

第二节 银量法滴定终点的确定

一、莫尔法

1. 原理

用 K_2CrO_4 作指示剂的银量法称为莫尔法。以滴定 Cl^- 为例。在含有 Cl^- 的中性溶液中，加入 K_2CrO_4 指示剂，用 AgNO_3 标准溶液进行滴定，其反应如下：



由于 AgCl 沉淀的溶解度小于 Ag_2CrO_4 沉淀的溶解度，在滴定过程中， AgCl 沉淀首先析出，待 AgCl 定量沉淀后，过量一滴 AgNO_3 标准溶液即与 K_2CrO_4 生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，从而指示终点到达。

2. 滴定条件

(1) 指示剂用量 根据溶度积原理，可以从理论上计算出到达化学计量点时所需要的 CrO_4^{2-} 浓度：

2. 滴定条件

(1) 指示剂用量 根据溶度积原理，可以从理论上计算出到达化学计量点时所需要的 CrO_4^{2-} 浓度：

由于 CrO_4^{2-} 本身显黄色，其颜色较深影响终点的观察。实际用量一般在 $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时较为适宜，即每50~100 mL溶液中加入5% K_2CrO_4 溶液1.0 mL。

滴定须在中性或弱酸性溶液中进行，最适宜的酸度为

H=6.5~10.5

。在酸性溶液中， CrO_4^{2-} 与 H^+ 发生如下反应而导致指示剂失效：



在强碱性溶液中， Ag^+ 则沉淀为 Ag_2O 导致滴定误差加大：



若酸度或碱度过高，可以用稀 NaOH 溶液或稀 H_2SO_4 溶液进行中和。 Ag^+ 与 NH_3 易形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，因此如果有铵盐存在时，要求酸度范围较窄，应控制pH为6.5~7.2。

由于 CrO_4^{2-} 本身显黄色，其颜色较深影响终点的观察。实际用量一般在 $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时较为适宜，即每50~100 mL溶液中加入5% K_2CrO_4 溶液1.0 mL。

滴定须在中性或弱酸性溶液中进行，最适宜的酸度为

H=6.5~10.5

。在酸性溶液中， CrO_4^{2-} 与 H^+ 发生如下反应而导致指示剂失效：



在强碱性溶液中， Ag^+ 则沉淀为 Ag_2O 导致滴定误差加大：



若酸度或碱度过高，可以用稀 NaOH 溶液或稀 H_2SO_4 溶液进行中和。 Ag^+ 与 NH_3 易形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，因此如果有铵盐存在时，要求酸度范围较窄，应控制pH为6.5~7.2。

应用莫尔法应注意以下两点

(1) 进行实验操作时，必须剧烈摇动，以降低对被测离子的吸附。用 AgNO_3 滴定卤离子时，由于生成的卤化银沉淀吸附溶液中过量的卤离子，使溶液中卤离子浓度降低，以致终点提前而引入误差。因此，滴定时必须剧烈摇动。

莫尔法可以测定氯化物和溴化物，但不适用于测定碘化物及硫氰酸盐，因为 AgI 和 AgSCN 沉淀更强烈地吸附 I^- 和 SCN^- ，剧烈摇动达不到解除吸附（解吸）的目的。

应用莫尔法应注意以下两点

(1) 进行实验操作时，必须剧烈摇动，以降低对被测离子的吸附。用 AgNO_3 滴定卤离子时，由于生成的卤化银沉淀吸附溶液中过量的卤离子，使溶液中卤离子浓度降低，以致终点提前而引入误差。因此，滴定时必须剧烈摇动。

莫尔法可以测定氯化物和溴化物，但不适用于测定碘化物及硫氰酸盐，因为 AgI 和 AgSCN 沉淀更强烈地吸附 I^- 和 SCN^- ，剧烈摇动达不到解除吸附（解吸）的目的。

(2) 凡是能与 Ag^+ 和 CrO_4^{2-} 生成微溶化合物或配合物的阴、阳离子，都干扰测定，应预先分离除去。

例如： PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子能与 Ag^+ 生成微溶化合物： Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等阳离子与 CrO_4^{2-} 沉淀干扰测定。另外， Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 等高价金属离子在中性或弱碱性溶液中发生水解，故也不应存在。

(2) 凡是能与 Ag^+ 和 CrO_4^{2-} 生成微溶化合物或配合物的阴、阳离子，都干扰测定，应预先分离除去。

例如： PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子能与 Ag^+ 生成微溶化合物： Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等阳离子与 CrO_4^{2-} 沉淀干扰测定。另外， Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 等高价金属离子在中性或弱碱性溶液中发生水解，故也不应存在。

由于上述原因，莫尔法的应用受到一定限制。只适用于用 AgNO_3 直接滴定 Cl^- 和 Br^- ，不能用 NaCl 标准溶液直接测定 Ag^+ 。因为在 Ag^+ 试液中加入 K_2CrO_4 指示剂，立即生成 Ag_2CrO_4 沉淀，用 NaCl 滴定时， Ag_2CrO_4 沉淀转化为 AgCl 沉淀是很缓慢的，使测定无法进行。

由于上述原因，莫尔法的应用受到一定限制。只适用于用 AgNO_3 直接滴定 Cl^- 和 Br^- ，不能用 NaCl 标准溶液直接测定 Ag^+ 。因为在 Ag^+ 试液中加入 K_2CrO_4 指示剂，立即生成 Ag_2CrO_4 沉淀，用 NaCl 滴定时， Ag_2CrO_4 沉淀转化为 AgCl 沉淀是很缓慢的，使测定无法进行。

二、佛尔哈德法

用铁铵矾 [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$] 作指示剂的银量法称为佛尔哈德法。

在酸性溶液中以铁铵矾作指示剂，用 NH_4SCN 或 KSCN 标准液滴定 Ag^+ 离子。滴定过程中首先析出白色 AgSCN 沉淀，当滴定达到化学计量点时， $c (\text{SCN}^-)$ 产生突跃，稍过量的 NH_4SCN 溶液与 Fe^{3+} 生成红色配合物，指示滴定终点。其反应如下：



用途：测定银离子

二、佛尔哈德法

用铁铵矾 [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$] 作指示剂的银量法称为佛尔哈德法。

在酸性溶液中以铁铵矾作指示剂，用 NH_4SCN 或 KSCN 标准液滴定 Ag^+ 离子。滴定过程中首先析出白色 AgSCN 沉淀，当滴定达到化学计量点时， $c (\text{SCN}^-)$ 产生突跃，稍过量的 NH_4SCN 溶液与 Fe^{3+} 生成红色配合物，指示滴定终点。其反应如下：



用途：测定银离子

用佛尔哈德法可以直接用NH₄SCN标准溶液滴定Ag⁺，还可以用返滴定法测定卤化物。操作过程是先向含卤离子的酸性溶液中定量地加入过量的AgNO₃标准溶液，加入适量的铁铵矾指示剂，用NH₄SCN标准溶液返滴定过量的AgNO₃。

佛尔哈德法滴定反应为



用佛尔哈德法可以直接用NH₄SCN标准溶液滴定Ag⁺，还可以用返滴定法测定卤化物。操作过程是先向含卤离子的酸性溶液中定量地加入过量的AgNO₃标准溶液，加入适量的铁铵矾指示剂，用NH₄SCN标准溶液返滴定过量的AgNO₃。

佛尔哈德法滴定反应为



滴定时，溶液的酸度一般控制在0.1~1.0 mol/L之间，这时 Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在，颜色较浅。如果酸度较低，则 Fe^{3+} 水解形成颜色较深的羟基化合物或多核羟基化合物，如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4^{2+}$ 等，影响终点观察。如果酸度更低，则甚至可能析出水合氧化物沉淀。

滴定时，溶液的酸度一般控制在0.1~1.0 mol/L之间，这时 Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在，颜色较浅。如果酸度较低，则 Fe^{3+} 水解形成颜色较深的羟基化合物或多核羟基化合物，如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4^{2+}$ 等，影响终点观察。如果酸度更低，则甚至可能析出水合氧化物沉淀。

在较高的酸度下滴定是此方法的一大优点，许多弱酸根离子如 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等不干扰测定，提高了测定的选择性，比莫尔法扩大了应用范围。

实验指出，为要产生能觉察到的红色， $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 的最低浓度为 6.0×10^{-6} mol/L。但是，当 Fe^{3+} 的浓度较高时，呈现较深的黄色，影响终点观察。由实验得出，通常 Fe^{3+} 的浓度为0.015 mol/L时，滴定误差不会超过0.1 %。

在较高的酸度下滴定是此方法的一大优点，许多弱酸根离子如 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等不干扰测定，提高了测定的选择性，比莫尔法扩大了应用范围。

实验指出，为要产生能觉察到的红色， $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 的最低浓度为 6.0×10^{-6} mol/L。但是，当 Fe^{3+} 的浓度较高时，呈现较深的黄色，影响终点观察。由实验得出，通常 Fe^{3+} 的浓度为0.015 mol/L时，滴定误差不会超过0.1 %。

用 NH_4SCN 直接滴定 Ag^+ 时，生成的 AgSCN 沉淀强烈吸附 Ag^+ ，由于有部分 Ag^+ 被吸附在沉淀表面上，往往使终点提前到达，结果偏低。因此，在操作上必须剧烈摇动溶液，使被吸附的 Ag^+ 解析出来。

用返滴定法测定 Cl^- 时，终点判定会遇到困难。这是因为 AgCl 的溶度积(1.8×10^{-10})比 AgSCN 的溶度积(1.0×10^{-12})大，在返滴定达到终点后，稍过量的 SCN^- 与 AgCl 沉淀发生沉淀转化反应，即：



用 NH_4SCN 直接滴定 Ag^+ 时，生成的 AgSCN 沉淀强烈吸附 Ag^+ ，由于有部分 Ag^+ 被吸附在沉淀表面上，往往使终点提前到达，结果偏低。因此，在操作上必须剧烈摇动溶液，使被吸附的 Ag^+ 解析出来。

用返滴定法测定 Cl^- 时，终点判定会遇到困难。这是因为 AgCl 的溶度积(1.8×10^{-10})比 AgSCN 的溶度积(1.0×10^{-12})大，在返滴定达到终点后，稍过量的 SCN^- 与 AgCl 沉淀发生沉淀转化反应，即：



因此，终点时出现的红色随着不断摇动而消失，得不到稳定的终点，以至多消耗NH₄SCN标准溶液而引起较大误差。要避免这种误差，阻止AgCl沉淀转化AgSCN沉淀，通常采用两项措施。

(1) 试液加入过量的AgNO₃后，将溶液加热煮沸使AgCl沉淀凝聚，以减少AgCl沉淀对Ag⁺的吸附。滤去沉淀，用稀HNO₃洗涤，然后用NH₄SCN标准溶液滴定滤液中的过量的AgNO₃。

(2) 在滴入NH₄SCN标准溶液前加入硝基苯1~2 mL，用力摇动，使AgCl沉淀进入硝基苯层中，避免沉淀与滴定溶液接触，从而阻止了AgCl沉淀与SCN⁻的沉淀转化反应。

因此，终点时出现的红色随着不断摇动而消失，得不到稳定的终点，以至多消耗NH₄SCN标准溶液而引起较大误差。要避免这种误差，阻止AgCl沉淀转化AgSCN沉淀，通常采用两项措施。

(1) 试液加入过量的AgNO₃后，将溶液加热煮沸使AgCl沉淀凝聚，以减少AgCl沉淀对Ag⁺的吸附。滤去沉淀，用稀HNO₃洗涤，然后用NH₄SCN标准溶液滴定滤液中的过量的AgNO₃。

(2) 在滴入NH₄SCN标准溶液前加入硝基苯1~2 mL，用力摇动，使AgCl沉淀进入硝基苯层中，避免沉淀与滴定溶液接触，从而阻止了AgCl沉淀与SCN⁻的沉淀转化反应。

用返滴定法测定溴化物和碘化物时，由于 AgBr 和 AgI 的溶解度均比 AgSCN 小，不发生上述沉淀转化反应，所以不必将沉淀过滤或加有机试剂。但在测定碘时，应先加 AgNO_3 ，再加指示剂，以避免 I^- 对 Fe^{3+} 的还原作用。

佛尔哈德法可以测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 Ag^+ 及有机氯化物等。

用返滴定法测定溴化物和碘化物时，由于 AgBr 和 AgI 的溶解度均比 AgSCN 小，不发生上述沉淀转化反应，所以不必将沉淀过滤或加有机试剂。但在测定碘时，应先加 AgNO_3 ，再加指示剂，以避免 I^- 对 Fe^{3+} 的还原作用。

佛尔哈德法可以测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 Ag^+ 及有机氯化物等。

三、法扬氏法

用吸附指示剂指示滴定终点的银量法，称为法扬氏法。

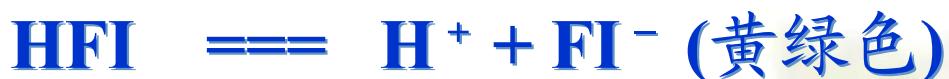
吸附指示剂是一类有色有机化合物。它被吸附在胶体微粒表面以后，发生分子结构的变化，从而引起颜色变化。在沉淀滴定中，利用指示剂这种性质来确定滴定终点。

三、法扬氏法

用吸附指示剂指示滴定终点的银量法，称为法扬氏法。

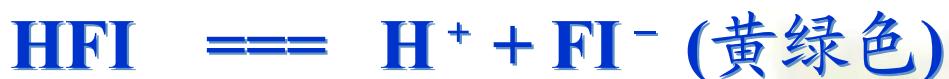
吸附指示剂是一类有色有机化合物。它被吸附在胶体微粒表面以后，发生分子结构的变化，从而引起颜色变化。在沉淀滴定中，利用指示剂这种性质来确定滴定终点。

吸附指示剂是一些有机染料，它们的阴离子在溶液中容易被带正电荷的胶状沉淀所吸附，吸附后结构发生变化，以至引起颜色变化，从而指示终点的到达。例如，荧光黄指示剂，它是一种有机弱酸，用HFI表示，在溶液中可离解：



当用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 时，加入荧光黄指示剂，在化学计量点前，溶液中 Cl^- 过量， AgCl 胶体微粒吸附构晶离子 Cl^- 而带负电荷，故 FI^- 不被吸附，此时溶液呈黄绿色。

吸附指示剂是一些有机染料，它们的阴离子在溶液中容易被带正电荷的胶状沉淀所吸附，吸附后结构发生变化，以至引起颜色变化，从而指示终点的到达。例如，荧光黄指示剂，它是一种有机弱酸，用HFI表示，在溶液中可离解：



当用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 时，加入荧光黄指示剂，在化学计量点前，溶液中 Cl^- 过量， AgCl 胶体微粒吸附构晶离子 Cl^- 而带负电荷，故 FI^- 不被吸附，此时溶液呈黄绿色。

当达到化学计量点后，稍过量的 AgNO_3 可使 AgCl 胶粒吸附 Ag^+ 离子而带正电荷。这时带正电荷的胶体微粒强烈吸附 Fl^- ，可能在 AgCl 表面上形成了荧光黄银化合物而呈淡红色，使整个溶液由绿色变成淡红色，指示终点到达。

Cl^- 过量时： $\text{AgCl}\cdot\text{Cl}^- + \text{Fl}^- \rightarrow \text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+\cdot\text{Fl}^-$ (黄绿色)

Ag^+ 过量时： $\text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+ + \text{Fl}^- \rightarrow \text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+\cdot\text{Fl}^-$ (粉红色)

如果是用 NaCl 标准溶液滴定 Ag^+ ，则颜色变化恰好相反。

当达到化学计量点后，稍过量的 AgNO_3 可使 AgCl 胶粒吸附 Ag^+ 离子而带正电荷。这时带正电荷的胶体微粒强烈吸附 Fl^- ，可能在 AgCl 表面上形成了荧光黄银化合物而呈淡红色，使整个溶液由绿色变成淡红色，指示终点到达。

Cl^- 过量时： $\text{AgCl}\cdot\text{Cl}^- + \text{Fl}^- \rightarrow \text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+\cdot\text{Fl}^-$ (黄绿色)

Ag^+ 过量时： $\text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+ + \text{Fl}^- \rightarrow \text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+\cdot\text{Fl}^-$ (粉红色)

如果是用 NaCl 标准溶液滴定 Ag^+ ，则颜色变化恰好相反。

为了使终点颜色变化明显，应用吸附指示剂时要注意以下几点：

(1) 由于吸附指示剂的颜色变化发生在沉淀微粒表面上，因此，应尽可能使卤化银沉淀呈胶体状态，使其具有较大的表面积。为此，在滴定前应将溶液稀释，并加入糊精、淀粉等高分子化合物保护胶体，防止AgCl沉淀凝聚。

为了使终点颜色变化明显，应用吸附指示剂时要注意以下几点：

(1) 由于吸附指示剂的颜色变化发生在沉淀微粒表面上，因此，应尽可能使卤化银沉淀呈胶体状态，使其具有较大的表面积。为此，在滴定前应将溶液稀释，并加入糊精、淀粉等高分子化合物保护胶体，防止AgCl沉淀凝聚。

(2) 溶液的酸度要适当。常用的指示剂大多为有机弱酸，而指示剂变色是由于指示剂阴离子被吸附而引起的，因此，控制适当酸度有利于指示剂离解。如荧光黄的 $pK_a=7$, 只能在中性或弱碱性($pH =7 \sim 10$)溶液中使用；若 $pH < 7$ ，则指示剂阴离子浓度过低，使滴定终点变化不明显。常用的几种指示剂列于表1中。

(2) 溶液的酸度要适当。常用的指示剂大多为有机弱酸，而指示剂变色是由于指示剂阴离子被吸附而引起的，因此，控制适当酸度有利于指示剂离解。如荧光黄的 $pK_a=7$, 只能在中性或弱碱性($pH =7 \sim 10$)溶液中使用；若 $pH < 7$ ，则指示剂阴离子浓度过低，使滴定终点变化不明显。常用的几种指示剂列于表1中。

表1 常用吸附指示剂

指示剂名称	被测离子	滴定剂	滴定条件
荧光黄	$\text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ I}^-$	AgNO_3	pH7~10
二氯荧光黄	$\text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ I}^-$	AgNO_3	pH4~10
曙红	$\text{Br}^- \text{ I}^- \text{ SCN}^-$	AgNO_3	pH2~10
甲基紫	Ag^+	AgNO_3	酸性溶液
溴甲酚绿	SCN^-	AgNO_3	pH4~5
二甲基二碘荧光黄	I^-	AgNO_3	中性溶液
罗丹明6G	Ag^+	NaBr	稀 HNO_3

表1 常用吸附指示剂

指示剂名称	被测离子	滴定剂	滴定条件
荧光黄	$\text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ I}^-$	AgNO_3	pH7~10
二氯荧光黄	$\text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ I}^-$	AgNO_3	pH4~10
曙红	$\text{Br}^- \text{ I}^- \text{ SCN}^-$	AgNO_3	pH2~10
甲基紫	Ag^+	AgNO_3	酸性溶液
溴甲酚绿	SCN^-	AgNO_3	pH4~5
二甲基二碘荧光黄	I^-	AgNO_3	中性溶液
罗丹明6G	Ag^+	NaBr	稀 HNO_3

