mol L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液滴定 $20.00\text{mL } 0.1000\text{mol L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液为例，计算滴定过程中 Ag^+ 浓度的变化，并做出滴定曲线。 $(K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=3.2\times 10^{-10})$

1、化学计量点前：

如滴定百分数为99.9%，即化学计量点前0.1%

$$V(\text{AgNO}_3)=19.98\text{mL}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.02}{20.00 + 19.98} \times 0.1000 = 5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-5}} = 10^{-5.2} \text{mol/L}$$

$$\text{pAg}=5.2$$

2、化学计量点时：

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{3.2 \times 10^{-10}} = 10^{-4.7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pAg} = 4.7$$

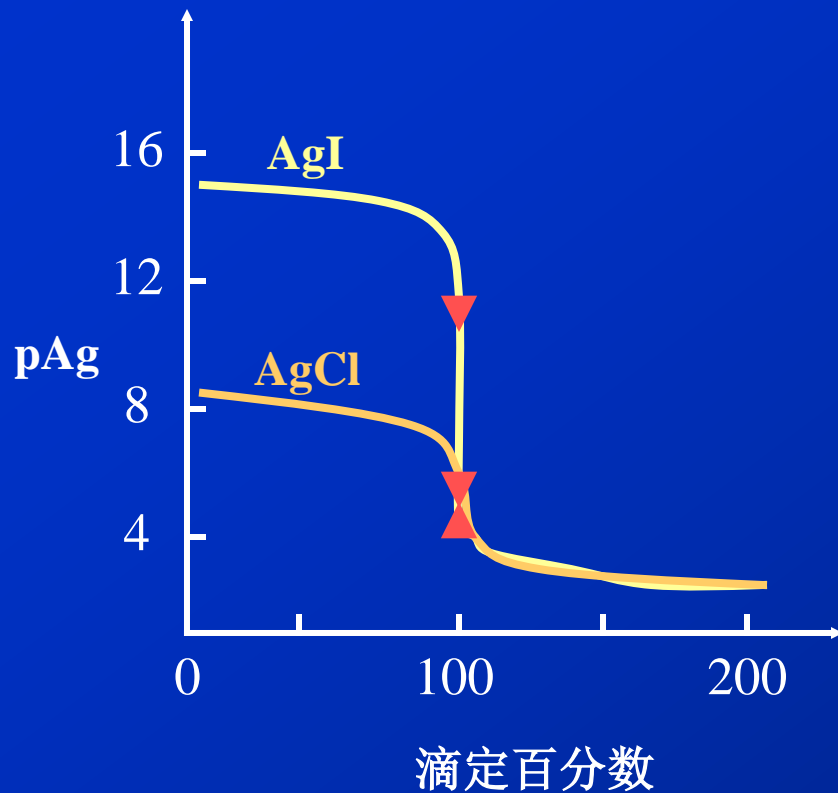
3、化学计量点后：

滴定百分数为100.1% 即加入 $V(\text{AgNO}_3) = 20.02 \text{ mL}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.02}{20.00 + 20.02} \times 0.1000 = 10^{-4.3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pAg} = 4.3$$

可以得到不同滴定百分数的pAg值，作出滴定曲线



滴定突跃

AgCl

5.2~4.3

AgI

11.5~4.3

影响滴定突跃的因素：

- (1)溶液的浓度越大，滴定的突跃越大；
- (2)沉淀的溶解度越小，滴定的突跃越大。

($K_{sp}(\text{AgCl})=3.2 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgI})=1.58 \times 10^{-16}$)

§ 6.3 银量法滴定终点的确定

沉淀滴定法终点的确定按指示剂作用原理的不同分三种：

- ★形成有色的沉淀；
- ★形成有色的络合物；
- ★指示剂被吸附引起沉淀颜色的改变。

一、莫尔法(Mohr)——用 K_2CrO_4 作指示剂

用 K_2CrO_4 作指示剂的银量法称“莫尔法”

在含有 Cl^- 的中性或弱碱性溶液中,以 K_2CrO_4 作指示剂,用 AgNO_3 标准溶液滴定,由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 ,则过量的 AgNO_3 溶液与 CrO_4^{2-} 生成 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀,即为滴定终点。



莫尔法中两个主要问题 $\left\{ \begin{array}{l} \text{指示剂的用量} \\ \text{溶液的酸度} \end{array} \right.$

1、指示剂的用量：

$$\text{sp时: } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

此时要求刚好析出 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ 以指示终点，则

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{5.0 \times 10^{-12}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

在实际工作中， $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 不能太高，因为浓度太大终点将过早出现且颜色过深，影响终点的判断。

实验证明， $[\text{K}_2\text{CrO}_4]$ 浓度以 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为宜。

K_2CrO_4 浓度降低后, 要使 Ag_2CrO_4 沉淀析出, 则需多加 AgNO_3 , 这样给滴定终点带来误差

设用 $0.1000\text{mol L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液滴定 $0.1000\text{mol L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液, 指示剂浓度为 $5.0\times 10^{-3}\text{mol L}^{-1}$, 当开始析出沉淀时

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]=K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$\text{终点时 } [\text{Ag}^+]_{\text{ep}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{5.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-3}}} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{此时溶液中Cl-浓度 } [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{3.2 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{溶液中的Ag}^+ \begin{cases} \text{真正过量的Ag}^+ \\ \text{AgCl沉淀-溶解平衡给出的} [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \end{cases}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{过}} = [\text{Ag}^+]_{\text{ep}} - [\text{Cl}^-] = 3.2 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-5} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

生成 Ag_2CrO_4 沉淀，至少需消耗 Ag^+ 浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{过}} = 2.2 \times 10^{-5} + 2.0 \times 10^{-5} = 4.2 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$$

$$E_t = \frac{\text{过量Ag}^+\text{的物质的量}}{\text{滴定过程中加入Ag}^+\text{的物质的量}} = \frac{4.2 \times 10^{-5} \times 2V}{0.1000 \times V} = +0.08\%$$

可见，指示剂浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ，准确度是高的。

同理：

若用 $0.01000 \text{mol L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定 $0.01000 \text{mol L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液，用同样浓度的指示剂，则 $E_t = +0.8\%$ ，会影响分析结果的准确度。需对指示剂作“空白校正”。

空白校正的方法：

在相同量的惰性沉淀(不含 Cl^- 的 CaCO_3)中，加入同量的 K_2CrO_4 指示剂，用同一 AgNO_3 滴定至终点，记下读数即为指示剂的空白值。

2、溶液的酸度

中性或弱碱性介质中，**最适宜的pH范围：6.5~10.5**

在酸性介质中：



溶液中 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 下降， Ag_2CrO_4 沉淀出现过迟。

可选择 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中和。

在强碱性介质中：会产生 Ag_2O 沉淀。

可选择稀 HNO_3 中和。

注意:

(1)当试液中有 NH_4^+ 存在时, 需在近中性条件下滴定
即 pH **6.5~7.2**

(2)莫尔法, 可用 AgNO_3 标准溶液直接滴定 Cl^- 、 Br^-
由于 AgI 、 AgSCN 沉淀具有很强的吸附作用, 使
终点变色不明显, 所以, 用 AgNO_3 滴定 I^- 、 SCN^-
误差较大。

(3)莫尔法的选择性较差

凡能与 Ag^+ 生成微溶性化合物的阴离子都干扰

如: PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等

凡能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的离子干扰滴定

如: Ba^{2+} 、 Pb^{2+}

有色离子 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 影响终点观察

在中性或弱碱性溶液中水解的离子干扰

如: Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 等

3、 $AgNO_3$ 标准溶液的配制:

(1)直接法: 用纯的 $AgNO_3$

(2)间接法:

$AgNO_3$ 见光易分解, 需配制成大约浓度的标准溶液, 保存在棕色瓶中, 待标定。

基准物: $NaCl$

二、佛尔哈德法(Volhard)——用 $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂

用铁铵矾作指示剂的银量法称“佛尔哈德法”

佛尔哈德法 { 直接滴定法
 间接滴定法

1、直接滴定法测定 Ag^+

在 HNO_3 介质中，以铁铵矾为指示剂，用 NH_4SCN (KSCN 、 NaSCN)标准溶液滴定 Ag^+ ，当 AgSCN 沉淀完全后，稍过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 生成红色络合物，即为终点。



溶液的酸度： $0.1 \sim 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 介质中， $\text{pH} \uparrow \text{Fe}^{3+}$ 水解

sp时 $[\text{SCN}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

可以观察到 FeSCN^{2+} 的明显红色的最低浓度为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{SCN}^-] \cdot K} = \frac{6 \times 10^{-6}}{1.4 \times 10^{-6} \times 200} = 0.02 \text{ mol/L}$$

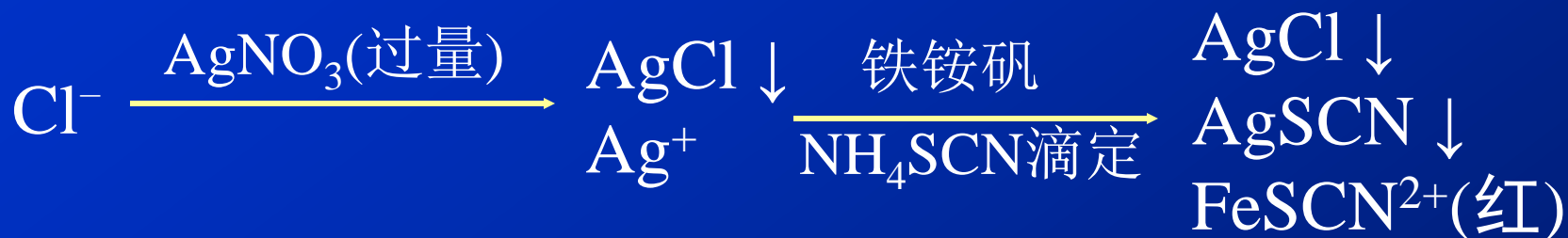
$[\text{Fe}^{3+}]$ 太高，影响溶液颜色的观察，通常 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{ mol L}^{-1}$
这时溶液误差很小，可忽略。

注意：

在滴定过程中，不断有 AgSCN 沉淀生成，由于它具有很强的吸附作用，有 Ag^+ 被吸附于其表面，使终点提前，因此，要充分摇动溶液，使被吸附的 Ag^+ 及时释放出来，减少误差。

2、返滴定法测定卤素离子

例 Cl^- 的测定



由于 AgCl 的溶解度比 AgSCN 大，故过量的 SCN^- 将与 AgCl 发生下列置换反应



沉淀的转化作用是慢慢进行的，所以溶液中出现红色以后，随着不断的摇动，红色又逐渐消失，得不到正确的结果，直至建立一定的平衡，引起较大的误差。

为避免上述误差，应采用下述措施：

- (1) 加入过量 AgNO_3 后，将溶液煮沸，使 AgCl 凝聚，减少 AgCl 对 Ag^+ 的吸附，过滤，滤去 AgCl 。用稀 HNO_3 洗涤沉淀，用 NH_4SCN 标准溶液滴定滤液中的过量 Ag^+ 。
- (2) 加入过量 AgNO_3 后，再加入有机试剂如硝基苯或1,2-二氯乙烷1~2mL，摇动，使 AgCl 沉淀表面覆盖一层有机试剂阻止 $\text{AgCl} \downarrow \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$ ，且近终点时不要剧烈摇动，使 $\text{AgCl} \downarrow$ 来不及转化。
- (3) 提高 Fe^{3+} 浓度以减小终点时 SCN^- 的浓度，从而减小上述误差，实验证明： $c(\text{Fe}^{3+})=0.2\text{mol/L}$ 时， $E_t < 0.1\%$

若用返滴定法测定 I^- 、 Br^- 时不存在上述问题，因为 $\text{AgI} \downarrow$ 、 $\text{AgBr} \downarrow$ 的溶解度小于 $\text{AgSCN} \downarrow$ ，无转化反应。

3、佛尔哈德法应注意：

- (1)在酸性溶液中进行，一般酸度大于 0.3mol/L
此时，许多弱酸根 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 等不干扰滴定。若pH增加， Fe^{3+} 水解。
- (2)测定 I^- 时，先加过量 AgNO_3 后，再加指示剂，
否则， $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
影响结果的准确度。
- (3)强氧化剂、氮的低价氧化物，以及铜盐、汞盐都能与 SCN^- 反应，干扰测定，必须预先除去。

此外，佛尔哈德法还可以测定一些重金属硫化物



4、标准溶液的配制

NH_4SCN 通常配制成大约浓度的标准溶液，然后采用Volhard直接滴定法用 AgNO_3 标定。

三、法扬司法(Fajans)——用吸附指示剂

用吸附指示剂指示终点的银量法称“法扬司法”。

吸附指示剂 { 酸性染料：离解出指示剂阴离子，如：荧光黄
碱性染料：离解出指示剂阳离子，如：甲基紫

例 用荧光黄(HFl)做为 AgNO_3 滴 Cl^- 的指示剂

HFl在溶液中离解出 Fl^- (黄绿色)

sp前：溶液中存在 $\text{AgCl}\downarrow$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Fl^-



颗粒表面带负电荷，

因此， Fl^- 不被吸附，溶液呈**黄绿色**。

sp后: AgNO_3 过量



颗粒表面带正电荷强烈吸引 F^-
溶液 黄绿色→粉红色, 指示终点

采用吸附指示剂应考虑以下几个因素:

- ★加入保护胶体(如糊精), 阻止沉淀凝聚, 使其保持胶体状态。
- ★溶液的酸度要合适;
由于吸附指示剂大多是有机弱酸, K_a 不同, 为使其以阴离子形式存在要控制好酸度。

例 荧光黄(HF^-) $\text{p}K_a \approx 7$

若 $\text{pH} < 7$ 荧光黄以 HF 形式存在, 不被沉淀吸附
因此 pH 7~10

✱溶液浓度不能太稀

例 用荧光黄(HFl)作指示剂,

AgNO_3 滴定 Cl^- , $[\text{Cl}^-] > 0.05 \text{ mol L}^{-1}$

AgNO_3 滴定 Br^- 、 I^- 、 SCN^- , 灵敏度稍高, 浓度低至 0.001 mol L^{-1} 时仍可准确滴定。

✱滴定过程中避免强光照射



影响终点颜色的观察。

⊕指示剂离子的吸附性能要适当

胶体微粒对指示剂离子的吸附能力应略小于对待测离子的吸附能力，否则指示剂将在sp前变色，但吸附能力也不能太小，终点变色不敏锐。

AgX对X和吸附指示剂的吸附能力次序：

$I^- > SCN^- > Br^- > \text{曙红} > Cl^- > \text{荧光黄}$

所以，滴定 Cl^- 时不能选曙红指示剂，而应选荧光黄。