



中山大學
SUN YAT-SEN UNIVERSITY

第8章 沉淀滴定法 和滴定分析小结

- 🌸 银量法的基本原理
- 🌸 莫尔（Mohr）法
- 🌸 佛尔哈德（Volhard）法
- 🌸 法扬司（Fajans）法

沉淀滴定：沉淀反应为基础的容量分析方法

🌸 沉淀滴定法的条件：

- 🌸 沉淀的溶解度必须很小
- 🌸 反应迅速、定量
- 🌸 有适当的指示终点的方法
- 🌸 沉淀的吸附现象不能影响终点的确定

目前应用较多的是以硝酸银为滴定剂，生成**难溶性银盐**的沉淀滴定法，称为**银量法**，常用于测定卤素离子、拟卤素阴离子等。

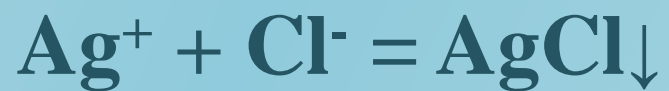
银量法(argentometric methods): $\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX} \downarrow$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad p\text{Ag} + p\text{X} = pK_{\text{sp}}$$

1. 滴定曲线

以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 滴定 20.00 mL 同浓度 NaCl 溶液为例



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\text{pAg} + \text{pCl} = \text{p}K_{\text{sp}}$$

滴定开始前： 溶液中 $[\text{Cl}^-]$ 决定于 NaCl 浓度, $[\text{Cl}^-] = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pCl} = 1.00$

滴定开始至化学计量点前： 溶液中 $[\text{Cl}^-]$ 决定于剩余的 NaCl 浓度

$$\text{-0.1\% } [\text{Cl}^-]_{(\text{剩})} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pCl} = 4.30 \quad \text{pAg} = \text{p}K_{\text{sp}} - \text{pCl} = 9.81 - 4.30 = 5.51$$

$$\text{化学计量点: } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \text{pCl} = \text{pAg} = 1/2 \text{p}K_{\text{sp}} = 4.89$$

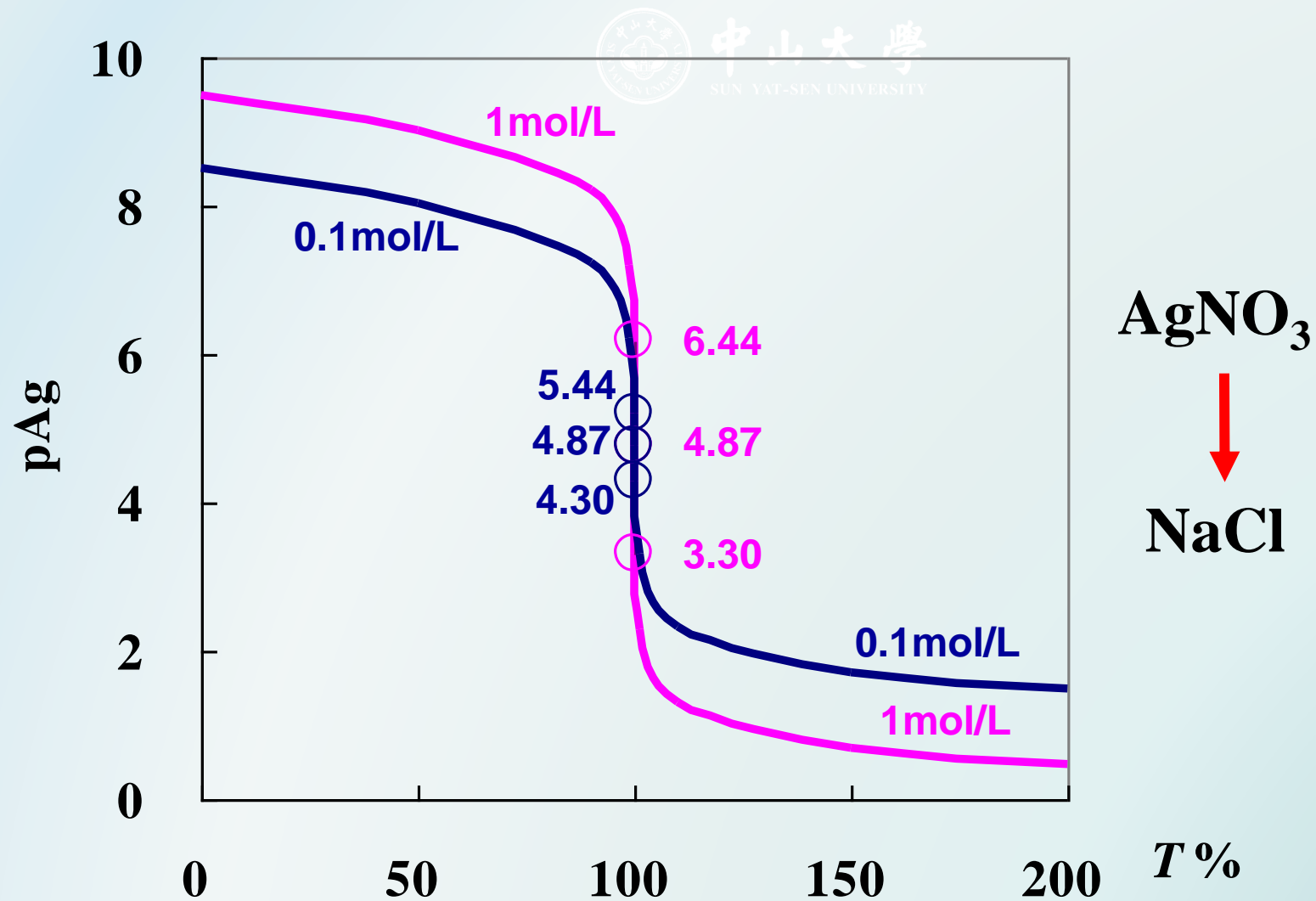
化学计量点后： 根据过量的 Ag^+ 计算

$$\text{+0.1\% } [\text{Ag}^+]_{(\text{过})} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pAg} = 4.30 \quad \text{pCl} = \text{p}K_{\text{sp}} - \text{pAg} = 9.81 - 4.30 = 5.51$$

以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 或 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr}$ 溶液时化学计量点前后pAg与pX的变化

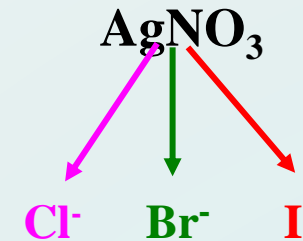
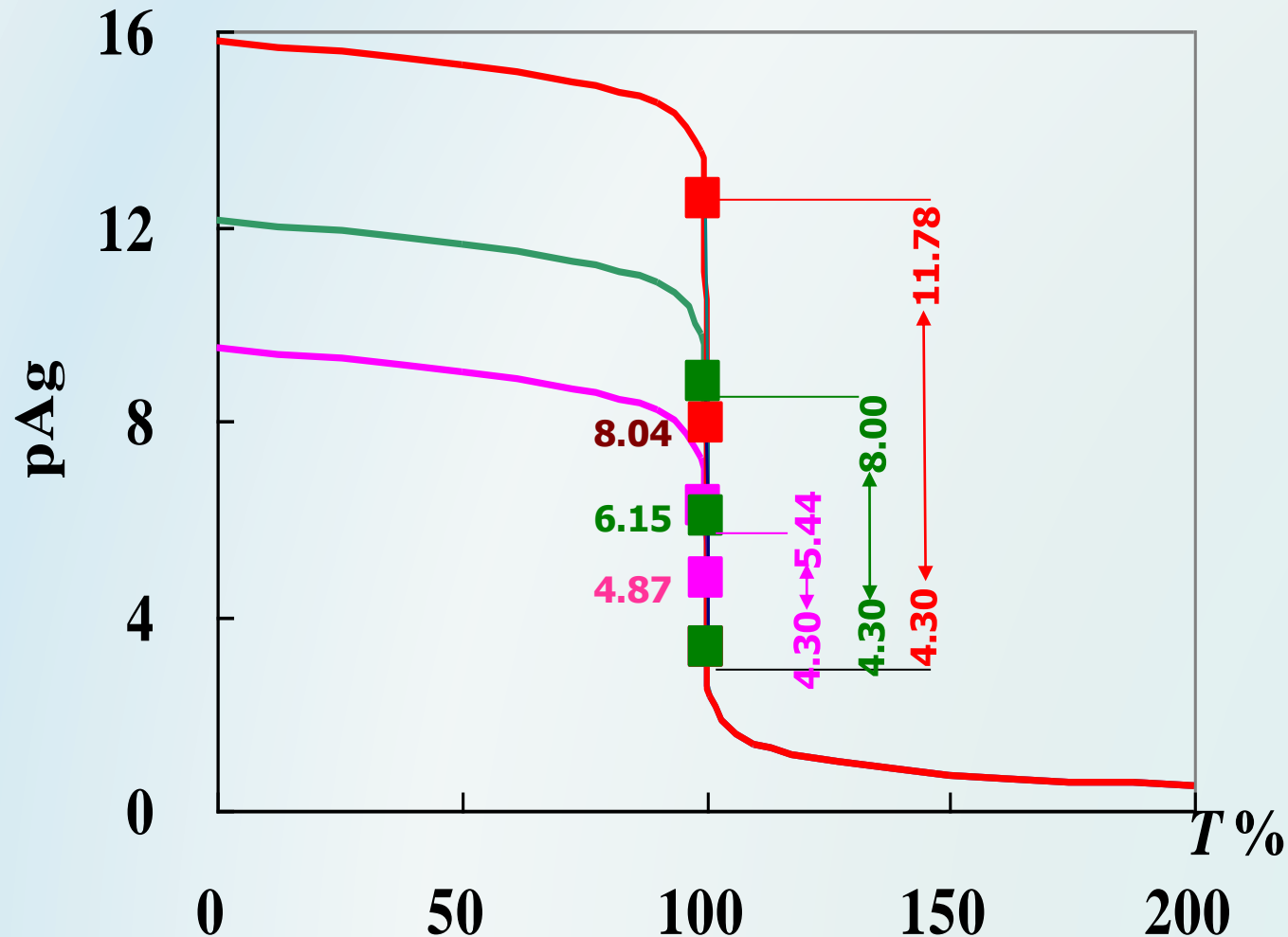
加入 0.1 mol/L AgNO_3 溶液量		滴定 Cl^- ($\text{p}K_{\text{sp}}=9.74$)		滴定 Br^- ($\text{p}K_{\text{sp}}=12.30$)	
ml	%	pCl	pAg	pBr	pAg
0.00	0	1.00		1.00	
18.00	90.0	2.28	7.46	2.28	10.02
19.60	98.0	3.00	6.74	3.00	9.30
19.80	99.0	3.30	6.44	3.30	9.00
19.96	99.8	4.00	5.74	4.00	8.30
19.98	99.9	4.30	5.44	4.30	8.00
20.00	100.0	4.87	4.87	6.15	6.15
20.02	100.1	5.44	4.30	8.00	4.30
20.04	100.2	5.74	4.00	8.30	4.00
20.20	101.0	6.44	3.30	9.00	3.30
20.40	102.0	6.74	3.00	9.30	3.00
22.00	110.0	7.42	2.32	10.00	2.30

滴定突越



浓度增大10倍，突跃增加2个pAg单位

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^- , Br^- , I^- 的滴定曲线



沉淀	$\text{p}K_{\text{sp}}$
AgCl	9.74
AgBr	12.30
AgI	16.08

K_{sp} 减小 10^n , 突跃
 增加 n 个 pAg 单位

待测物: X^- ($=Cl^-$ 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^-)

滴定剂: Ag^+ 标准溶液 ($AgNO_3$)

滴定反应: $Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX \downarrow$

指示剂

创立者名字命名

K_2CrO_4

➡ 莫尔法

铁铵矾($NH_4Fe(SO_4)_2$) ➡ 佛尔哈德法

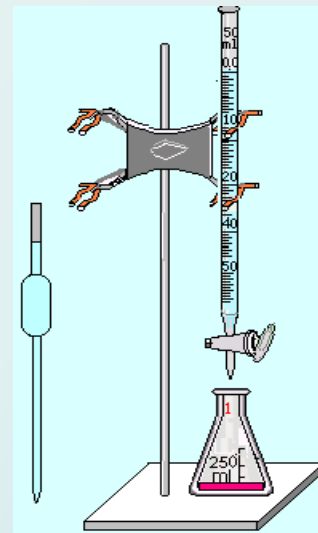
吸附指示剂

➡ 法扬司法

检测滴定终点
的方法不同

中山大學
沉淀滴定法

- ❁ 银量法的基本原理
- ❁ 莫尔 (Mohr) 法
- ❁ 佛尔哈德 (Volhard) 法
- ❁ 法扬司 (Fajans) 法



滴定反应: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$

滴定剂: AgNO_3 标准溶液

待测物: Br^- 、 Cl^-

指示剂: K_2CrO_4



指示原理: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-12}$

滴定条件: pH 6.5 ~ 10.0

指示剂用量

sp时刚好变色, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}(\text{AgCl})}^{1/2} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} / [\text{Ag}^+]^2 = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

实验确定: 浓度 $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

CrO_4^{2-} 用量过大, 终点提前, CrO_4^{2-} 自身颜色 (黄色) 干扰;

CrO_4^{2-} 用量偏小, 终点滞后。

例：用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ag}^+$ 滴定同浓度的KCl, 指示剂 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。计算由指示剂引入的终点误差。(生成可判断终点的 AgCrO_4 需消耗 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ag^+)

解：sp时, $[\text{Ag}^+]_{\text{sp}} = [\text{Cl}^-]_{\text{sp}} = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^{1/2} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

出现沉淀时： $[\text{Ag}^+] = \{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}]\}^{1/2} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

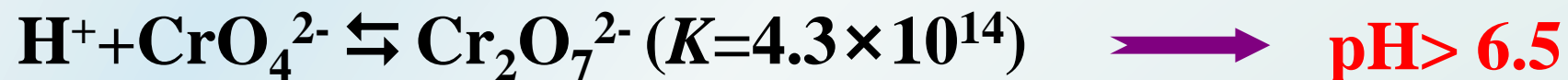
明显 Ag^+ 过量了, 此时 $[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} / [\text{Ag}^+] = 0.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{过量}} = [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] = 2.00 \times 10^{-5} - 0.9 \times 10^{-5} = 1.10 \times 10^{-5}$$

总多消耗的 Ag^+ ： $[\text{Ag}^+]_{\text{总}} = 1.10 \times 10^{-5} + 2.00 \times 10^{-5} = 3.10 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

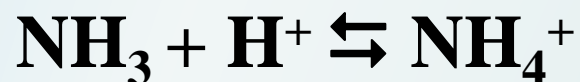
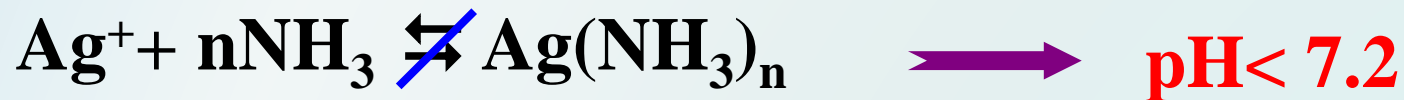
$$\text{终点误差：} \frac{\text{滴定剂过量的量}}{\text{被测物的量}} \times 100\% = \frac{3.10 \times 10^{-5} \times 2V}{0.1000 \times V} \times 100\% = 0.062\%$$

酸度: pH 6.5 ~ 10.0; 有NH₃存在: pH 6.5 ~ 7.2



酸性过强, 导致[CrO₄²⁻]降低, 终点滞后

碱性太强: Ag₂O 沉淀 $\longrightarrow \text{pH} < 10.0$



优点: 测Cl⁻、Br⁻ 直接、简单、准确

缺点: 干扰大, 生成沉淀Ag_mA_n、M_m(CrO₄)_n、M(OH)_n等

不可测I⁻、SCN⁻ (AgI和AgSCN 沉淀具有强烈吸附作用)



沉淀滴定法

- 银量法的基本原理
- 莫尔法
- 佛尔哈德法
- 法扬司法

滴定反应: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow$

滴定剂: NH_4SCN 标准溶液

待测物: Ag^+

指示剂: 铁铵矾 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$

指示原理: $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ ($K=138$)

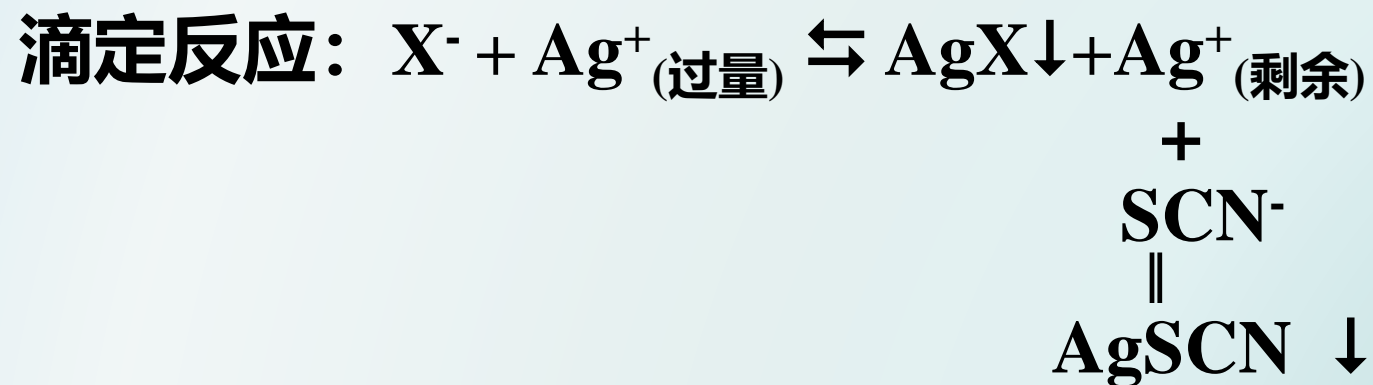
当 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 即显红色

滴定条件: 酸性($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$)---防止 Fe^{3+} 水解

Volhard 返滴定法

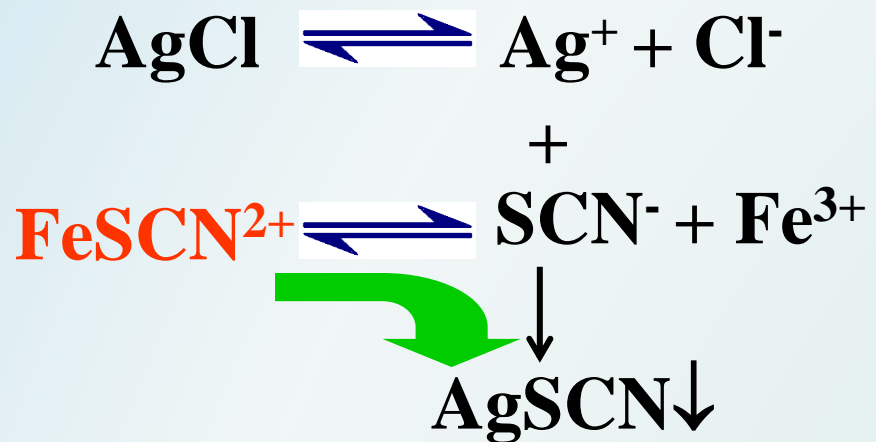
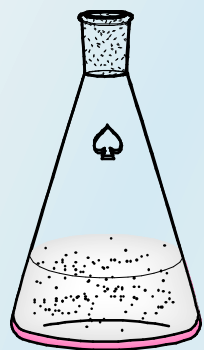
待测物: X^- (Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^-)

标准溶液: $AgNO_3$ 、 NH_4SCN



指示剂: 铁铵矾 $FeNH_4(SO_4)_2$

中山大学
滴定 Cl^- 时，到达终点，振荡，红色退去(沉淀转化)



Volhard返滴定法测 Cl^- 时应采取的措施

- 过滤除去 $\text{AgCl} \downarrow$ (煮沸, 凝聚, 滤, 洗)
- 加硝基苯(有毒), 包住 $\text{AgCl} \downarrow$
- 增加指示剂浓度, $c\text{Fe}^{3+} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以减小 $[\text{SCN}^-]_{\text{ep}}$

改进的Volhard法

优点：返滴法可测I⁻、SCN⁻，
选择性好，干扰小，
弱酸盐不干扰滴定，如PO₄³⁻，AsO₄³⁻，CO₃²⁻，S²⁻



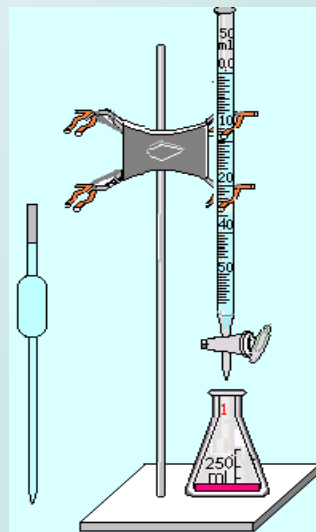
强酸性溶液(0.3 mol·L⁻¹ HNO₃)中，弱酸盐不沉淀Ag⁺

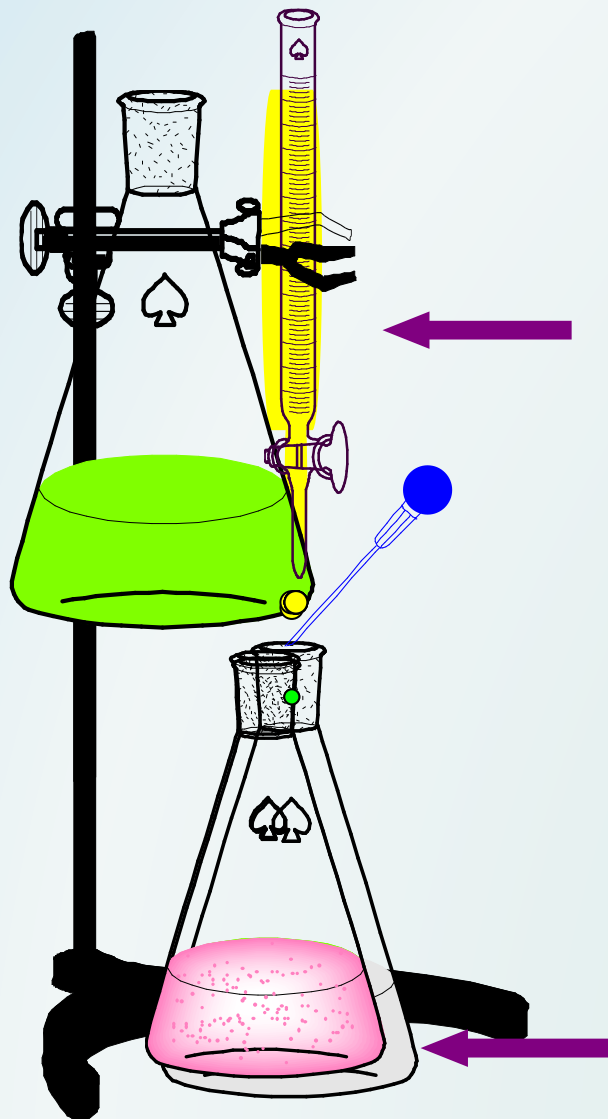


中山大學
SUN YAT-SEN UNIVERSITY

沉淀滴定法

- 银量法的基本原理
- 莫尔法
- 佛尔哈德法
- 法扬司法



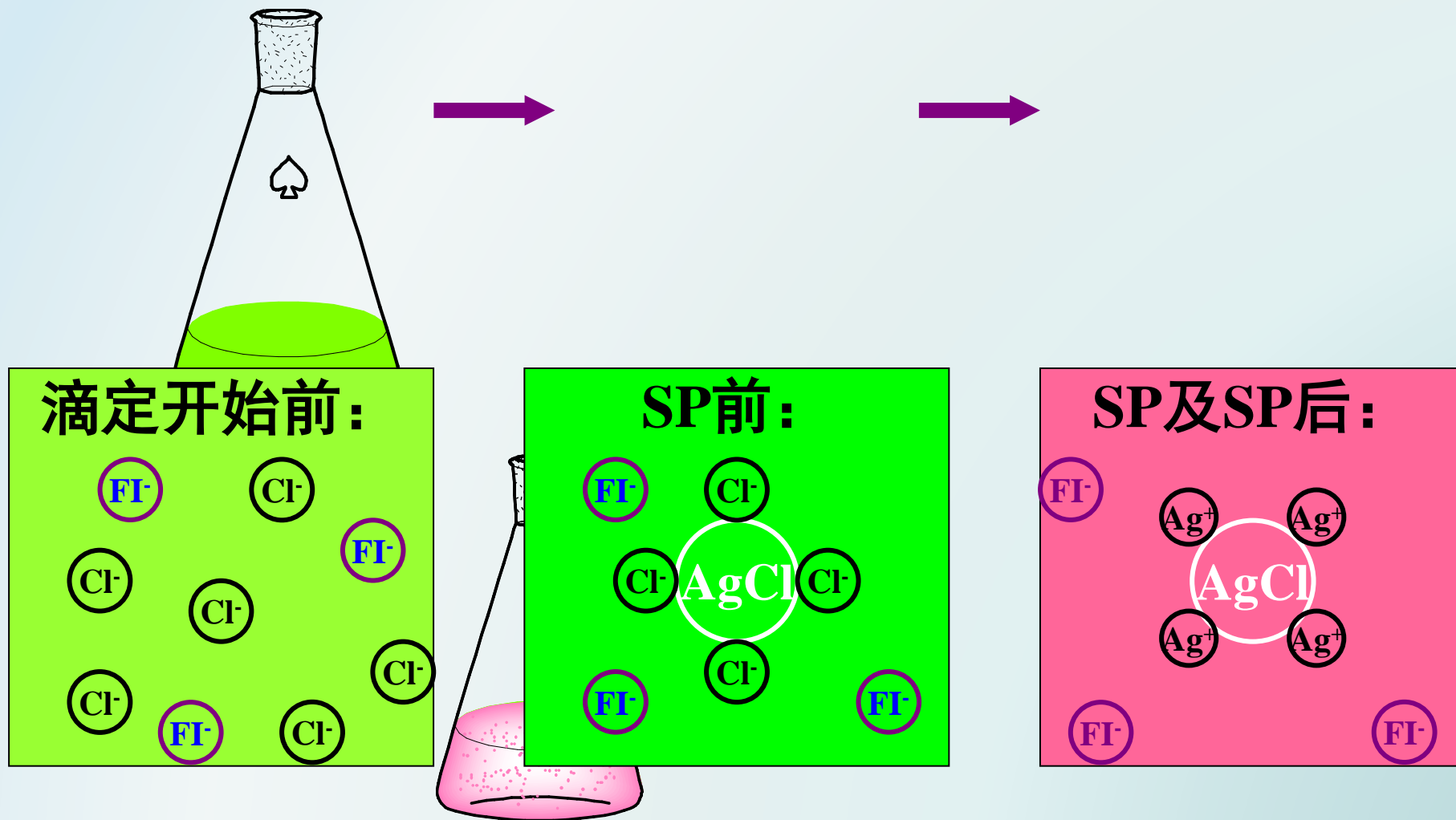


AgNO₃标准溶液

指示剂：荧光黄 (FI⁻) ?

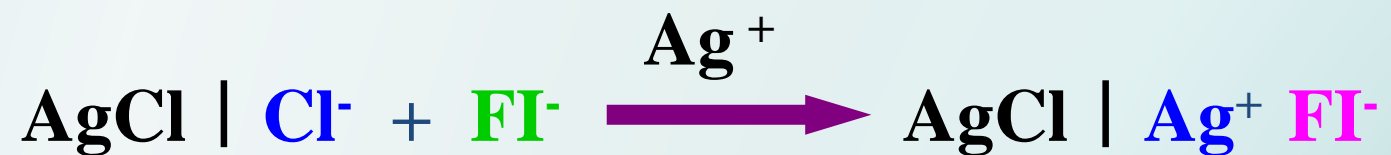
$$C_{Cl^-} = C_{Ag^+} V_{Ag^+} / V_{Cl^-}$$

含Cl⁻待测溶液



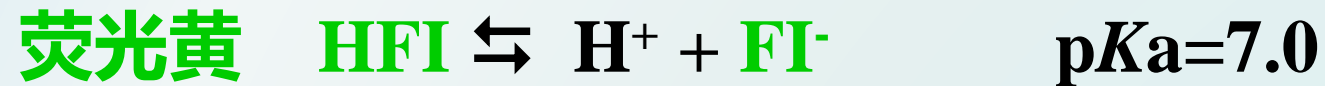
吸附指示剂的变色原理：

化学计量点后，沉淀表面荷电状态发生变化，指示剂在沉淀表面**静电吸附**导致其**结构变化**，进而导致**颜色变化**，指示滴定终点。



吸附指示剂对滴定条件的要求:

指示剂要带与待测离子相同电荷 \longrightarrow 控制溶液pH



静电作用强度要满足指示剂的吸附

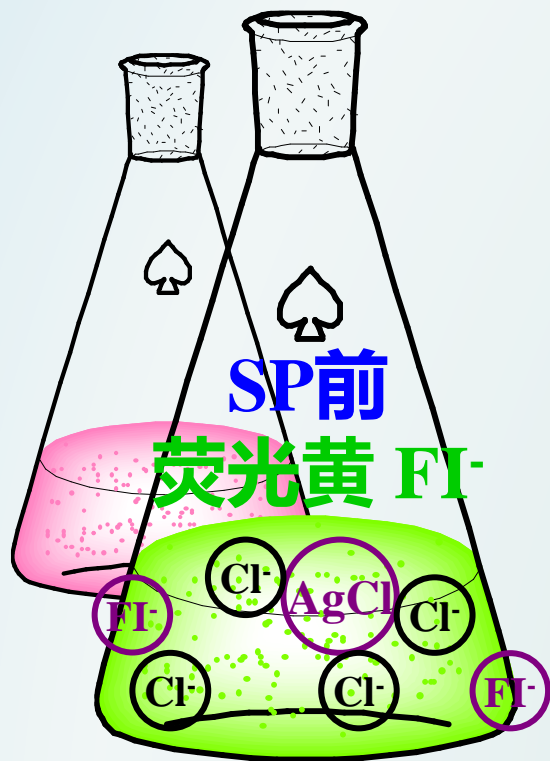
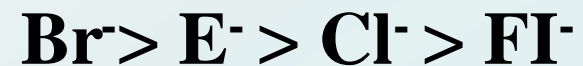
$\text{pH} > \text{pK}_a (7.0)$ 以 FI^- 为主

充分吸附，沉淀表面积大

指示剂的吸附能力弱于待测离子

吸附指示剂对滴定条件的要求:

指示剂的吸附能力弱于待测离子



吸附指示剂的滴定条件的要求:

指示剂要带与待测离子相反电荷 → 控制溶液pH

静电作用强度要满足指示剂的吸附 → 离子强度

充分吸附，沉淀表面积大 → 加入糊精

指示剂的吸附能力弱于待测离子 → 指示剂选择

滴定剂 Ag^+ 对滴定条件的要求:

不能生成 $\text{Ag}(\text{OH})$ 的沉淀 \longrightarrow **$\text{pH} < 10.0$**

沉淀 AgCl 对滴定条件的要求:

卤化银沉淀光照下易变为灰黑色 \longrightarrow **避免强光照射**

法扬司法的滴定条件:

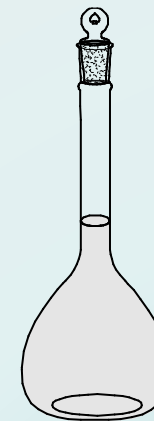
- ◆ 控制溶液pH在 $pK_a \sim 10.0$ 之间
- ◆ 浓度在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 控制离子强度
- ◆ 加入糊精作保护剂, 防止沉淀凝聚
- ◆ 选择适当吸附能力的指示剂
 $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$
- ◆ 避免强光照射

常用的吸附指示剂

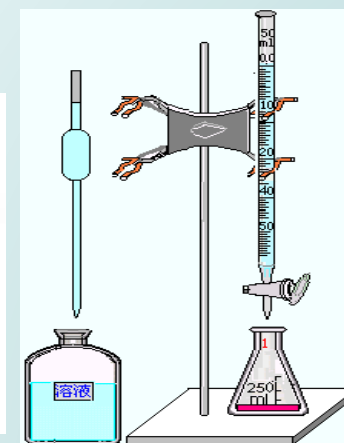
指示剂	pK_a	测定对象	滴定剂	颜色变化	滴定条件 (pH)
荧光黄	7.0	Cl^- , Br^- , I^- ,	Ag^+	黄绿 - 粉红	7.0 ~ 10.0
二氯 荧光黄	4.0	Cl^- , Br^- , I^-	Ag^+	黄绿 - 粉红	4.0 ~ 10.0
曙红	2.0	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	粉红 - 红紫	2.0 ~ 10.0
甲基紫		Ag^+	Cl^-	红 - 紫	酸性

标准溶液的配制与标定

NaCl: 基准纯或优级纯
直接配制



AgNO₃:
粗配后用NaCl标液标定
棕色瓶中保存





三种银量法对比

指示剂	K_2CrO_4	$\text{Fe NH}_4 (\text{SO}_4)_2$	吸附指示剂
滴定剂	Ag^+	SCN^-	Cl^- 或 Ag^+
滴定反应	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	$\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgSCN}$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$
指示原理	沉淀反应 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	配位反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$	物理吸附导致指示剂结构变化
pH条件	$\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$	$0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3	与指示剂 pK_a 有关, 使其以离子形态存在
测定对象	Cl^- , Br^- , CN^- , Ag^+	Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- 等	Cl^- , Br^- , SCN^- , Ag^+ 等



本章习题 (P284-286)

思考题：1, 3



习题：9,10

四种滴定分析方法的异同？



thanks

