

# Chapter 9

## Precipitation Titration

## 第一节 概述

沉淀反应条件： { 完全  
                          { 定量  
                          { 终点易定



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

## 第二节 确定终点的方法

### 一、莫尔法

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

滴定剂： $\text{AgNO}_3$  标准溶液

待测物： $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$

指示剂： $\text{K}_2\text{CrO}_4$

指示原理： $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow K_{\text{sp}} = 1.10 \times 10^{-12}$

滴定条件：pH 6.5~10.0

滴定条件:

1) 指示剂用量

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

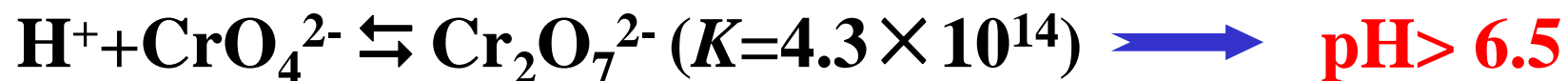
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} / [\text{Ag}^+]^2 = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

$\text{CrO}_4^{2-}$  太大, 终点提前,  $\text{CrO}_4^{2-}$  黄色干扰

$\text{CrO}_4^{2-}$  太小, 终点滞后

2) 酸度: pH 6.5 ~ 10.0; 有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>存在时: pH 6.5 ~7.2



酸性过强, 导致[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]降低, 终点滞后

碱性太强: Ag<sub>2</sub>O 沉淀  $\longrightarrow$  pH < 10.0

Ag<sup>+</sup> + nNH<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>  $\longrightarrow$  pH < 7.2

3) 剧烈摇动使待测离子解吸附

4) 预先分离干扰离子

优点：测 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  直接、简单、准确

缺点：

干扰大

生成沉淀 $\text{Ag}_m\text{A}_n$ 、 $\text{M}_m(\text{CrO}_4)_n$ 、 $\text{M}(\text{OH})_n$ 等

不可测 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$

$\text{AgI}$ 和 $\text{AgSCN}$  沉淀具有强烈吸附作用

## 二、佛尔哈德法

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

**滴定剂：**  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液

**待测物：**  $\text{Ag}^+$

**指示剂：** 铁铵矾  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

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

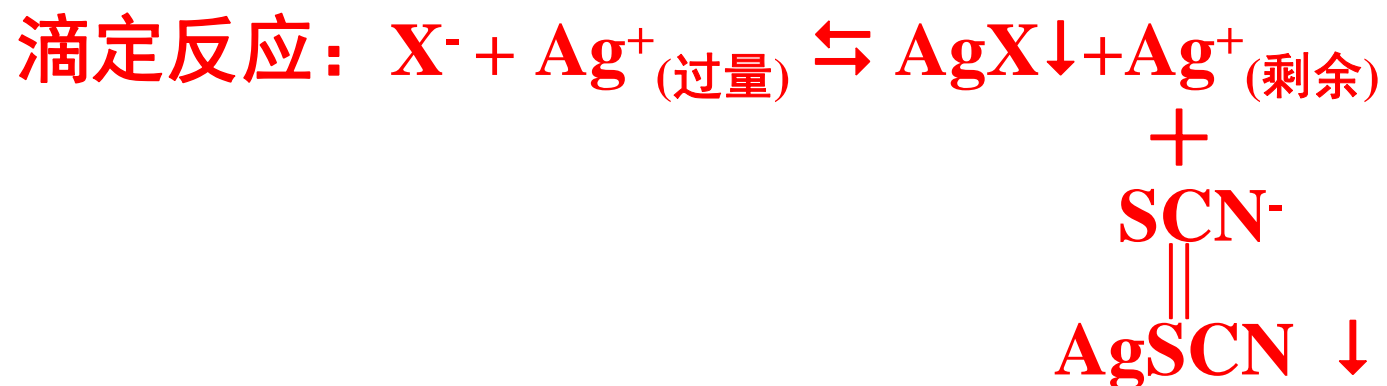
当  $[\text{FeSCN}^{2+}] = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  即显红色

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

# Volhard返滴定法

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

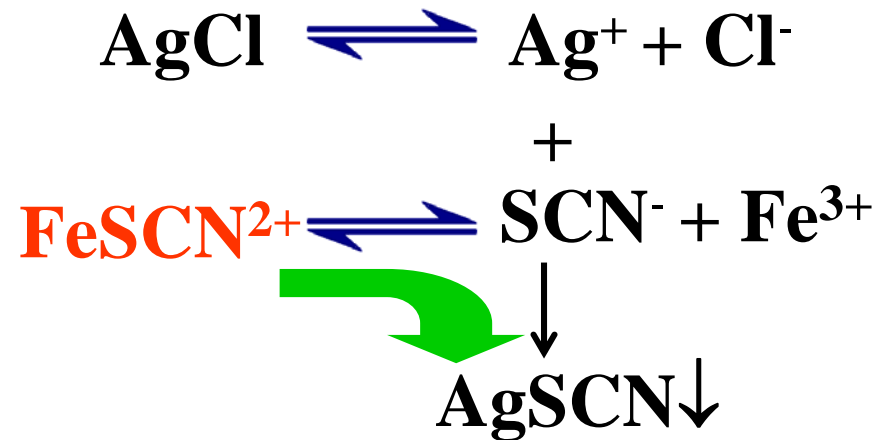
标准溶液： $AgNO_3$ 、 $NH_4SCN$



指示剂：铁铵矾  $FeNH_4(SO_4)_2$



滴定Cl<sup>-</sup>时，到达终点，如果振荡，红色会褪去



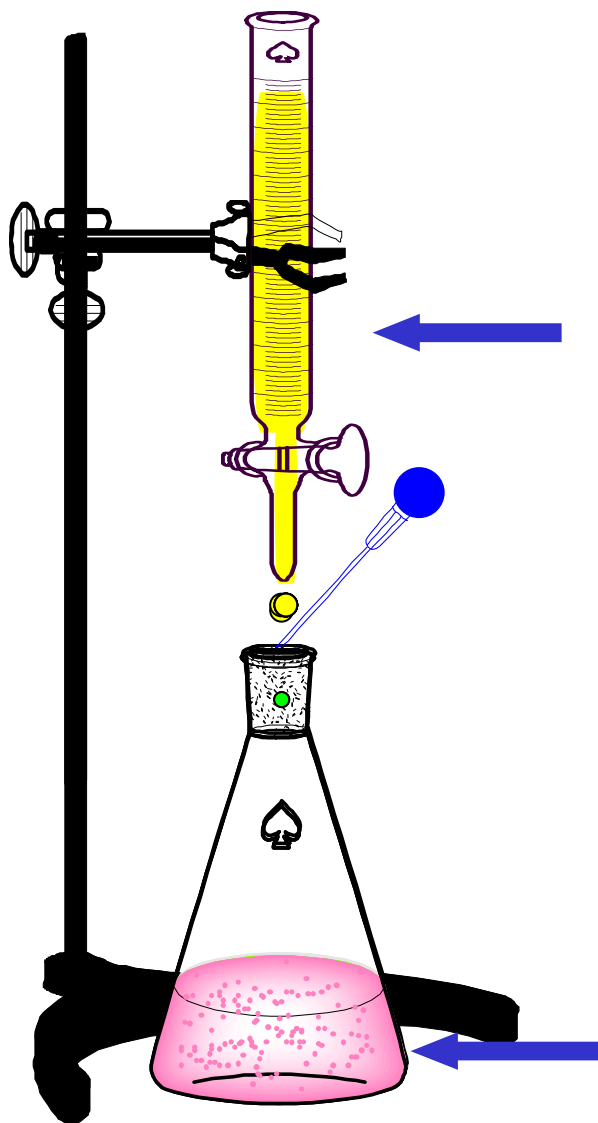
- 过滤除去AgCl ↓(煮沸,凝聚,滤,洗)
- 加硝基苯(有毒), 包住AgCl ↓
- 增加指示剂浓度,  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0.2 \text{ mol/L}$ 以减小 $[\text{SCN}^-]_{\text{ep}}$

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 $PO_4^{3-}$ 、 $AsO_4^{3-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$



强酸性溶液( $0.3\text{mol/L HNO}_3$ )中,弱酸盐不沉淀 $Ag^+$

### 三、法扬司法



$\text{AgNO}_3$ 标准溶液

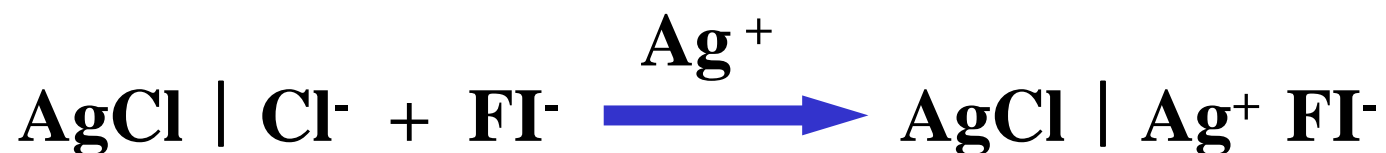
指示剂：荧光黄 ( $\text{FlIn}^-$ )

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} V_{\text{Ag}^+} / V_{\text{Cl}^-}$$

含 $\text{Cl}^-$ 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。



## 滴定条件:

指示剂要带与待测离子相同电荷  $\longrightarrow$  控制溶液pH  
荧光黄  $\text{HFI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{FI}^-$   $\text{p}K_{\text{a}}=7.0$

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

充分吸附, 沉淀表面积大  $\longrightarrow$  加入糊精

指示剂的吸附能力弱于待测离子  $\longrightarrow$  指示剂选择

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

### 第三节 沉淀滴定法应用示例（自学）