



药品



第七章 沉淀滴定法

目录



第一节 沉淀滴定法概述



第二节 银量法



第三节 滴定液的配制、标定和银量法的应用

重点难点

- ☑ **掌握**
 - ① 铬酸钾指示剂法的原理、条件、应用
 - ② 吸附指示剂法的原理、条件、应用
 - ③ 铁铵矾指示剂法的原理、条件、应用
 - ④ 滴定液配制和标定
- ☑ **熟悉** 银量法的概念、条件、类型
- ☑ **了解** 有机卤化物、形成难溶性银盐的有机物的测定



第一节

沉淀滴定法概述





1. 概述

❖ **沉淀滴定法**：以沉淀反应为基础的滴定分析法



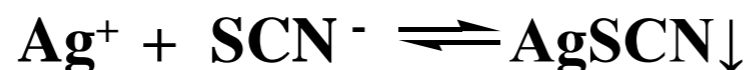
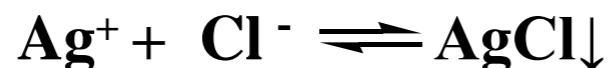
❖ **条件**：

1. 沉淀的溶解度必须很小（一般小于 10^{-6}g/ml ）。
2. 沉淀反应必须迅速、定量地完成。
3. 沉淀的吸附现象不能影响滴定终点的确定。
4. 有适当的方法确定滴定终点。



2. 银量法

◆目前应用较为广泛的是生成难溶性银盐的反应



❖**银量法**：利用生成难溶性银盐反应的沉淀滴定法

❖**应用**：常用于测定含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 SCN^- 、 Ag^+ 等离子

❖**分类**：根据指示剂不同

- 铬酸钾指示剂法（莫尔法 Mohr）
- 吸附指示剂法（法扬司法 Fajans）
- 铁铵矾指示剂法（佛尔哈德法 Volhard）



第二节

银量法





目录



一、铬酸钾指示剂法



二、吸附指示剂法



三、铁铵矾指示剂法



一、铬酸钾指示剂法

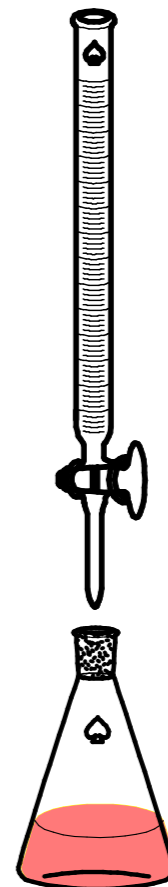




(一) 测定原理

(1) 概念

- 指示剂: K_2CrO_4
- 滴定液: AgNO_3
- 测定条件: 中性或弱酸性
- 应用范围: Cl^- 、 Br^-
- 滴定方式: 直接滴定法
- 指示剂原理: $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$



(砖红色)



(一) 测定原理

(2) 原理

- **终点前:** $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$ (白色)
溶解度 ($1.25 \times 10^{-5} \text{mol/L}$)
- **终点时:** $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ (砖红色)
溶解度 ($1.3 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)

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

$[\text{Ag}^+]^2$ **大** $[\text{CrO}_4^{2-}]$ **小** 终点推迟, 测定结果偏高

$[\text{Ag}^+]^2$ **小** $[\text{CrO}_4^{2-}]$ **大** 终点提前, 测定结果偏低



指示剂用量应适量



(二) 滴定条件

(1) 指示剂用量

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgNO}_3)} = \sqrt{1.56 \times 10^{-10}} = 1.25 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.56 \times 10^{-10}} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



(二) 滴定条件

! 理论量: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

☞ 黄色深, 掩盖终点, 终点推迟 (滞后)

➤ 实际用量: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

! 用法:

➤ 在反应液体积为50 ~ 100ml的溶液中,加入5%的 K_2CrO_4 指示剂1~2ml (20~40滴)

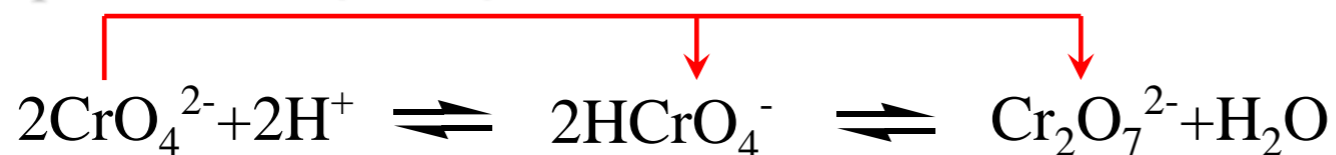


(二) 滴定条件

(2) 溶液酸度

- K_2CrO_4 指示剂法只能在中性或弱碱性 ($\text{pH}=6.5 \sim 10.5$) 溶液中进行。

$\text{pH} < 6.5$ (酸性)



☞ 终点推迟, 甚至不能指示终点

$\text{pH} > 10.5$ (强碱性)



☞ 引入副反应, 分析结果偏高。

- ! 处理方法:
 - 呈酸性: 用不含 Cl^- 的 NaHCO_3 、硼砂中和。
 - 呈强碱性: 用 HNO_3 或 HAc 中和。

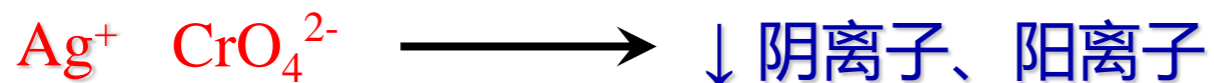


(二) 滴定条件

(3) 滴定不能在氨碱性溶液中进行



(4) 排除干扰离子



易水解: Fe^{3+} 、 Al^{3+}

- 滴定时应充分振摇，以释放出被沉淀吸附的 Cl^- 和 Br^- ，防止终点提前。
-

! 铬酸钾指示剂法不宜用于直接测定 I^- 、 SCN^- ，因为 AgI 、 AgSCN 沉淀对其离子具有较强的吸附作用，从而产生较大的测定误差。



小结

- ① 滴定液： AgNO_3
- ② 指示剂： K_2CrO_4
- ③ 指示剂用量： K_2CrO_4 1~2ml
- ④ 终点颜色： Ag_2CrO_4 砖红色↓
- ⑤ 溶液酸度：中性或弱碱性 (pH=6.5 ~ 10.5)
- ⑥ 测定对象： Cl^- 、 Br^-
- ⑦ 滴定方式：直接滴定法



二、吸附指示剂法





(一) 测定原理

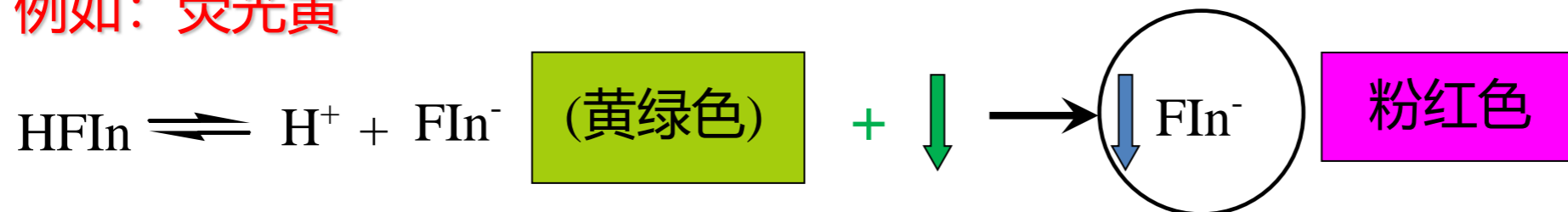
(1) 概念

❖ 吸附指示剂法：是用吸附指示剂确定滴定终点， AgNO_3 溶液为滴定液测定卤化物的银量法。

(2) 吸附指示剂变色原理

❖ 吸附指示剂是一种有机染料，在溶液中电离出的离子呈现出某种颜色，当其被带电的沉淀胶粒吸附时，结构发生改变而导致其颜色发生变化，以指示滴定终点的到达。

例如：荧光黄





(一) 测定原理

例如： AgNO_3 滴定液 $\xrightarrow{\text{荧光黄}}$ NaCl 含量

终点前： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$ (白色)

$\text{AgCl}\downarrow + \text{Cl}^- + \text{Fln}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \cdot \text{Cl}^- + \text{Fln}^-$ 黄绿色

终点时：

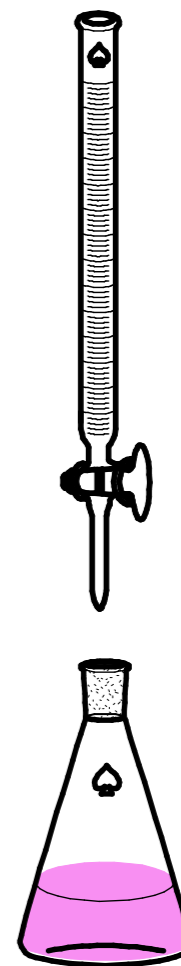
$\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ + \text{Fln}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \cdot \text{Fln}^-$ 粉红色

终点颜色：

黄绿色



粉红色



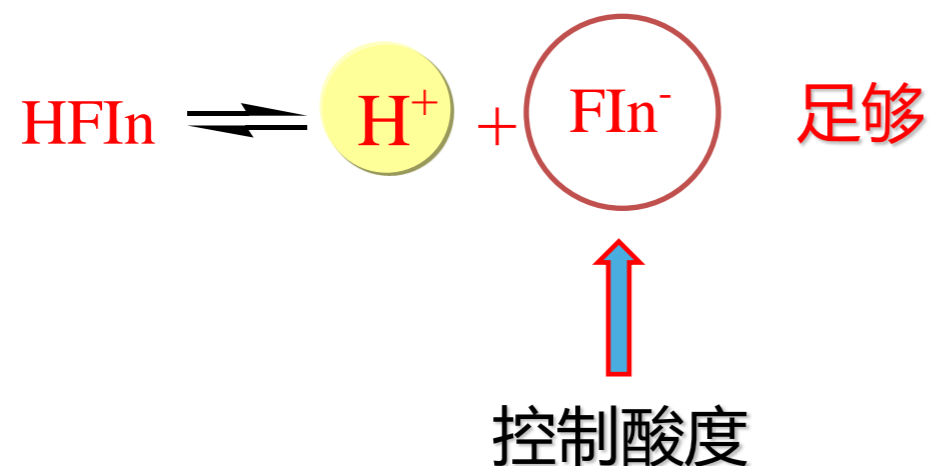


(二) 滴定条件

(1) 保持沉淀呈胶体状态

❖ 滴定前应加入糊精或淀粉等亲水性的高分子化合物，防止胶粒的凝聚，使 AgX 沉淀保持溶胶状态，以增大吸附表面积，使终点颜色变化敏锐。

(2) 控制溶液的酸度在适当范围





(二) 滴定条件

表7-1 常用的吸附指示剂

指示剂	待测离子	滴定液	适用pH范围	颜色变化
荧光黄	Cl^-	Ag^+	7~10	黄绿色→微红色
二氯荧光黄	Cl^-	Ag^+	4~10	黄绿色→红色
曙红	Br^- 、 I^- 、 SCN^-	Ag^+	2~10	橙色→紫红色
二甲基二碘荧光黄	I^-	Ag^+	中性	橙红色→蓝红色
酚藏红	Cl^- 、 Br^-	Ag^+	酸性	红色→蓝色



(二) 滴定条件

(3) 避免在强光照射下滴定



❖ 卤化银胶体微粒对待测离子的吸附力应略大于对指示剂的吸附力。

(4) 选择吸附力适当的指示剂

$\text{I}^- > \text{二甲基二碘荧光黄} > \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$

! 对不同的被测离子，选用不同的吸附指示剂。



小结

- ① 滴定液： AgNO_3
- ② 指示剂：吸附指示剂
- ③ 终点颜色：指示剂阴离子被沉淀胶粒吸附时的颜色
- ④ 测定对象：直接测 X^-



三、铁铵矾指示剂法





(一) 测定原理

❖ 概念

- 指示剂：铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 滴定液： NH_4SCN 或 KSCN
- 测定条件：酸性 (HNO_3)
- 应用范围：直接测 Ag^+ 、返滴法测卤化物
- 滴定方式：直接滴定法和返滴定法

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

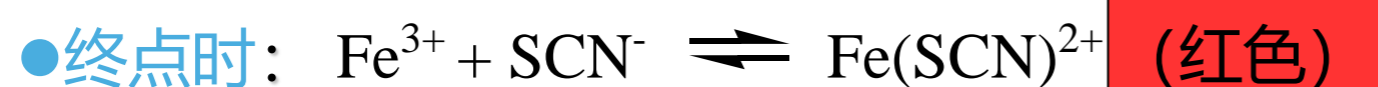
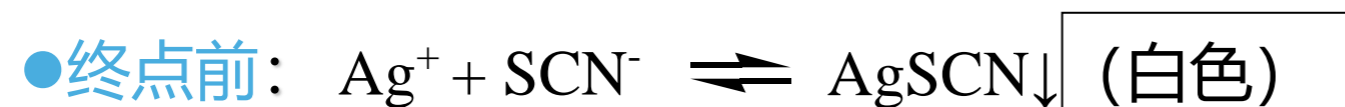
● 指示剂原理：
$$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$$
 淡棕红色





(一) 测定原理

1. 直接滴定法 测定Ag⁺



终点颜色：白色↓ \longrightarrow 淡红色

! 注意终点的观察和判断：上清液出现淡红色为终点。



(一) 测定原理

2. 返滴定法 测定 X^- 滴定液 $AgNO_3$ 和 NH_4SCN

● 滴定前: $X^- + Ag^+ (\text{准确过量}) \rightleftharpoons AgX\downarrow (\text{白色}) + Ag^+ (\text{剩余})$

● 终点前: $Ag^+ (\text{剩余}) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow (\text{白色})$

● 终点时: $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} (\text{红色})$

! 计量关系: $n_{X^-} = n_{Ag^+ (\text{过量})} - n_{SCN^-}$

$$\frac{m_{X^-}}{M_{X^-}} = (CV)_{AgNO_3} - (CV)_{NH_4SCN}$$



(二) 滴定条件

1. 适量指示剂

- 实际工作中，在50ml ~ 100ml溶液中常加入10%铁铵矾指示剂2ml，所产生的误差不超过滴定分析对误差的要求。

2. 控制溶液酸度

- 酸性 ($[\text{HNO}_3]$ 为0.1 ~ 1mol/L)

➤防止 Fe^{3+} 水解 ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$)

3. 充分振摇

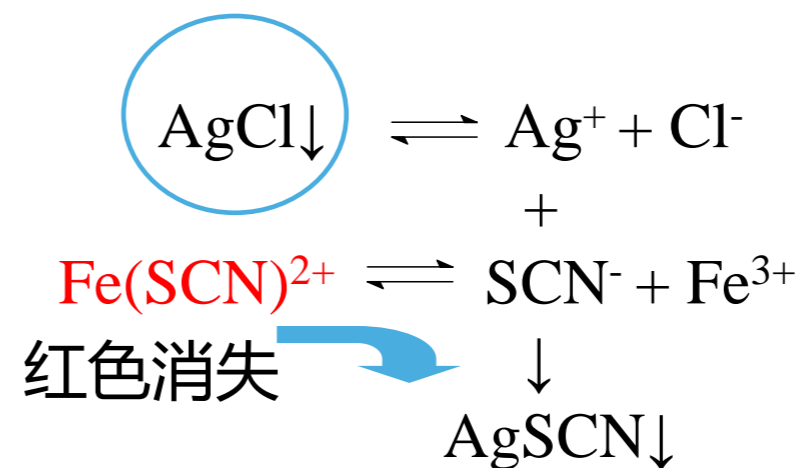
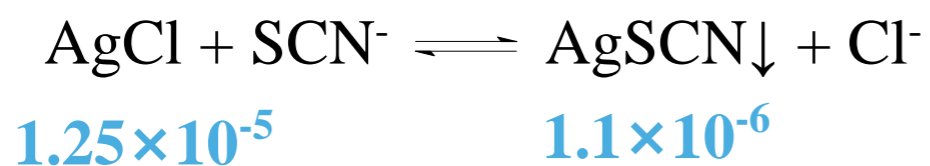
- 滴定过程中，始终要充分振摇锥形瓶，以防止生成的 AgSCN 沉淀吸附 Ag^+ ，使溶液中 Ag^+ 浓度降低，致使滴定终点提前。



(二) 滴定条件

4. 返滴定法测定Cl⁻时，应防止沉淀转化

- AgCl的溶解度(1.25×10^{-5} mol/L) \geq AgSCN的溶解度(1.0×10^{-6} mol/L)



➤ 滴定终点推迟，测定结果偏低



措施

① 滴定前过滤除去AgCl↓，滴定滤液。

② 加入1~3ml硝基苯（有毒）或异戊醇，强烈振摇，在AgCl↓表面形成一层保护膜。



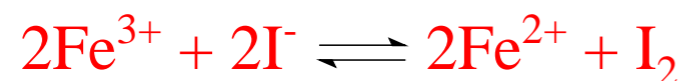
(二) 滴定条件

5. 分离干扰离子

- 强氧化剂、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等能与 SCN^- 起反应，应预先除去。

- **滴定 I^- 时**

应先加入过量的 AgNO_3 滴定液，待 I^- 沉淀完全后，再加铁铵矾指示剂，





小结

- ① 滴定液： NH_4SCN 或 KSCN
- ② 指示剂：铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- ③ 终点颜色： $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 浅红色
- ④ 溶液酸度：酸性 HNO_3 ($[\text{H}^+]=0.1 \sim 1\text{mol/L}$)
- ⑤ 测定对象：直接测 Ag^+ 、返滴法测 X^-

A background image showing a white bowl filled with various colorful pills and capsules, with some pills scattered on the surface around the bowl. The scene is set against a light, cloudy sky.

第三节 滴定液的配制、标定 和银量法的应用



目录



一、滴定液的配制、标定



二、银量法的应用



一、滴定液的配制、标定

- 银量法所用的滴定液：





(一) AgNO_3 滴定液的配制与标定

- 配制方法 {
 - 直接配制法 基准 AgNO_3
 - 间接配制法 基准物质 NaCl

1. 直接配制法

- 精密称取一定质量的 AgNO_3 基准物质（经过 110°C 干燥至恒重），用纯化水配制成一定体积的溶液，计算其准确浓度。

2. 间接配制法

- 称取一定质量的分析纯 AgNO_3 ，先配制成近似浓度的溶液，再用基准物质 NaCl （经过 110°C 干燥至恒重）标定。



(二) NH_4SCN 滴定液的配制与标定

- 配制方法 间接配制法
- 标定方法 {
 - 基准物质法 基准物质 AgNO_3
 - 比较法 AgNO_3 滴定液

! AgNO_3 滴定液应储存于棕色试剂瓶中，贴上标签备用。



二、银量法的应用

(一) 无机卤素化合物和有机氢卤酸盐的测定

- 可溶性的无机卤化物

如：NaCl、CaCl₂、NH₄Cl、KBr、NH₄Br、KI、NaI等。

- 某些有机碱的氢卤酸盐

如：盐酸麻黄碱。

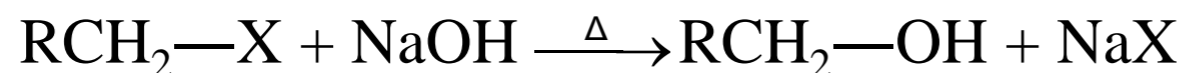


(二) 有机卤化物的测定

- 有机卤化物中的卤素原子与碳原子结合的较牢固，必须经过适当的处理，使有机卤化物中的卤素以卤离子的形式进入溶液后，再用银量法测定。

- 氢氧化钠水解法
- 氧瓶燃烧法

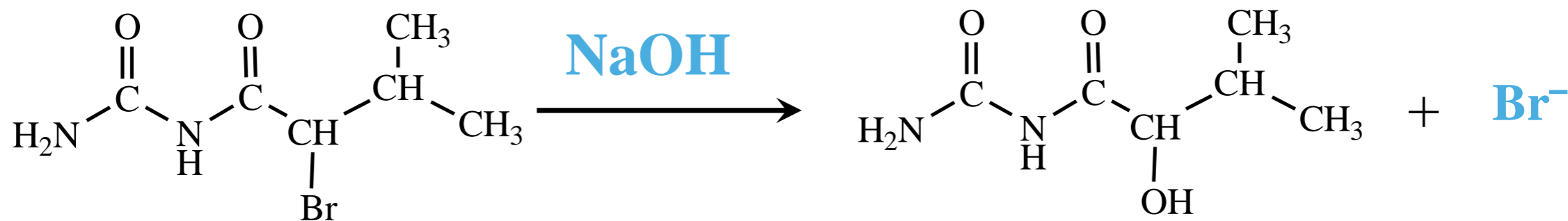
1. 氢氧化钠水解法





1. 氢氧化钠水解法

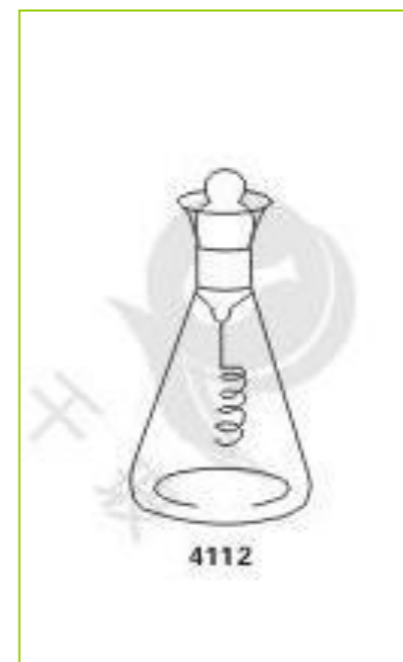
❖ **溴米索伐的测定**：精密称取本品0.3g，置于250ml的锥形瓶中，加1mol/L的NaOH溶液40ml，沸石2~3粒，用小火慢慢加热至沸腾维持20min。冷却至室温，加入6mol/L HNO₃ 10ml，AgNO₃滴定液(0.1mol/L)25ml，振摇使Br⁻反应完全，加入铁铵矾指示剂2ml，用NH₄SCN滴定液(0.1mol/L)滴定至溶液为淡棕红色即为终点。



$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2} = \frac{[(CV)_{\text{AgNO}_3} - (CV)_{\text{NH}_4\text{SCN}}] M_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2} \times 10^{-3}}{m_s}$$

2. 氧瓶燃烧法

- 将样品用无灰滤纸包好，放入燃烧瓶中，夹在燃烧瓶的铂金丝下部，瓶内加入适当的吸收液（如NaOH、 H_2O_2 或两者的混合液），然后充入氧气，点燃，待燃烧完全后，充分振摇至燃烧瓶内白色烟雾完全被吸收为止。然后用银量法测定其含量。本法是分解有机化合物比较通用的方法。





2. 氧瓶燃烧法

❖ **二氯酚的测定**：精密称取本品20mg，用氧瓶燃烧法破坏，用10ml 0.1mol/L的NaOH溶液与H₂O₂组成的混合液吸收，待反应完全后，微微煮沸10分钟，除去多余的H₂O₂，冷却至室温，加稀HNO₃ 5ml，AgNO₃滴定液(0.2mol/L) 25.00ml，振摇使Cl⁻沉淀完全后过滤，用纯化水洗涤沉淀，合并滤液，以铁铵矾为指示剂，用NH₄SCN滴定液(0.02mol/L)滴定滤液。每1分子二氯酚经氧瓶燃烧法破坏后能产生2个Cl⁻。





(三) 形成难溶性银盐的有机化合物的测定

●如巴比妥类药物的含量

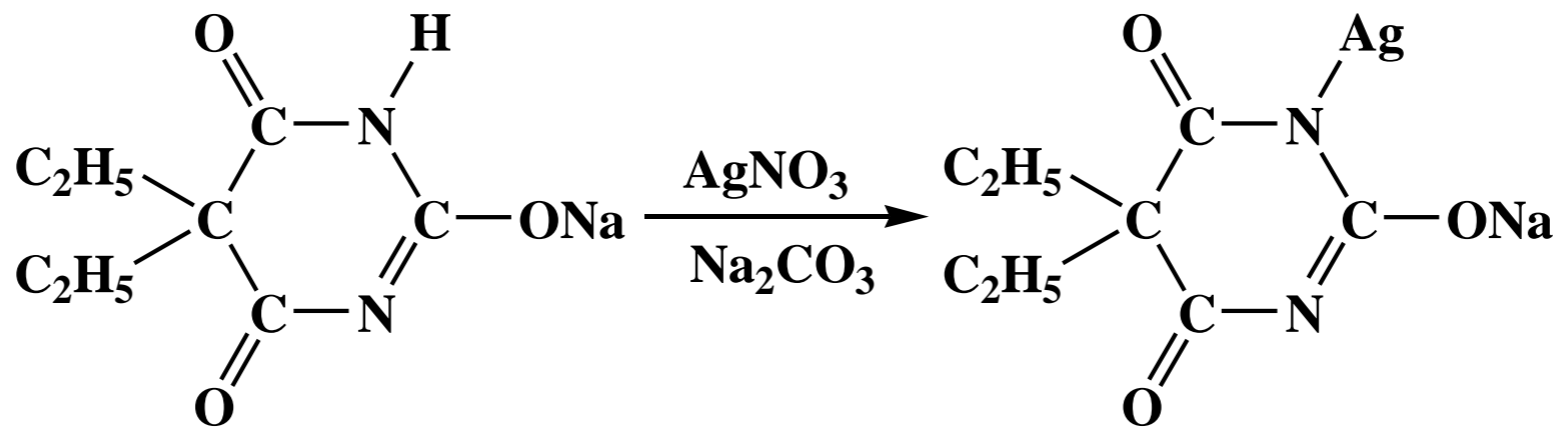
- 巴比妥类药物为巴比妥酸（丙二酰脲）的衍生物，由于本类药物都具有1, 3-二酰亚胺基团（-CO-NH-CO-），能使其分子互相变异形成烯醇式结构，在水溶液中发生二级电离呈弱酸性，所以其能与碳酸钠或氢氧化钠反应形成水溶性钠盐，其钠盐与 AgNO_3 反应，首先生成可溶性的一银盐，当 AgNO_3 溶液稍过量时，便可生成难溶性的二银盐白色沉淀，以此指示滴定终点的到达。



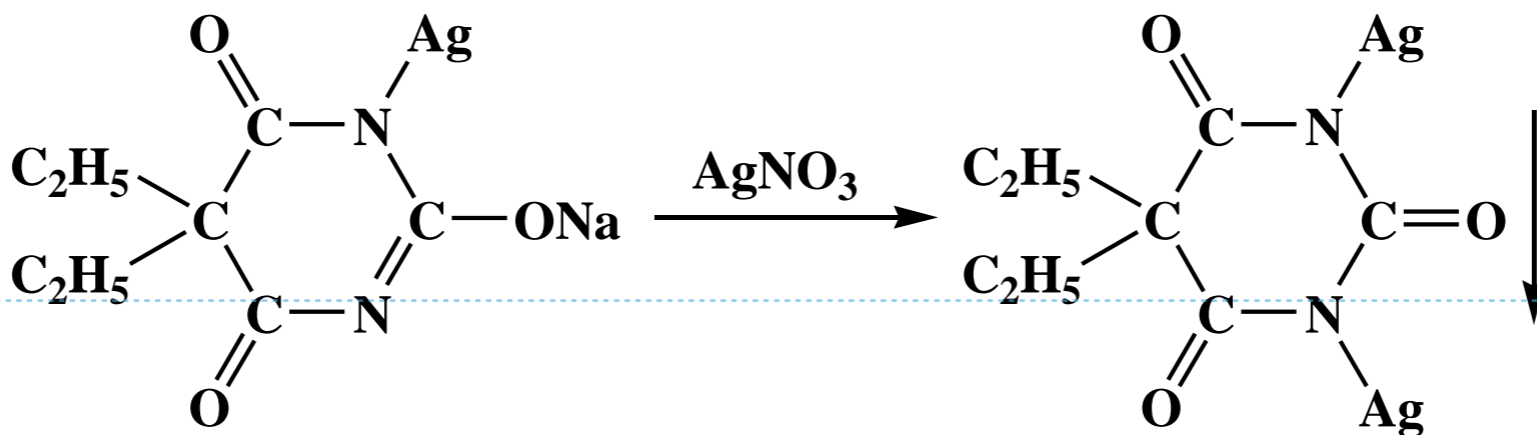
(三) 形成难溶性银盐的有机化合物的测定

例如：巴比妥的测定

终点前：



终点时：



❗ 为了减小目测带来的误差和温度变化的影响，经试验采用甲醇和3%的无水碳酸钠作为滴定溶剂，采用银-玻璃电极系统，以电位法指示终点，可提高测定结果的准确度。

小结

- 一、银量法是以生成难溶性银盐为基础的沉淀滴定法，用于测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 Ag^+ 。
- 二、银量法根据指示剂不同分为铬酸钾指示剂法；吸附指示剂法；铁铵矾指示剂法。
- 三、银量法使用滴定液： AgNO_3 、 NH_4SCN (或 KSCN)。配制方法：间接配制法。
- 四、标定 AgNO_3 滴定液的基准物质： NaCl 。方法：吸附指示剂法 NH_4SCN 滴定液和 AgNO_3 滴定液比较标定。



药品

第七章 沉淀滴定法

THANKS

谢谢观看