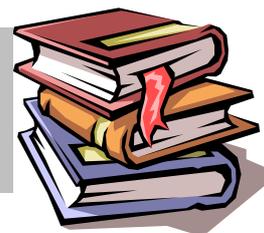


## 第9章 沉淀-溶解平衡和沉淀 滴定



# Chapter 9 Precipitation – Dissolution Equilibrium and Precipitation Titration

## 教学要求

1. 了解沉淀的溶解度和溶度积常数;
2. 掌握微溶化合物溶解度的计算;
3. 熟悉影响条件溶度积和沉淀溶解度的因素;
4. 熟悉几种重要的银量法的原理、特点和应用。

## 课时分配 (8 学时)

1. 沉淀溶解平衡 (4 学时)  
溶解度, 溶度积, 溶度积常数, 分步沉淀, 同离子效应, 盐效应, 多重平衡原理
2. 沉淀滴定法 (4 学时)  
沉淀滴定法, 共沉淀, 后沉淀, 银两法, 莫尔法, 佛尔哈德法, 法扬司法

## 9.1 沉淀-溶解平衡

### 9.1.1 溶度积常数和溶解度

物质只有溶解度大小之分, 而没有溶与不溶之分。通常所说的“不溶物”确切地应当叫作“难溶物”。等物质的量的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  “完全”反应生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀, 并不意味着与沉淀接触的溶液中不再含有  $\text{Ba}^{2+}$  离子和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 溶液中构成沉淀的两种离子(构晶离子)与它们形成的固相处于动态平衡:



其平衡常数为

$$K^{\ominus} = \frac{\{c(\text{Ba}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{SO}_4^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{BaSO}_4)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

按规定将纯固体的浓度取 1, 则

$$K^{\ominus} = \{c(\text{Ba}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{SO}_4^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} = K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

$K_{sp}^{\ominus}$  叫溶度积常数(solubility product constant)。对通式为



的平衡而言，溶度积常数

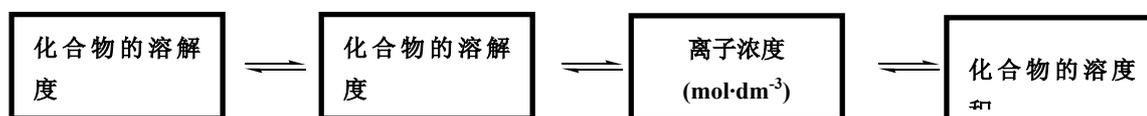
$$K_{sp}^{\ominus} = \{c(M)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^m \{c(B)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^n \quad (9.2)$$

式中省略了 M 和 B 的离子电荷。

构晶离子离开固体表面进入溶液的过程叫溶解(dissolution)，与之相反的过程叫沉淀(precipitation)；式(9.1)中表示的平衡叫沉淀-溶解平衡，沉淀-溶解平衡属多相平衡。与其他平衡常数一样， $K_{sp}^{\ominus}$  只是温度的函数，与溶液中离子的浓度无关。

物质的溶解度(solubility)是指一定温度下的饱和溶液中溶解的该物质的量。溶解度常表示为单位体积饱和溶液中物质的质量(如  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  等)，也可表示为单位体积饱和溶液中的“物质的量”(如  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  等)。

溶解度和溶度积之间的换算程序如下：



**【例题 9.1】** 298K 时铬酸银  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积常数为  $2.0 \times 10^{-12}$ ，求该温度下的溶解度。

**解答：** 设饱和溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的浓度  $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $\text{Ag}^+$  离子的浓度则为  $2x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。代入溶度积常数表达式得：

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^2 \{c(\text{CrO}_4^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

$$x/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \{K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4\}^{1/2} = 7.9 \times 10^{-5}$$

溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的浓度为  $7.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，也是  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  以  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  为单位的溶解度。以  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  为单位的溶解度为：

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times 332 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2.6 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

对溶度积常数概念的理解：

1. 溶解度概念用来表示各类物质(包括电解质和非电解质、易溶电解质和难溶电解质)的溶解性能，而溶度积常数只用来表示难溶电解质的溶解性能。例如，您可以表示出  $\text{NaCl}$  在水中的溶解度，但却不能将饱和  $\text{NaCl}$  水溶液中两种离子浓度的乘积叫溶度积。

2.  $K_{sp}^{\ominus}$  值不受外加的共同离子浓度的影响，而溶解度则不同。例如，在  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液中加入  $\text{BaCl}_2$ ，尽管外加了  $\text{Ba}^{2+}$  离子，达到新的平衡后  $K_{sp}^{\ominus}$  值仍然不变，但  $\text{BaSO}_4$  的溶解度却减小了(见下面关于同离子效应的讨论)。

3. 用溶度积常数比较难溶电解质的溶解性能时，只能在相同类型化合物(例如同为 AB 型如  $\text{BaSO}_4$ ，或同为  $\text{A}_2\text{B}$  型如  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  等)之间进行。

## 9.1.2 离子积：沉淀形成与沉淀溶解的判据

有必要区分溶度积和离子积这样两个不同的概念。离子积(ion product)是难溶电解质溶液中离子浓度的乘积，而溶度积仅指平衡状态下离子浓度的乘积。我们用与反应商同样的符号表示离子积，通式(9.1)那个反应的离子积为：

$$Q = \{c(\text{M})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^m \{c(\text{B})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^n$$

离子积等于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的状态即饱和状态, 饱和状态下固体溶解的速率等于溶液中离子沉淀的速率。离子积大于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的状态相应于过饱和状态, 过饱和状态下沉淀过程为主导过程, 随着系统析出更多的固相, 离子积逐渐趋近并最终等于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 。离子积小于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的状态相应于未饱和状态, 未饱和状态下, 只要系统中有固相存在, 固体溶解过程就会是主导过程, 这一过程或者导致固相减少使离子积等于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ , 或者导致固相完全消失。利用溶度积与离子积之间的关系, 我们可以归纳出沉淀形成与沉淀溶解的判据:

$Q = K_{\text{sp}}^{\ominus}$	饱和状态	固体溶解的速率等于溶液中离子沉淀的速率
$Q > K_{\text{sp}}^{\ominus}$	过饱和状态	沉淀过程的主导过程
$Q < K_{\text{sp}}^{\ominus}$	未饱和状态	溶解过程为主导过程

溶度积和离子积还可用来判断生成沉淀的先后顺序和一种沉淀转化为另一种沉淀的可能性。加入同一种沉淀剂使溶液中不同离子先后沉淀的过程叫分步沉淀。

**【例题 9.2】** 于含有  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{I}^-$  离子(浓度均为  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )的溶液中滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液, 试判断  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  的沉淀顺序。已知  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI}) = 9.3 \times 10^{-17}$ 。

**解答:** 由各自的  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  值计算  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  开始沉淀所需要的  $\text{Ag}^+$  离子浓度:

$$\text{对 AgCl 而言: } c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \geq \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8}$$

$$\text{对 AgI 而言: } c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \geq \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{9.3 \times 10^{-17}}{0.010} = 9.3 \times 10^{-15}$$

沉淀  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{I}^-$  离子所需的  $c(\text{Ag}^+)$  分别为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  和  $9.3 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{AgI}$  先沉淀。

**【例题 9.3】** 接上题, 随着继续滴加  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgI}$  沉淀到何种程度,  $\text{AgCl}$  才开始沉淀?

**解答:** 溶度积是个常数, 在  $\text{AgI}$  沉淀的过程中,  $c(\text{Ag}^+)$  随着  $c(\text{I}^-)$  的减小而逐渐增大, 最后总会达到  $\text{AgCl}$  开始沉淀所需的数值, 然后  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  一起沉淀。在这种情况下,  $c(\text{I}^-)$ 、 $c(\text{Cl}^-)$  和  $c(\text{Ag}^+)$  同时满足  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  的溶度积常数表达式:

$$\{c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{Cl}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\{c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{I}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} = 9.3 \times 10^{-17}$$

由于两个过程存在于同一溶液中, 上两式中的  $c(\text{Ag}^+)$  应当相等, 所以

$$\frac{c(\text{Cl}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{I}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.3 \times 10^{-17}} = 1.9 \times 10^6$$

将  $c(\text{Cl}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.010$  代入上式, 即可求得  $\text{AgCl}$  开始沉淀时的  $c(\text{I}^-)$ :

$$c(\text{I}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.010 / 1.9 \times 10^6 = 5.3 \times 10^{-9}$$

这就是说,  $\text{AgCl}$  开始沉淀时,  $\text{I}^-$  已沉淀完全。

### 9.1.3 沉淀-溶解平衡的移动

#### 1. 外加共同离子对溶解度的影响 在难溶电解质饱和溶液中加入含有共同离子(即

一种构晶离子)的强电解质时,导致难溶电解质溶解度降低的现象叫同离子效应(common ion effect)。

**【例题 9.4】** 试计算 298K 时  $\text{BaSO}_4$  在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  为共同离子)溶液中的溶解度, 并与其在纯水中的溶解度 ( $1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 做比较。

**解答:** 设  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $c(\text{Ba}^{2+}) = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\text{则: } c(\text{SO}_4^{2-}) = (x + 0.10) \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = x(x + 0.10) = 1.1 \times 10^{-10}$$

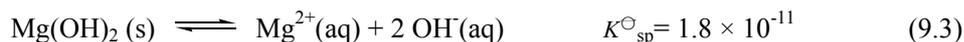
由于  $x \ll 0.10$ , 式中的  $(x + 0.10)$  可用  $0.10$  代替, 从而算得:

$$x = 1.1 \times 10^{-9}$$

即  $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。该结果即  $\text{BaSO}_4$  在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度, 比纯水中的溶解度下降了  $10^4$  倍。或者说, 下降至原来的  $1/10\,000$ 。

同离子效应是吕·查德里原理的又一种体现形式, 重量分析中利用这种效应, 通过加大沉淀剂的用量使被测组分沉淀更完全。

**2. 溶液 pH 对溶解度的影响** 许多难溶电解质的溶解性受溶液酸度的影响, 其中以氢氧化物沉淀和硫化物沉淀最典型。以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的沉淀-溶解平衡为例:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$  饱和溶液的 pH 值为 10.52,  $c(\text{Mg}^{2+}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。假设固体  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  与 pH 值为 9.0 的缓冲溶液平衡, 溶液的 pOH 为 5.0, 即  $c(\text{OH}^{-}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。将该值代入溶度积常数表达式得:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \{c(\text{Mg}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \{c(\text{OH}^{-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

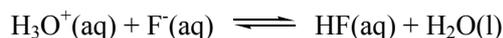
$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

这意味着, 在 pH 为 9.0 的缓冲溶液中, 一部分  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  将溶解, 使  $c(\text{Mg}^{2+})$  由原来的  $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  上升至  $1.8 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。pH 值降低到一定程度时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  会全部溶解。

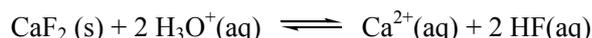
$\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀-溶解平衡中的  $\text{OH}^{-}$  阴离子是个传统的碱, 加酸会使式(9.3)的平衡右移, 并导致沉淀溶解。所有电解质中的阴离子都是碱, 这意味着, 几乎所有难溶电解质的溶解度都受溶液酸度的影响, 差别仅在于受影响的程度。以  $\text{CaF}_2$  为例, 这个难溶电解质的沉淀-溶解平衡是:



尽管不像  $\text{OH}^{-}$  碱性那样强, 但  $\text{F}^{-}$  离子毕竟是个碱( $\text{HF}$  的共轭碱)。溶液中加入酸时, 下述布朗斯特平衡也向右移动:



总反应是

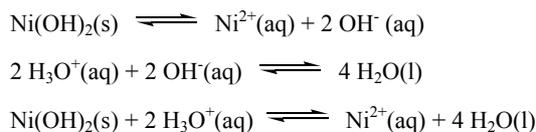


结果是,  $\text{CaF}_2$  溶解度随溶液酸度的增大而增大。显然, 难溶电解质中阴离子的碱性越强, 溶解度受酸度的影响越大。阴离子碱性极弱(它们是强酸的共轭碱)的难溶电解质的溶解度几乎不受 pH 变化的影响。

**【例题 9.5】** 在下列物质中, 哪一种在酸性溶液中比在碱性溶液中更易溶: (a)  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; (b)  $\text{AgCl}(\text{s})$ ?

**解答:** (a)  $\text{OH}^{-}$  是  $\text{H}_2\text{O}$  的共轭碱, 由于  $\text{H}_2\text{O}$  是弱酸, 其共轭碱  $\text{OH}^{-}$  是强碱。因此,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$  的溶解度受溶液酸

性变化的影响较大, 在酸性水溶液中易溶。相关的反应是:



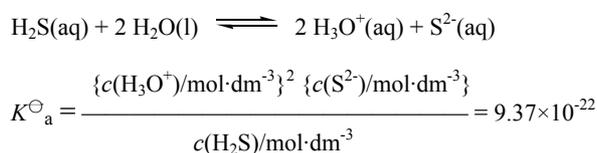
(b)  $\text{Cl}^{-}$  是  $\text{HCl}$  的共轭碱, 由于  $\text{HCl}$  是强酸, 其共轭碱  $\text{Cl}^{-}$  是极弱的碱。因此,  $\text{AgCl}(\text{s})$  的溶解度几乎不受溶液酸性变化的影响, 在酸性水溶液中仍然难溶。

**【例题 9.6】**  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{ZnCl}_2$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体使  $\text{H}_2\text{S}$  饱和, 将酸度控制在什么范围, 才能使  $\text{ZnS}(K_{\text{sp}}^{\ominus}=2.0 \times 10^{-22})$  沉淀?

**解答:** (1) 使  $\text{ZnS}$  开始沉淀的最低  $\text{S}^{2-}$  浓度可由  $\text{ZnS}$  的溶度积常数算出:

$$c(\text{S}^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{ZnS})}{c(\text{Zn}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{2.2 \times 10^{-22}}{0.10} = 2.0 \times 10^{-21}$$

(2)  $\text{H}_2\text{S}$  饱和溶液中的  $c(\text{H}_2\text{S})$  约为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 而  $c(\text{S}^{2-})$  则涉及下述平衡并与溶液的酸度有关:



将最低需要的  $c(\text{S}^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  代入  $\text{H}_2\text{S}$  的电离常数即可求得  $c(\text{H}_3\text{O}^{+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ :

$$\begin{aligned} \{c(\text{H}_3\text{O}^{+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}^2 \cdot \{c(\text{S}^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} &= 9.37 \times 10^{-23} \\ c(\text{H}_3\text{O}^{+})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} &= (9.37 \times 10^{-23} / 2.0 \times 10^{-21})^{1/2} \approx 0.22 \end{aligned}$$

要使  $\text{ZnS}$  沉淀出来, 溶液的  $c(\text{H}_3\text{O}^{+})$  不能高于  $0.22 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

**3. 络合物的形成对溶解度的影响** 能与构晶阳离子生成可溶性络合物的配位试剂能使平衡向沉淀溶解的方向移动, 导致沉淀减少甚至完全消失。或表述为: 如果体系中存在的络合剂能与构晶离子生成可溶性络合物, 则会能影响沉淀完全的程度, 甚至不产生沉淀。

如果沉淀剂本身又是络合剂, 使用过量时, 既能因同离子效应导致沉淀溶解度减小, 又因络合物的形成导致沉淀溶解度增大, 最终的结果往往取决于过量的程度。表 9.1 列出了  $\text{AgCl}$  沉淀在不同浓度的  $\text{NaCl}$  溶液中溶解的情况。高浓度  $\text{NaCl}$  溶液中,  $\text{AgCl}$  溶解性增大的现象是过量的  $\text{Cl}^{-}$  离子与  $\text{AgCl}$  生成可溶性络离子  $[\text{AgCl}_2]^{-}$  造成的。

Table 9.1 The solubility of  $\text{AgCl}(\text{s})$  in the solution of  $\text{NaCl}$

$c(\text{NaCl})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$s(\text{AgCl})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
0	$1.3 \times 10^{-5}$
$3.9 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^{-7}$
$3.6 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-6}$
$3.5 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-5}$

在难溶电解质饱和溶液中加入强电解质(可能含有与构晶离子相同的离子,也可能不含与构晶离子相同的离子)导致难溶电解质溶解度增大的现象叫盐效应(salt effect)。以  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  饱和溶液为例,大量强电解质(如  $\text{KNO}_3$ )的加入会导致  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶解度增大;如果加入的是  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,则同时产生同离子效应与盐效应。同离子效应使  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶解度减小( $\text{CrO}_4^{2-}$ 沉淀得更完全),盐效应却导致相反的效果( $\text{CrO}_4^{2-}$ 沉淀得更不完全)。不过,盐效应的影响往往不像同离子效应那样大,而且在离子浓度很高的条件下才显著。图 9.1 给出  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  的加入对  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶解度的影响。上部一条曲线显示盐效应,下部一条曲线则显示同离子效应。您会看到,在图示的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  浓度范围内(从  $0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  —  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),同离子效应使  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度下降到大约原来的  $1/35$ ,而盐效应使溶解度仅增大了 25%。

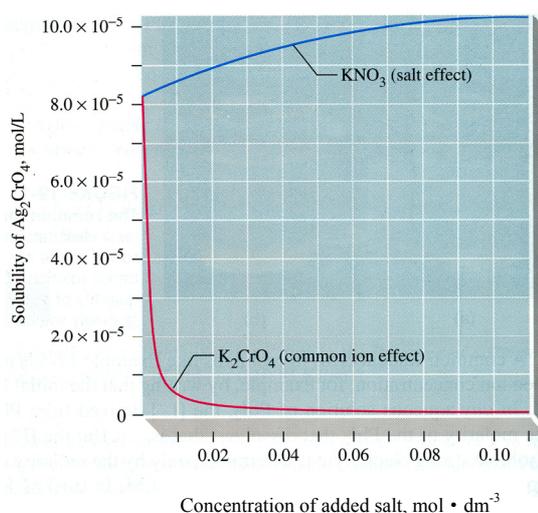


Figure 9.1 Comparison of the common ion effect and the salt effect on the solubility of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

在重量分析中,加入适当过量的沉淀剂可以提高测定的准确度(同离子效应使沉淀更完全)。但沉淀剂同时也会产生盐效应,因而不能过量太多。例如重量法测定  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的含量时以  $\text{BaCl}_2$  为沉淀剂,通常使其比理论量过量  $0.5\sim 1$  倍之间。

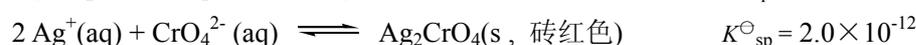
## 9.2 沉淀滴定法

**沉淀滴定法**(precipitation titration)是基于沉淀反应的滴定分析法,适于滴定分析的沉淀反应必须具备以下条件: 1. 沉淀溶解度小,组成确定; 2. 沉淀反应速率快,不易出现过饱和状态; 3. 共沉淀产生的玷污不致影响测定的准确度; 4. 有合适的方法指示滴定终点的到达。这些条件的限制将多数沉淀反应排除在外,因而沉淀滴定是四种滴定分析法中应用范围最小的一类方法。

有一定实际意义的反应主要是生成难溶银盐(如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  和  $\text{AgSCN}$ )的反应。以这类反应为基础的沉淀滴定法称为银量法,它包括用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液测定  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  等含量的方法,也包括用  $\text{NaCl}$  标准溶液测定  $\text{Ag}^+$  含量的方法。本节介绍 3 种重要的银量法,即莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法。

### 9.2.1 莫尔法

用铬酸钾作指示剂的银量法称为“莫尔法”。莫尔法用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定  $\text{Cl}^-$  离子时涉及两个沉淀反应:



由于  $\text{AgCl}$  的溶解度小于  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{AgCl}$  沉淀将首先从溶液中析出。根据分步沉淀原理

进行的计算表明,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时  $\text{AgCl}$  已定量沉淀,  $\text{AgNO}_3$  稍一过量, 即与  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子生成砖红色沉淀, 指示终点到达。莫尔法需要严格的实验条件, 最重要的条件是指示剂的用量和溶液的酸度。

1. 指示剂的用量 根据溶度积原理,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  用量太大时使终点提前到达导致负误差, 而用量太小时终点拖后导致正误差。如果要求终点恰好在化学计量点附近出现, 溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的合适浓度可由相关的两个溶度积常数计算出来:

$$c(\text{Ag}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = c(\text{Cl}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = (1.8 \times 10^{-10})^{1/2} = 1.3 \times 10^{-5}$$

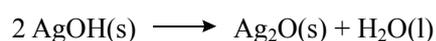
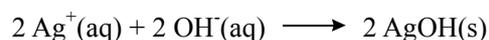
$$c(\text{CrO}_4^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = (2.0 \times 10^{-12})/(1.3 \times 10^{-5})^2 = 1.2 \times 10^{-2}$$

即, 溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的合适浓度应为  $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。实际测量中加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  使  $c(\text{CrO}_4^{2-}) \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 尽管会引入正误差, 但有利于观察终点颜色的变化。

2. 溶液的酸度  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子在水溶液中存在下述平衡:



酸性溶液中平衡右移, 导致  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子浓度下降和终点拖后。但在碱性太强的溶液中,  $\text{Ag}^+$  离子又会生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀:



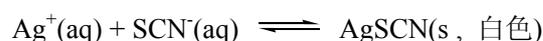
莫尔法要求溶液的 pH 值在 6.5~10.5 之间。碱性太强的溶液滴定前要用  $\text{HNO}_3$  中和, 酸性太强的溶液滴定前要用  $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{CaCO}_3$  中和。中和过高酸度时不能使用氨水, 因为  $\text{Ag}^+$  离子与  $\text{NH}_3$  会生成络离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

莫尔法的选择性比较差, 凡能与  $\text{CrO}_4^{2-}$  生成沉淀的阳离子(如  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  等)和能与  $\text{Ag}^+$  离子生成沉淀的阴离子(如  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  等)都干扰测定。

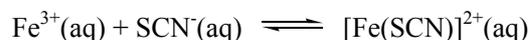
## 9.2.2 佛尔哈德法

用铁铵钒  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  作指示剂的银量法称为“佛尔哈德法”。本法可分为直接滴定法和返滴定法。

1. 直接滴定法测定  $\text{Ag}^+$  的含量 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定含  $\text{Ag}^+$  离子的酸性溶液时, 首先生成白色  $\text{AgSCN}$  沉淀:



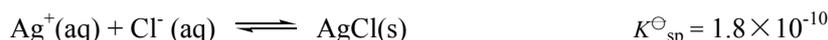
$\text{AgSCN}$  定量沉淀后, 稍过量的滴定剂与指示剂的  $\text{Fe}^{3+}$  离子生成红色络离子指示终点到达:



指示剂用量一般控制在终点附近的  $c(\text{Fe}^{3+}) \approx 0.015 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 这种情况下引入的误差小于 +0.1%。溶液酸度控制在  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  为  $0.1 \sim 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  之间, 酸度过低时  $\text{Fe}^{3+}$  水解产生颜色较深的羟基络合物物种  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  等, 从而影响终点颜色的观察。

2. 返滴定法测定卤素离子 反应较慢或缺乏合适的指示剂等原因不能直接滴定时可采用返滴定法。返滴定法是在被测组分的溶液中加入一定量过量的滴定剂, 待反应完成后再用另一种标准溶液滴定剩余的滴定剂。返滴定法又叫回滴法, 它是第 8 章提到的 4 种滴定方式之一。

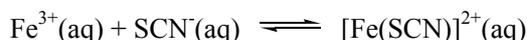
返滴定法测定  $\text{Cl}^-$  离子(或其他卤素离子)的原理如下: 于待测溶液中加入过量的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液,  $\text{Cl}^-$  离子以  $\text{AgCl}$  形式定量沉淀:



然后加入铁铵矾指示剂, 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液返滴过量的  $\text{Ag}^+$  离子:



$\text{Ag}^+$  离子定量沉淀后, 稍过量的  $\text{NH}_4\text{SCN}$  即与  $\text{Fe}^{3+}$  离子形成红色络离子  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  指示终点到达:



系统在滴定终点存在  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgSCN}$  两种溶解度不同的沉淀(后者小于前者), 不难想像存在着下述有利于  $\text{AgSCN}$  沉淀生成的沉淀转化平衡:



该平衡减小了溶液中  $\text{SCN}^-$  离子的浓度, 从而使  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  生成  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  的络合平衡左移, 并导致  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  的红色消失。滴定操作(包括滴定和摇动)中出现的红色多次消失导致终点严重拖后。为了减小这种误差, 通常在返滴定前先加入  $1 \sim 2 \text{ cm}^3$  二氯乙烷(或其他有机溶剂)并用力摇动, 加入的有机溶剂覆盖在  $\text{AgCl}$  沉淀表面, 可以阻止上述的沉淀转化过程。也可在返滴定之前加热煮沸使  $\text{AgCl}$  凝聚(减少对  $\text{Ag}^+$  离子的吸附)并过滤, 然后在滤液中加入指示剂, 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定。 $\text{AgBr}$  和  $\text{AgI}$  的溶解度小于  $\text{AgSCN}$ , 返滴定法测定溴化物或碘化物时不需要加入有机溶剂或进行过滤处理。

佛尔哈德法的最大优点是滴定可以在酸性溶液中进行。许多弱酸根离子如  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子等都不干扰测定。强氧化剂、氮的低价氧化物以及铜盐、汞盐等均能与  $\text{SCN}^-$  起作用, 必须预先除去。

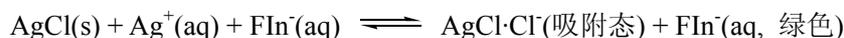
### 9.2.3 法扬司法

用吸附指示剂指示滴定终点的银量法称为“法扬司法”。吸附指示剂(adsorption indicator)是一类有色的有机化合物, 这类化合物的阴离子被带电荷的胶体微粒吸附而引起的颜色变化可用来指示滴定终点。以  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定  $\text{Cl}^-$  离子时指示剂荧光黄的作用为例作说明。

荧光黄是一种有机弱酸, 通常用符号  $\text{HFln}$  表示。它在水溶液中解离出的荧光黄阴离子呈绿色:



化学计量点之前,  $\text{AgCl}$  沉淀吸附溶液中过量的  $\text{Cl}^-$  离子而使胶体表面带负电, 这种带负电荷的胶粒不能吸附指示剂阴离子:



化学计量点之后,  $\text{AgCl}$  沉淀吸附溶液中过量的  $\text{Ag}^+$  离子而使胶体表面带正电, 这种带正电荷的胶粒则吸附指示剂阴离子显粉红色:



采用法扬司法时应当选择适合吸附指示剂的滴定条件, 这些条件包括:

- 1) 加入胶体保护剂(如淀粉、糊精等)防止沉淀聚沉, 因为胶态沉淀才有较强的吸附能力。
- 2) 溶液控制适当的酸度, 以保证作为指示剂的有机弱酸电离出足够的阴离子。合适的酸度范围与指示剂的电离常数  $K_{\text{a}}^{\ominus}$  有关, 如荧光黄的  $K_{\text{a}}^{\ominus} = 10^{-7}$ , 应在  $\text{pH} = 7 \sim 10$  的范围内滴定; 二氯荧光黄的  $K_{\text{a}}^{\ominus} = 10^{-4}$ , 应在  $\text{pH} = 4 \sim 10$  的范围内滴定; 曙红的电离常数较大( $K_{\text{a}}^{\ominus} = 10^{-2}$ ), 可在  $\text{pH} \approx 2$  的强酸性溶液中滴定。

3) 溶液中待测离子的含量不能低于某一限度, 否则会因沉淀太少(吸附在其上的指示剂也随之减少)而影响终点颜色的观察。

4) 胶体微粒对指示剂的吸附力不能大于对被测离子的吸附力, 否则终点颜色将提前出现。例如曙红指示剂被吸附的能力比  $\text{Cl}^-$  离子强, 用于滴定  $\text{Cl}^-$  离子时, 在化学计量点之前即有部分被吸附。它不能用于滴定  $\text{Cl}^-$  离子, 但却是滴定  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  和  $\text{SCN}^-$  离子的好指示剂。这是因为  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  和  $\text{SCN}^-$  等离子能更强地被相关的沉淀所吸附。下面给出银量法中常用的几种吸附指示剂以及它们的颜色变化和要求的 pH 区间。

指示剂	颜色变化	使用的 pH 区间
荧光黄(荧光素)	黄绿色(有荧光) → 粉红色	7~10
二氯荧光黄	黄绿色(有荧光) → 红色	4~10
曙红(四溴荧光黄)	橙黄色(有荧光) → 红紫色	2~10

## 9.2.4 银量法的标准溶液

1.  $\text{AgNO}_3$  标准溶液 对纯度很高的  $\text{AgNO}_3$  试剂而言, 可以准确称量后直接配制成标准溶液。用化学纯  $\text{AgNO}_3$  试剂配制的标准溶液需要进行标定。

配制  $\text{AgNO}_3$  标准溶液使用的纯净水应当不含有  $\text{Cl}^-$  离子, 配制的标准溶液应放在棕色玻璃瓶中以免见光分解。

标定  $\text{AgNO}_3$  溶液的基准物质是  $\text{NaCl}$ 。  $\text{NaCl}$  易吸潮, 使用前在  $500\sim 600^\circ\text{C}$  干燥, 然后放入干燥器中备用。

为了抵消方法的系统误差, 标定方法应与测定方法相同。

2.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液  $\text{NH}_4\text{SCN}$  试剂一般含杂质较多且易吸潮, 因而不能用作基准物, 也不能通过准确称量直接配制标准溶液。可先配制成近似浓度的溶液, 然后用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液按佛尔哈德法标定。



end