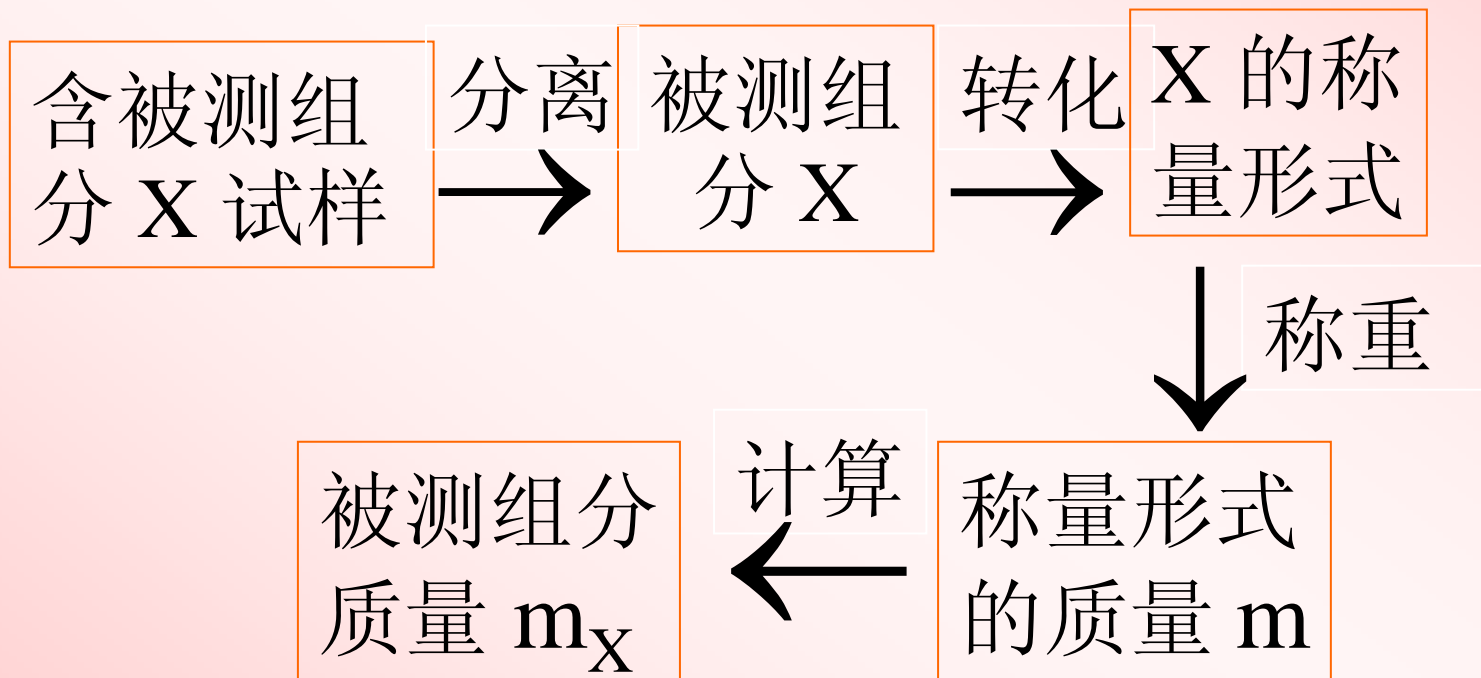


第5章 重量分析法和沉淀滴定法

Gravimetric Analysis and Precipitation Titrations

5.1 重量分析法概述

5.1.1 重量分析法过程及特点



特点:

①直接称量分析，不需标准溶液或标准试样。

②准确度高,相对误差约为 0.1% ~ 0.2% 。

(常量测定 Si, S, Ni, P, Zr, Hf, Nb, Ta 等)

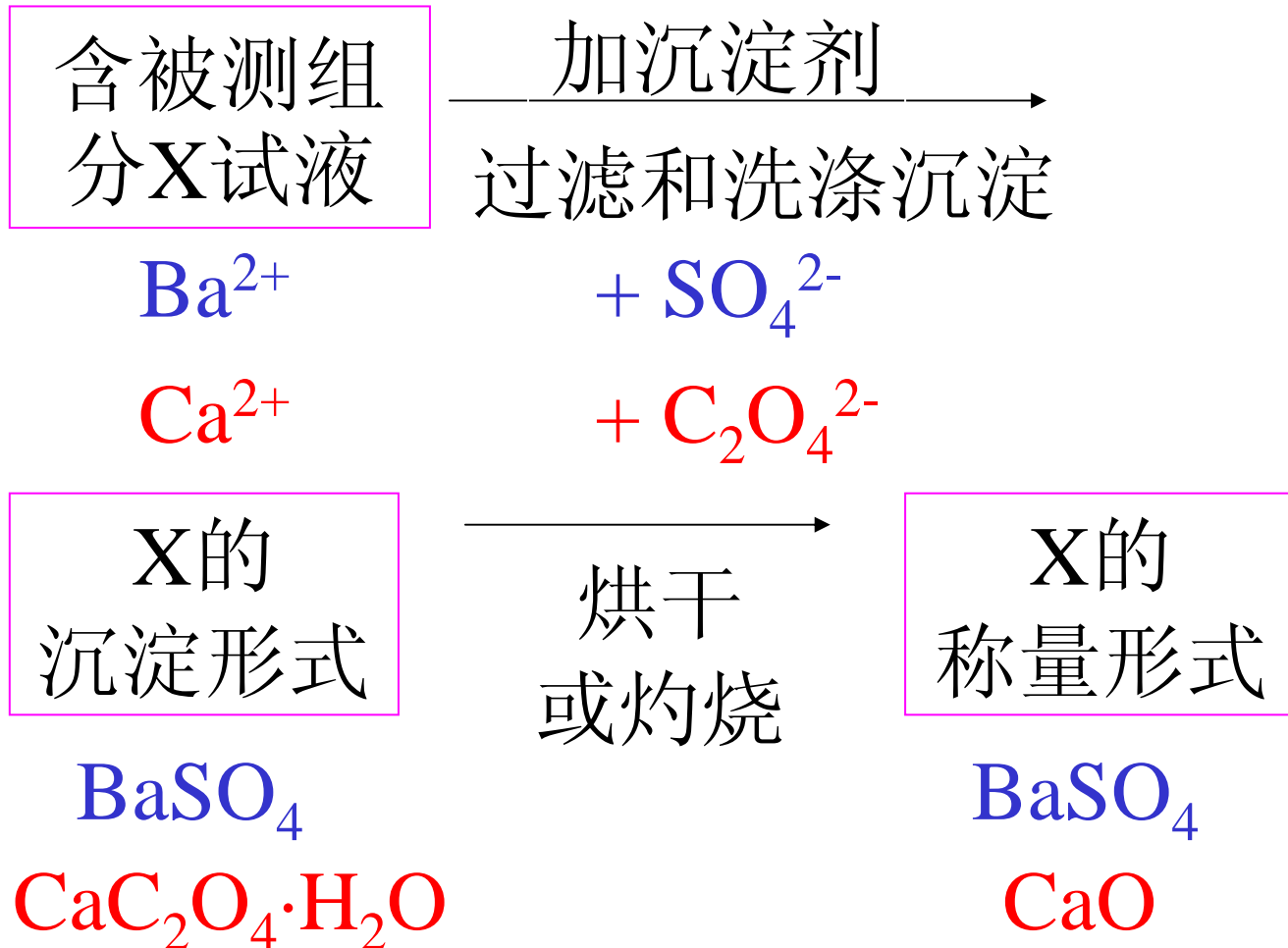
③耗时多，周期长。

5.1.2 重量分析法的分类

(根据分离法的不同分类)

- 1、沉淀法：将被测组分以微溶化合物的形式沉淀出来而分离。
- 2、气化法：通过加热或其它方法使试样中的待测组分挥发逸出而分离。
- 3、电解法：用电子作沉淀剂，使金属离子在电极上还原析出而分离。

沉淀法(Precipitation Method):



5.1.3 对沉淀形式和称量形式的要求

1、对沉淀形式的要求：

溶解度必须很小，应易于过滤和洗涤，应尽量纯净，易于转化为称量形式。

2、对称量形式的要求：

有稳定的化学组成，性质稳定，不受空气中水， CO_2 ， O_2 的影响，摩尔质量要大，待测组分在称量形式中含量要小。

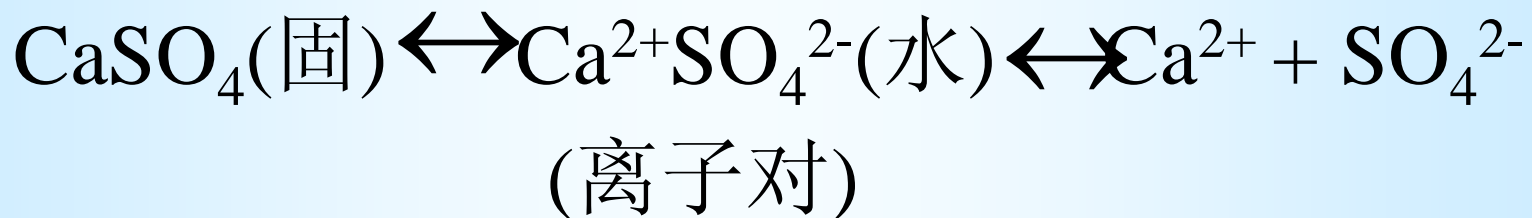
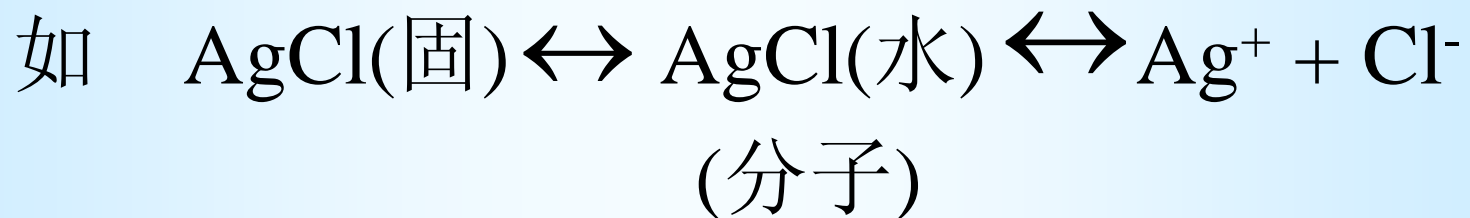
5.2 沉淀的溶解度及其影响因素

5.2.1 溶解度、活度积和溶度积

1、固有溶解度 S°

微溶化合物以分子或离子对形式溶解在水中的能力可用固有溶解度表示。

以 1 : 1 型微溶化合物MA在水中溶解并达到饱和的平衡关系为例：



根据 MA(固) 和 MA(水)的平衡, 可得

$$S^\circ(\text{平衡常数}) = a_{\text{MA}(\text{水})}$$

$$S^{\circ}(\text{平衡常数}) = a_{MA}(\text{水})$$

a_{MA} 为活度

如忽略离子强度的影响:

$$S^{\circ} = [MA(\text{水})] \quad \text{单位: mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

S° 为物质的固有溶解度或分子溶解度.

一般微溶化合物的 S° : $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$.

2、溶解度 S (Solubility)

是微溶化合物在溶解平衡过程中所有溶解出来的组分的浓度的总和，用 S 表示。

根据 $\text{MA(固)} \leftrightarrow \text{MA(水)} \leftrightarrow \text{M}^{n+} + \text{A}^{n-}$

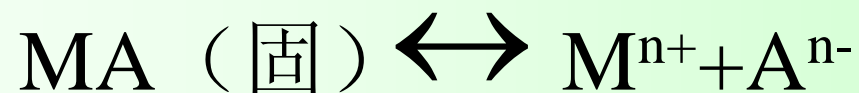
忽略离子强度的影响，可得

$$S = [\text{MA(水)}] + [\text{M}^{n+}] = [\text{MA(水)}] + [\text{A}^{n-}]$$

$$S = S^{\circ} + [\text{M}^{n+}] = S^{\circ} + [\text{A}^{n-}] \quad \text{单位: mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3、活度积和溶度积：

如只考虑 MA 微溶化合物的下列溶解平衡

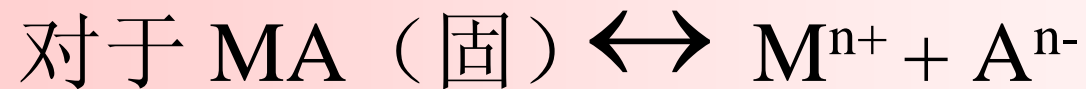


则溶解平衡常数：

$$K_{sp}^0 = a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{n-}} \quad a \text{ 为活度}$$

K_{sp}^0 称为该微溶化合物的活度积常数，
简称活度积。

3、活度积和溶度积（接上页）：



如忽略离子强度的影响，则溶解平衡常数可表示为：

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}]$$

K_{sp} 称为微溶化合物的溶度积常数
简称 **溶度积** (Solubility product)

活度积与溶度积的关系

$$\begin{aligned}K_{sp}^{\circ} &= a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}} \\&= \gamma_{M^{n+}} \cdot [M^{n+}] \cdot \gamma_{A^{n-}} [A^{n-}] \\&= K_{sp} \cdot \gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{A^{n-}}\end{aligned}$$

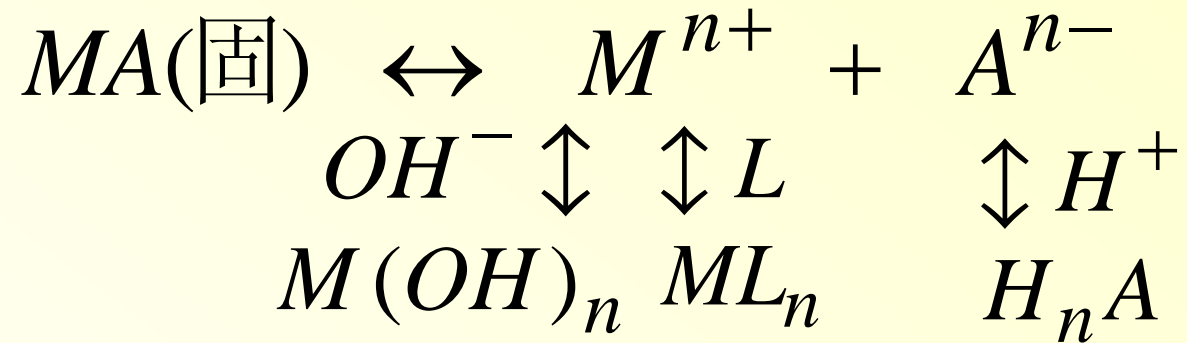
所以

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^{\circ}}{\gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{A^{n-}}} \quad \gamma_{M^{n+}}, \gamma_{A^{n-}} \text{ 活度系数}$$

- **说明：**
- 附录表17中的溶度积，均为活度积。
- 分析化学中，由于微溶化合物的溶解度一般都很小，溶液中的离子强度不大，故通常不考虑离子强度的影响。此时，一般活度积作为溶度积使用。
- 如果溶液中的离子强度较大，则应考虑活度积和溶度积的区别。

4、条件溶度积

当溶解平衡中存在多种副反应时：



主反应的溶解平衡常数 K_{sp}' 称条件溶度积。

如忽略离子强度的影响，

$$K_{sp}' = [M'] [A']$$

- 条件溶度积与溶度积的关系

$$\begin{aligned}K'_{sp} &= [M'] [A'] = \alpha_M \cdot [M] \cdot \alpha_A [A] \\ &= K_{sp} \alpha_M \cdot \alpha_A\end{aligned}$$

所以

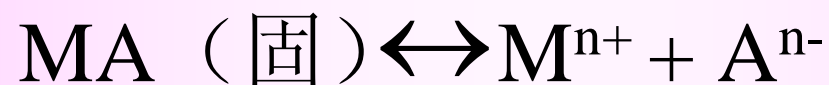
$$K_{sp} = \frac{K'_{sp}}{\alpha_M \cdot \alpha_A} \quad \text{且} \quad K'_{sp} > K_{sp}$$

α_M, α_A 为副反应系数

5、微溶化合物在纯水中的溶解度计算：

(1) 1 : 1型的MA微溶化合物

对下列溶解平衡, 设溶解度为S



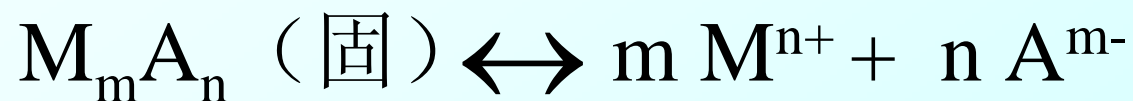
平衡时 $[\text{M}^{n+}] = S$, $[\text{A}^{n-}] = S$

根据溶度积关系式 $K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}] = S^2$

$$s = \sqrt{K_{sp}}$$

(2) $M_m A_n$ 型(如 Ag_2CrO_4) 微溶化合物

设下列溶解平衡的溶解度为 S



达平衡时 $[M^{n+}] = m S$ $[A^{m-}] = n S$

根据 $K_{sp} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}}$$

5.2.2 影响沉淀溶解度的因素

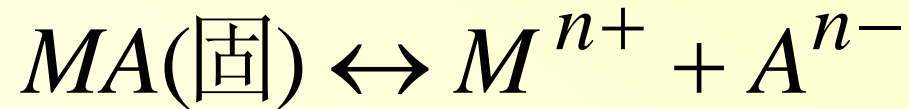
1、同离子效应

沉淀反应达平衡后，加入适当过量的含某一构晶离子的试剂或溶液，使沉淀的溶解度减小的现象。

以1：1型的MA(固)的溶解平衡为例



M^{n+}, A^{n-} 称构晶离子



例如加入 A^{n-} 适当过量至浓度为 $C_{A^{n-}}$,
可使平衡向左移动。

①对溶解度 S 的影响：使 S 减小。

②有同离子效应时溶解度 S 的计算：

设平衡时溶解度为 S ，则

$$[M^{n+}] = S, \quad [A^{n-}] = S + C_{A^{n-}} \approx C_{A^{n-}}$$

因为 $[M^{n+}] = S$, $[A^{n-}] = S + C_{A^{n-}} \approx C_{A^{n-}}$

根据溶度积关系式:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [M^{n+}][A^{n-}] \quad \text{所以} \\ &= S \cdot C_{A^{n-}} \end{aligned} \quad S = \frac{K_{sp}}{C_{A^{n-}}}$$

同理, 当加入 M^{n+}
过量至 $C_{M^{n+}}$ 时, 得

$$S = \frac{K_{sp}}{C_{M^{n+}}}$$

2、盐效应（在强电解质存在下）

①对溶解度 S 的影响：使 S 增大

② 溶解度 S 的计算(如1 : 1型微溶化合物)：

用溶度积和活度积的关系式进行计算。

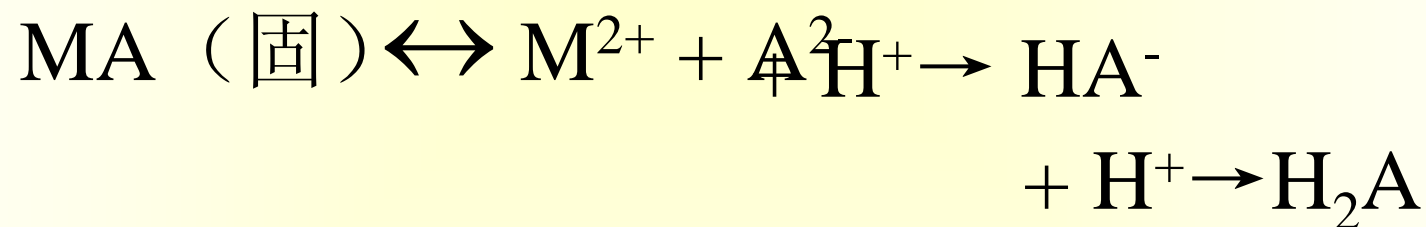
$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{sp}^{\circ}}{\gamma_{M^{+}} \cdot \gamma_{A^{-}}}}$$

$\gamma_{M^{+}}, \gamma_{A^{-}}$ 为活度系数。

3、酸效应(溶液酸度对沉淀溶解度的影响):

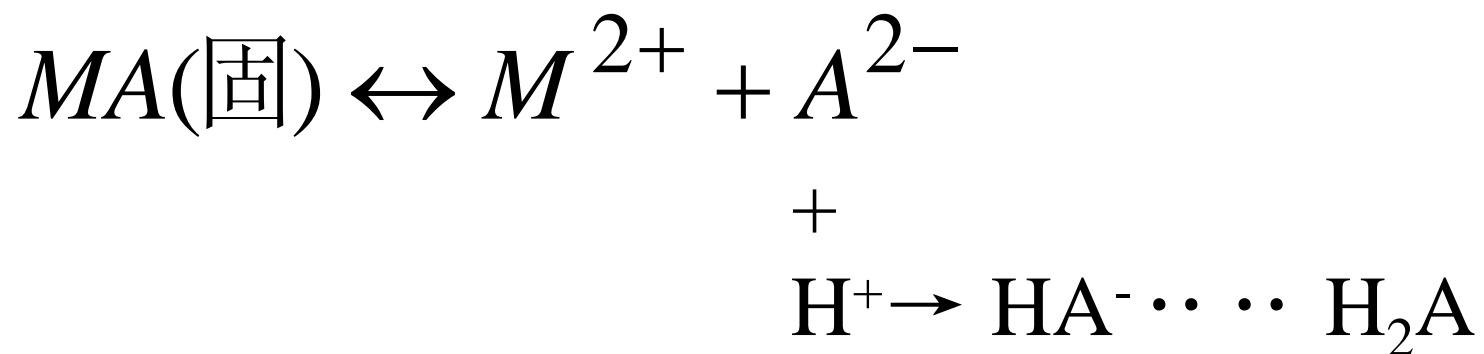
①对溶解度 S 的影响: **使 S 增大**

以二元弱酸 H_2A 的微溶化合物 MA 为例



由于酸效应使平衡向右移动。

②有酸效应时溶解度 计算:



设平衡时溶解度为 S

$$\text{则 } [M^{2+}] = S$$

$$[A^{2-}] = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = S$$

因为 $[M^{2+}] = S$

$$[A^{2-}] = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = S$$

所以条件溶度积

$$K'_{sp} = [M^{2+}] \cdot [A^{2-}] = S \cdot S = S^2 \quad (1)$$

根据酸效应系数的定义

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}]}$$

(接上页)

$$K'_{sp} = [M^{2+}] \cdot [A^{2-}]$$
$$= [M^{2+}] \cdot [A^{2-}] \cdot \alpha_{A(H)}$$

所以

$$K'_{sp} = K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)} \quad (2)$$

由(1)式已知

$$K'_{sp} = S^2$$

所以

$$S^2 = K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)}$$

因为

$$S^2 = K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)}$$

所以

$$S = \sqrt{K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)}}$$

不同类型沉淀，在酸效应存在时
其溶解度的计算公式不同。

请参见 P181 例 2, 3, 4 。

③沉淀时的酸度条件

如形成弱酸盐沉淀 CaCO_3 ， MgNH_4PO_4 等应在较低的酸度下进行；

如形成弱酸沉淀 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等：

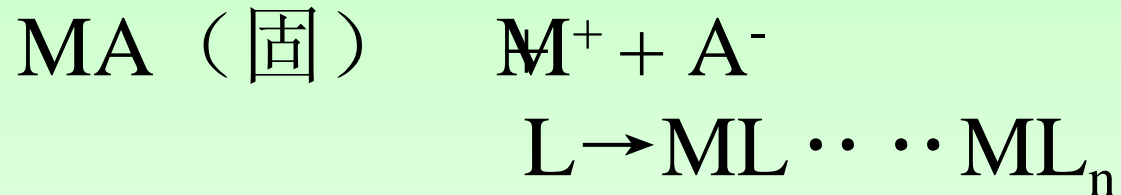
因易溶于碱，应在强酸性溶液中进行。

如形成强酸盐沉淀 AgCl 等，溶液的酸度对沉淀的溶解度影响不大。

4、络合效应：

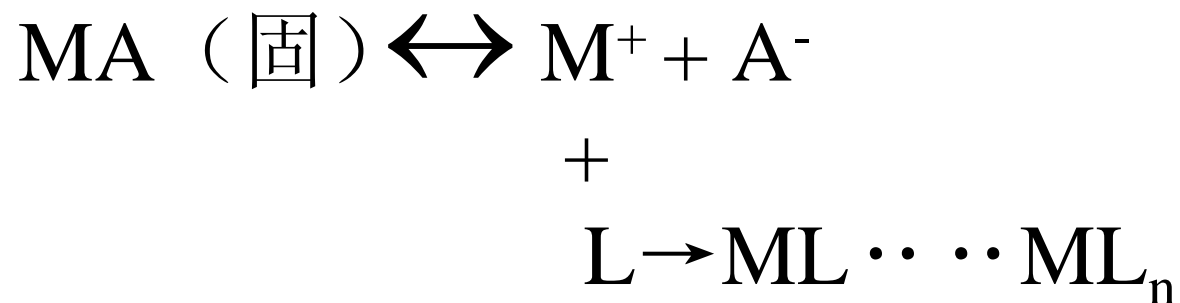
当溶液中存在能与构晶离子生成可溶性络合物的络合剂 L 时，产生络合效应。

①对溶解度 S 的影响：使 S 增大



由于络合效应使平衡向右移动。

②有络合效应时溶解度的计算:



设平衡时溶解度为 S

即 $[\text{A}^-] = S$

$$[\text{M}^{+}] = [\text{M}^+] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n] = S$$

因为 $[A^-] = S$

$$[M^{+'}] = [M^+] + [ML] + \dots + [ML_n] = S$$

所以条件溶度积

$$K'_{sp} = [M^{+'}] \cdot [A^-] = S \cdot S = S^2 \quad (1)$$

根据络合效应系数 $\alpha_{M(L)} = \frac{[M^{+'}]}{[M^+]}$

$$K'_{sp} = [M^{+'}] \cdot [A^-] = \alpha_{M(L)} [M^+] \cdot [A^-]$$

即 $K'_{sp} = [M^{+/'}] \cdot [A^-] = \alpha_{M(L)} [M^+] \cdot [A^-]$

得 $K'_{sp} = \alpha_{M(L)} \cdot K_{sp}$

由 (1) 式 $K'_{sp} = S^2$

所以 $S^2 = \alpha_{M(L)} \cdot K_{sp}$

$$S = \sqrt{K_{sp} \cdot \alpha_{M(L)}}$$

络合效应存在时的计算请参见 P184 例5。

③沉淀剂的用量:

沉淀剂适当过量，同离子效应起主导作用；

如沉淀剂本身是强电解质或络合剂，沉淀剂过量太多，则会产生盐效应或络合效应。

- 一般情况下，沉淀剂过量50%—100%是合适的，如果沉淀剂不是易挥发的，则以过量20%~30%为宜。

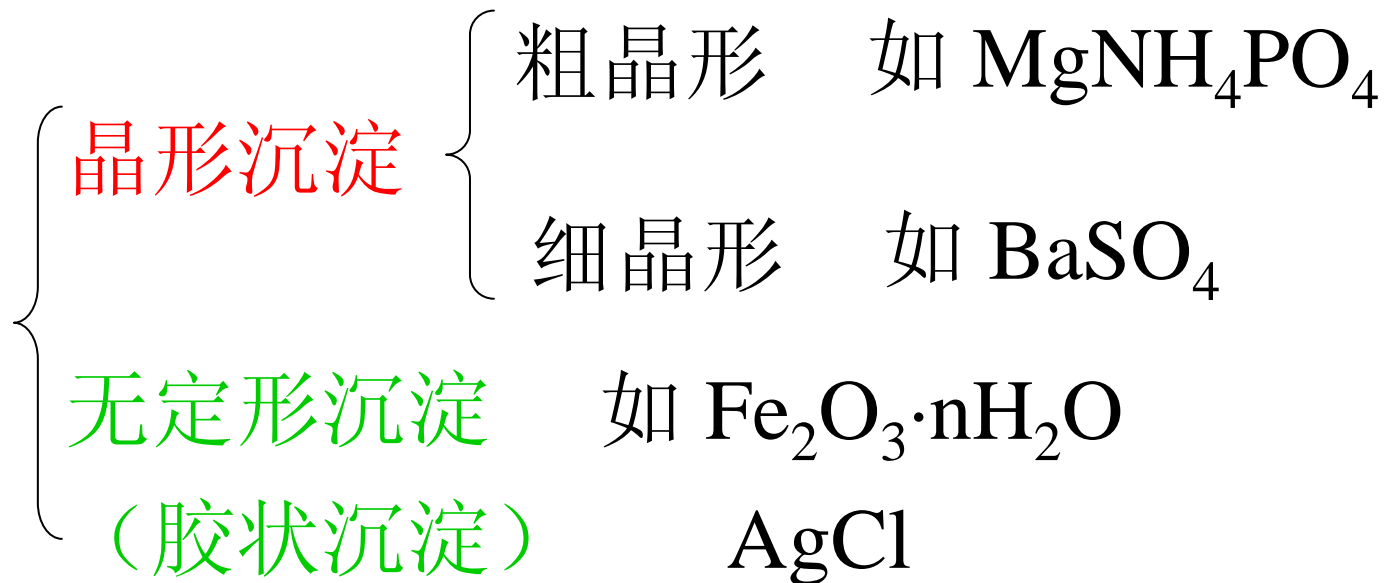
5、影响沉淀溶解度的其它因素：

温度、溶剂、沉淀颗粒大小，形成胶体溶液，沉淀析出形态等。

5.3 沉淀的类型及形成过程

5.3.1 沉淀的类型及分散度

1、沉淀的类型与差别



差别	沉淀颗粒直径	沉淀外形	内部排列	形成原因
晶形沉淀	$\Phi 0.1 \sim 1 \mu m$	晶状 体积小	结构紧密 规则 易沉降	定向速度 大于 聚集速度
无定形沉淀	$\Phi < 0.02 \mu m$	絮状 体积庞大	结构疏松 杂乱 无章	聚集速度 大于 定向速度

2、沉淀的分散度（表示沉淀颗粒大小）
用槐氏(Von Weimarn)经验公式定性说明

$$\text{分散度} = K \times \frac{c_Q - s}{s} \quad K \text{ 为常数}$$

c_Q 为加入沉淀剂瞬间沉淀物质的浓度；

$\frac{c_Q - s}{s}$ 为开始沉淀时沉淀物质的溶解度；

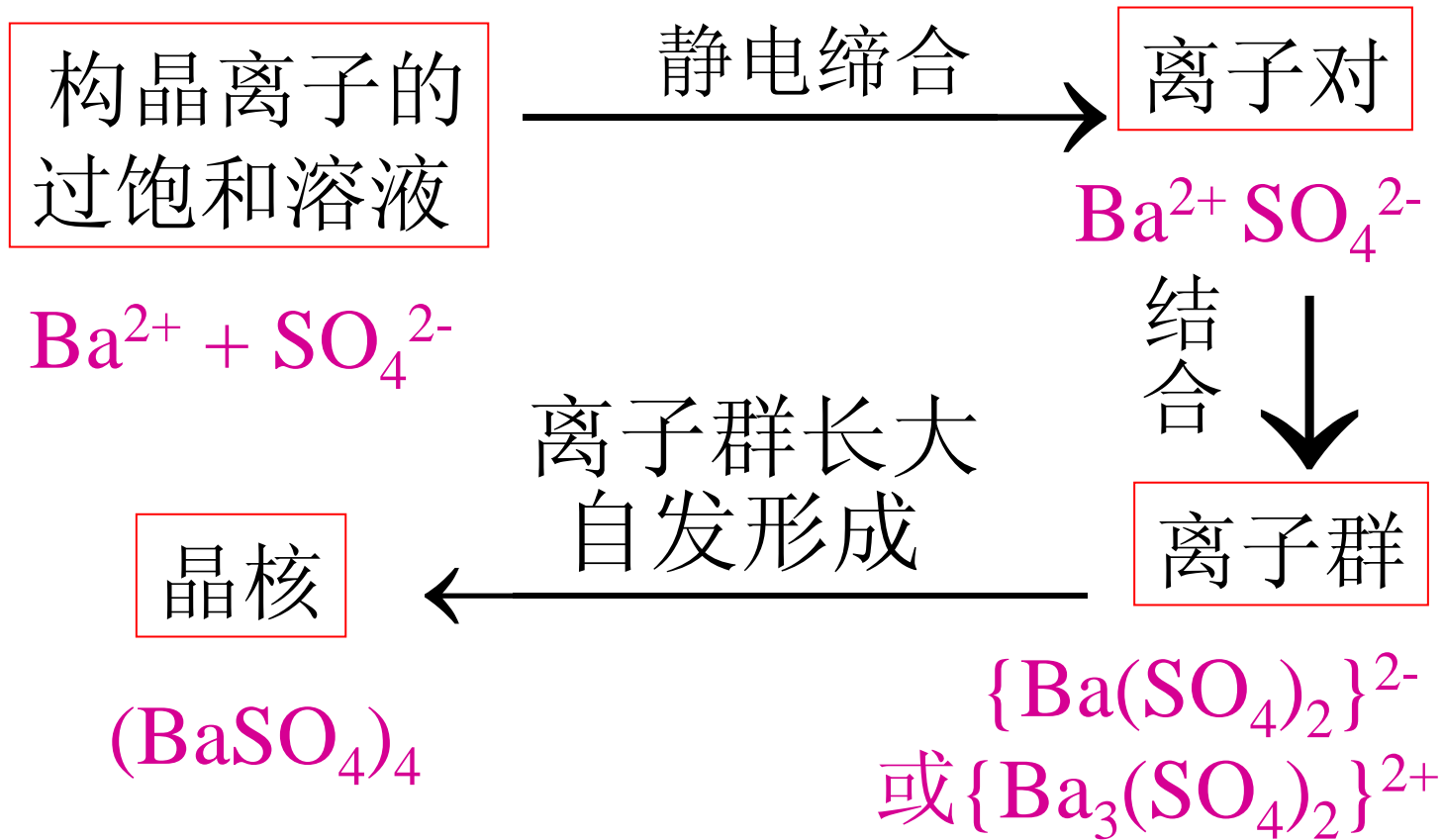
s 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度。

沉淀颗粒大小 与 分散度 = $K \times \frac{c_Q^{-s}}{s}$

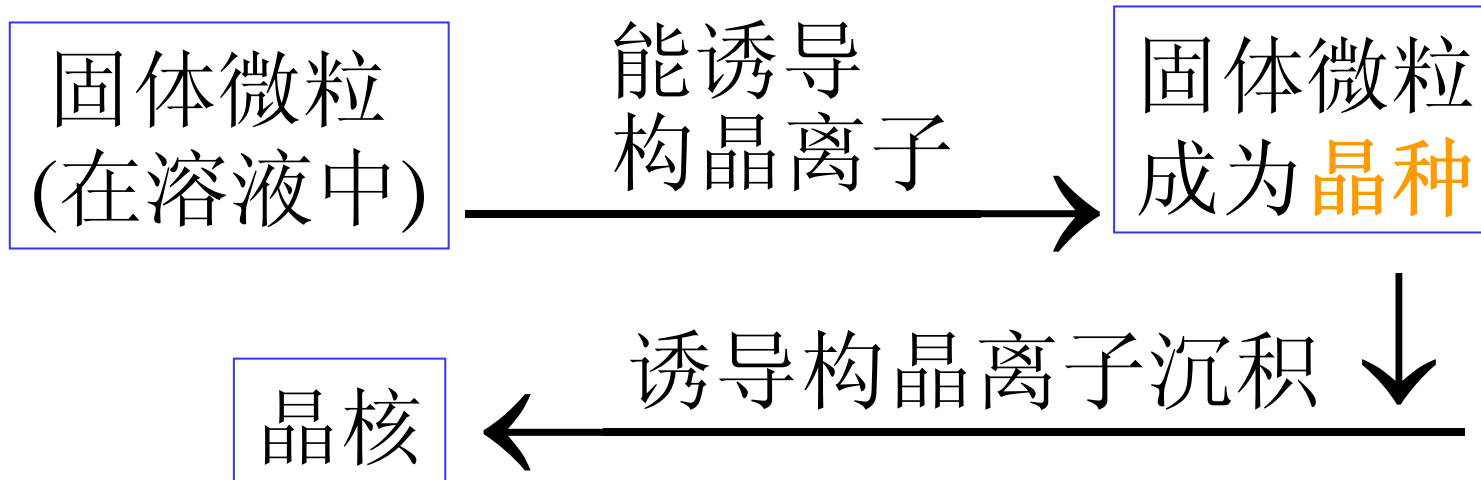
$\frac{c_Q^{-s}}{s}$	分散度	晶核数	晶形颗粒
大	大	多	小
小	小	少	大

5.3.2 晶核的形成过程

1、均相成核作用



2、异相成核作用



可见，晶核数目等于固体微粒数目。
溶液中的固体微粒来源于容器、试剂、
溶剂及灰尘等。

晶核形成过程总结：

若溶液中只有异相成核作用，

晶核数目 = 固体微粒数目（恒定）。

易获得大颗粒的晶体。

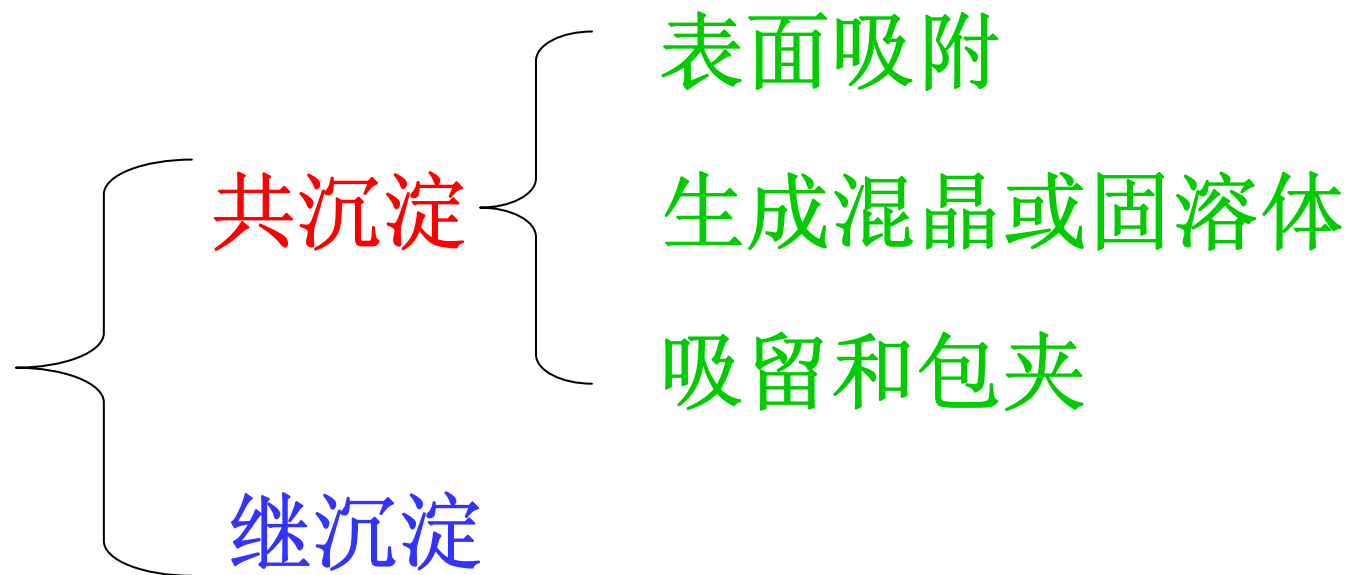
若溶液中即有均相成核，又有异相成核作用，

晶核数目 = 固体微粒数目（恒定）

+ 由构晶离子形成数目（新增）

易获得小颗粒的晶体。

5.4 影响沉淀纯度的主要因素

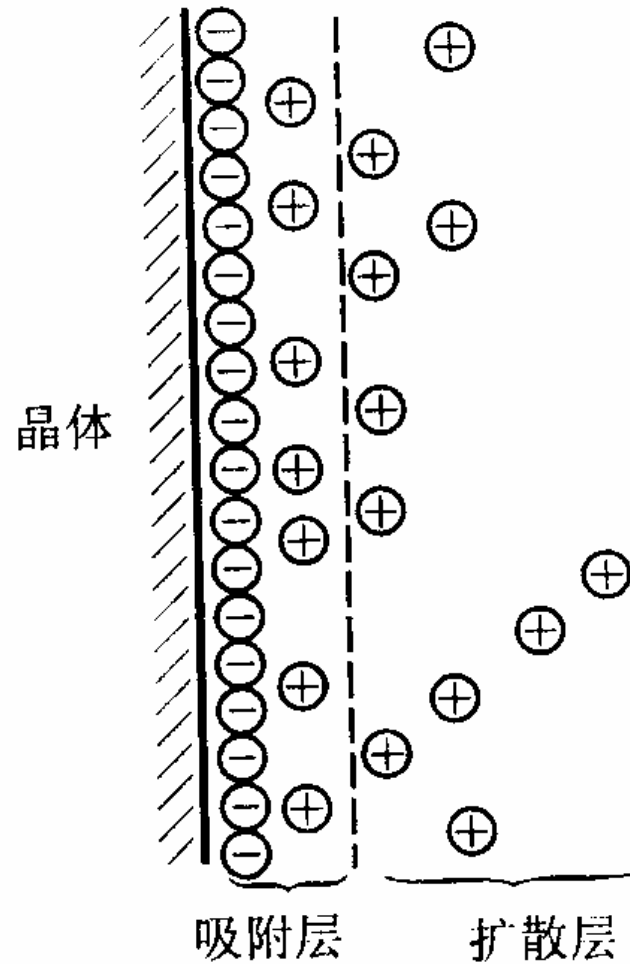


5.4.1 共沉淀现象

1、表面吸附 沉淀表面形成

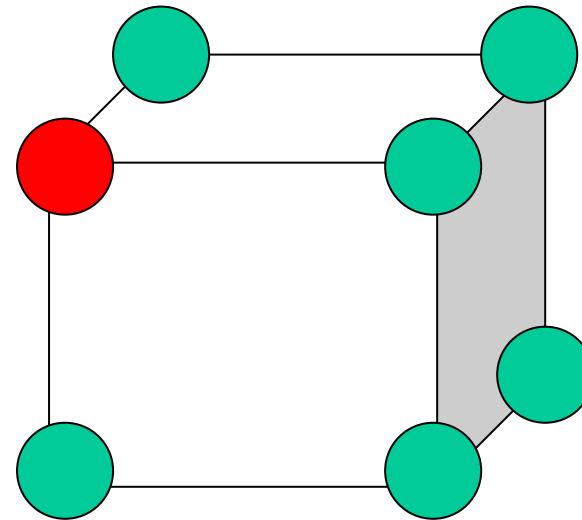
吸附层：
过量构晶离子

扩散层：
抗衡离子



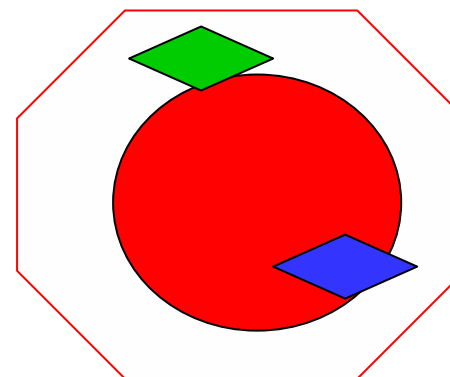
- 2、生成混晶或固溶体

杂质离子进入
构晶离子的晶格或
晶格空隙中，形成
混晶或异形混晶。
混晶的形成使沉淀
严重不纯。

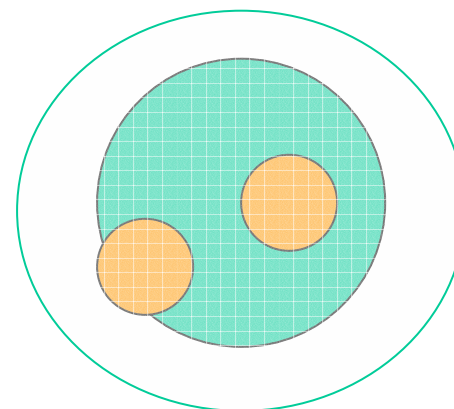


3、吸留(occlusion)和包夹(inclusion)

吸留（杂质离子）



包夹（母液）



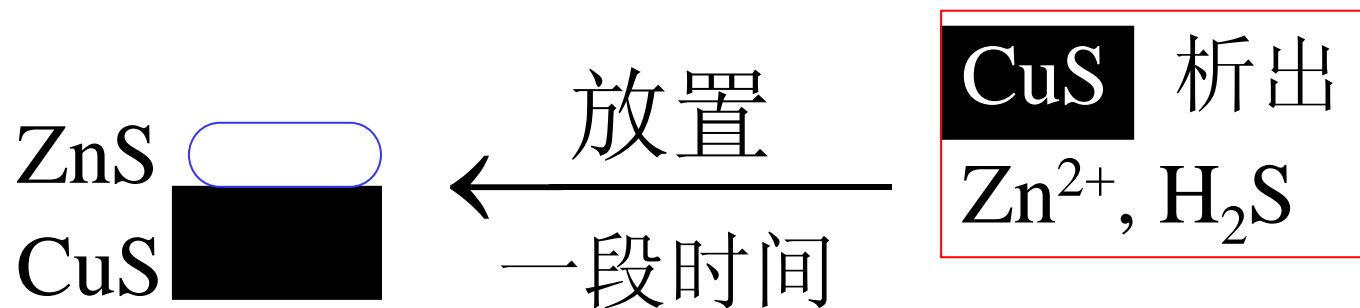
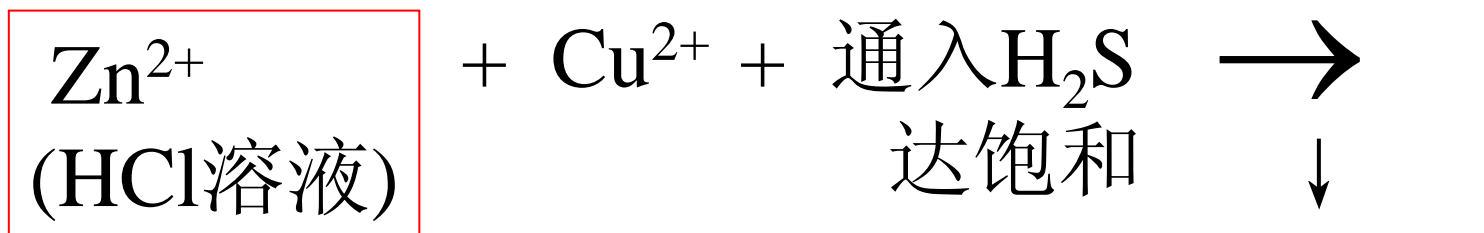
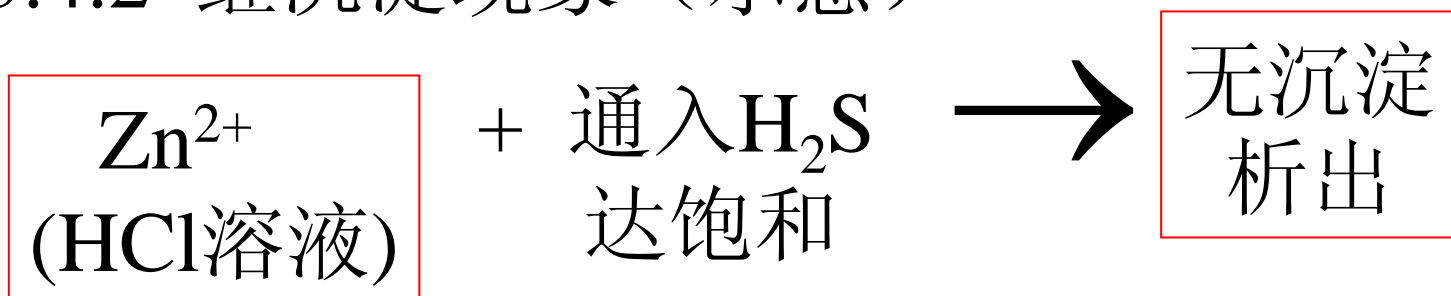
5.4.2 继沉淀(又称后沉淀)现象

溶液中某些组分析出沉淀后，另一种本来难以析出沉淀的组分，在该沉淀表面析出沉淀的现象。

继沉淀引入杂质的量，随沉淀在试液中放置时间的增长而增多；温度升高，继沉淀现象更严重。

沉淀类型相同的离子易发生继沉淀现象。如 ZnS 沉淀能在 CuS 表面上析出； CaC_2O_4 沉淀表面有 MgC_2O_4 沉淀析出。

5.4.2 继沉淀现象（示意）



5.4.3 减少沉淀玷污的方法

- 1、选择适当的分析步骤
- 2、选择合适的沉淀剂
- 3、改变杂质的存在形式
- 4、改善沉淀条件
- 5、再沉淀

5.5 沉淀条件的选择

5.5.1 晶形沉淀的沉淀条件

(以减小溶液的相对过饱和度为目的)

- 1、沉淀作用应在适当稀的溶液中进行；
- 2、在不断地搅拌下、缓慢地加入沉淀剂；
- 3、沉淀作用 在热溶液 中进行；
- 4、陈化。

陈化效果示意：

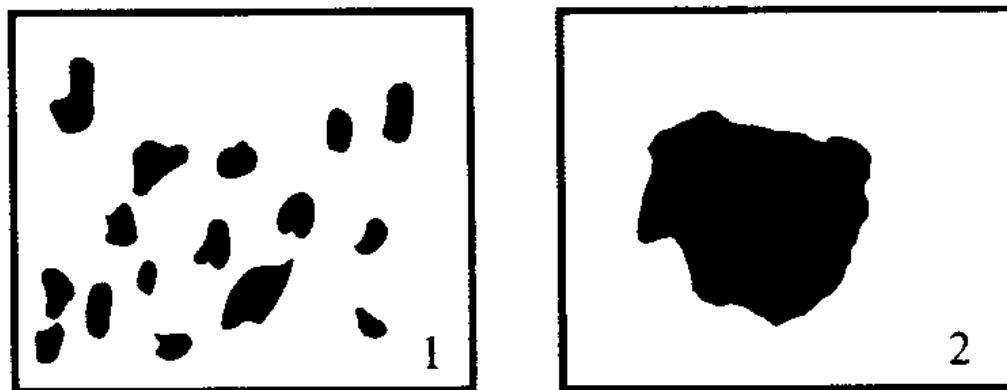


图 5-5 BaSO_4 沉淀的陈化效果

1. 未陈化 2. 室温下陈化四天

5.5.2 无定形沉淀的沉淀条件

(以设法破坏胶体，防止胶溶，加速沉淀微粒的凝聚为目的)

无定形沉淀： 颗粒直径 $< 0.02 \mu\text{m}$

胶体： 是某些物质以高分散的形式分布在一均匀的连续介质中。分散相粒子直径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.001 \mu\text{m}$ 。

- 无定形沉淀的沉淀条件

- 1、沉淀作用应当在较浓的溶液中进行；
- 2、沉淀作用应在热溶液中进行；
- 3、沉淀时加入大量电解质或某些能引起沉淀微粒凝聚的胶体；
- 4、不必陈化, 趁热过滤, 可减少杂质。

5.6 沉淀剂

5.6.1 无机沉淀剂

1、种类：

OH^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , S^{2-} 等。

2、使用方法：

①按照操作方法直接加入。

②通过均匀沉淀法在溶液内部产

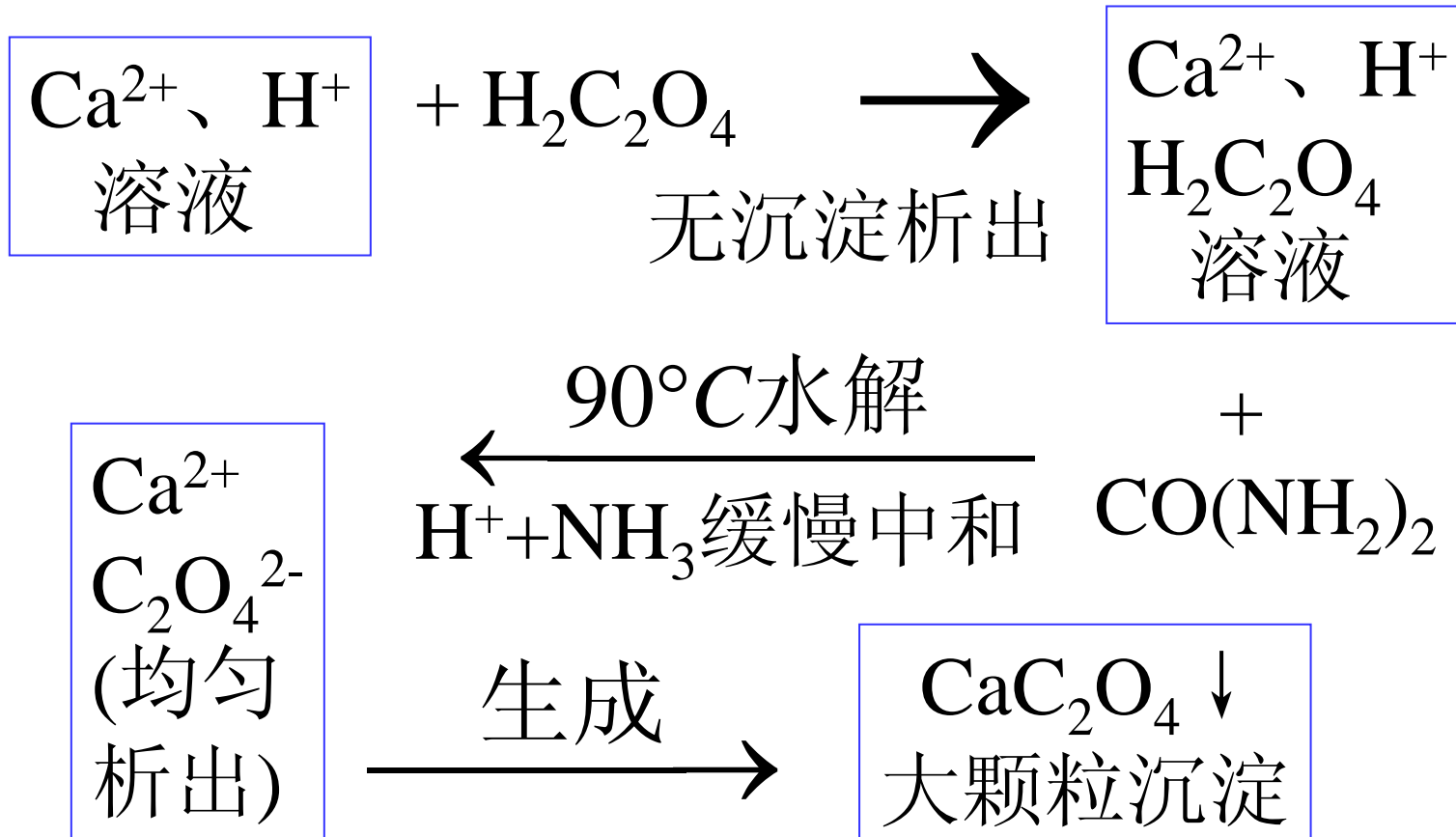
生。

- 均匀沉淀法：

通过化学反应，在溶液中逐步地、均匀地析出构晶离子（沉淀剂），使沉淀在溶液中缓慢地、均匀地析出，避免了局部过浓，从而获得大颗粒的晶形沉淀的方法。

化学反应：化合物水解、络合物分解反应和氧化还原反应等。

均匀沉淀法示例：沉淀溶液中的 Ca^{2+} 离子



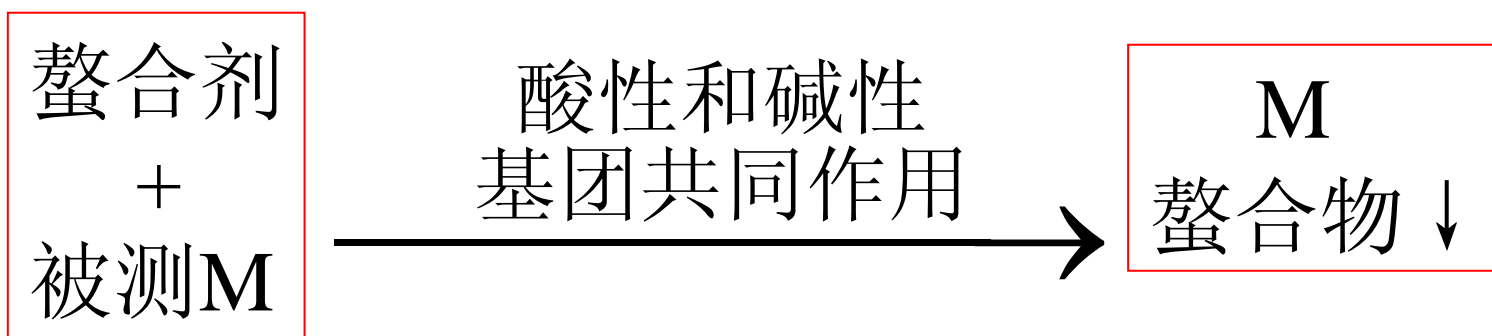
5.6.2 有机沉淀剂

1、生成螯合物的沉淀剂—螯合剂

结构中含有

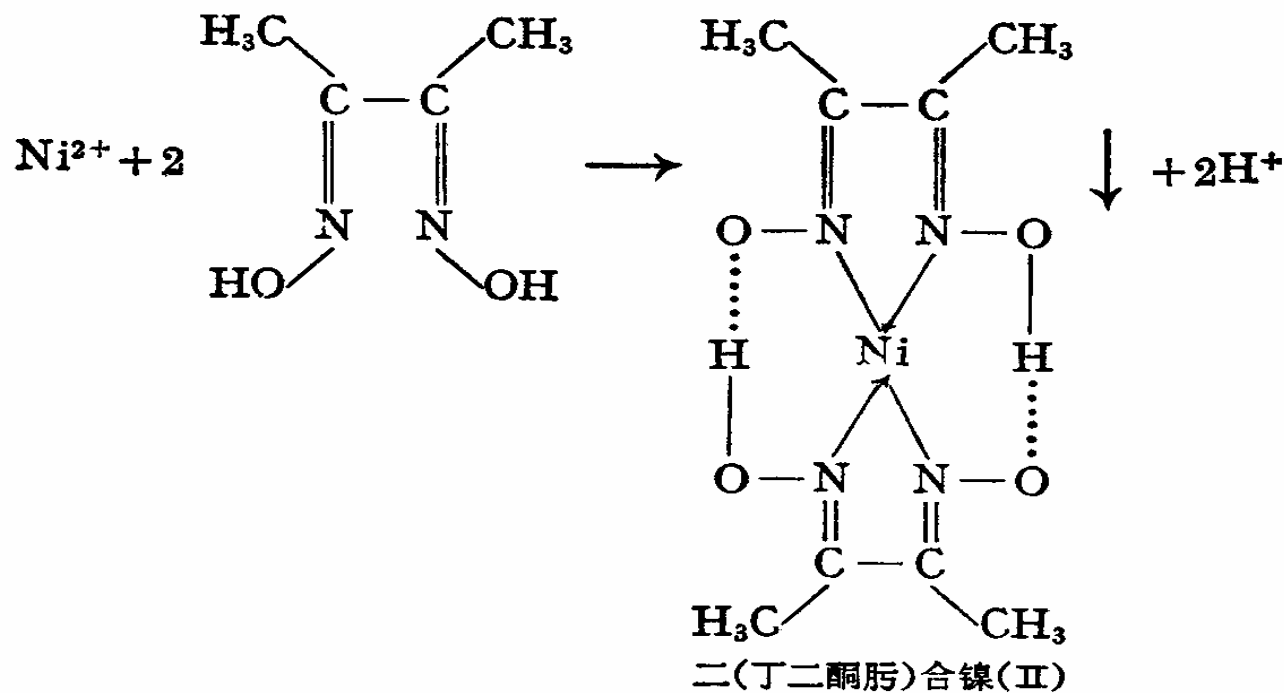
酸性基团：-OH，-COOH，-SH，-SO₃H

碱性基团：-NH₂，-NH，=N-，=CO

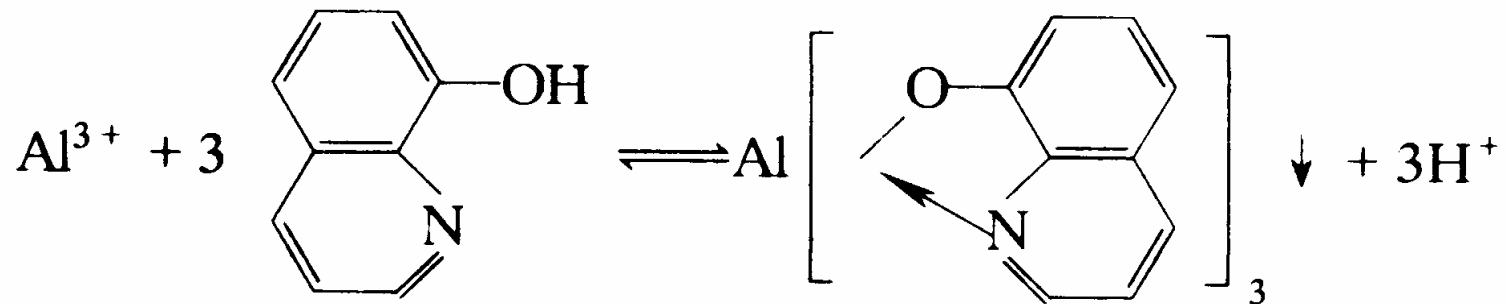


如在氨性溶液中，**丁二酮肟**与 Ni^{2+} 生成鲜红色的螯合物沉淀。

例如



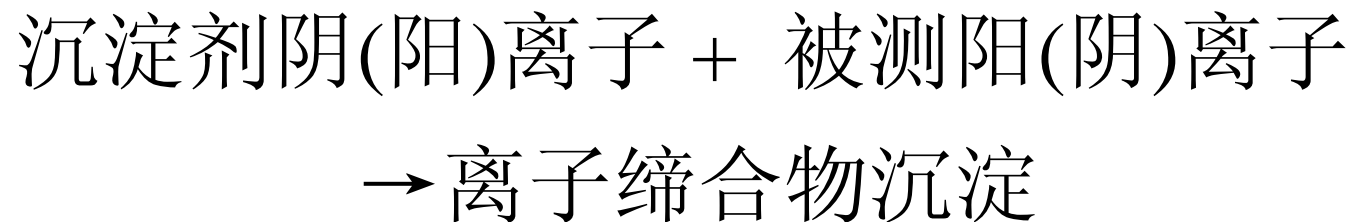
- 如在氨性溶液中，8-羟基喹啉可沉淀 Al^{3+} 离子。



2、生成离子缔合物的沉淀剂

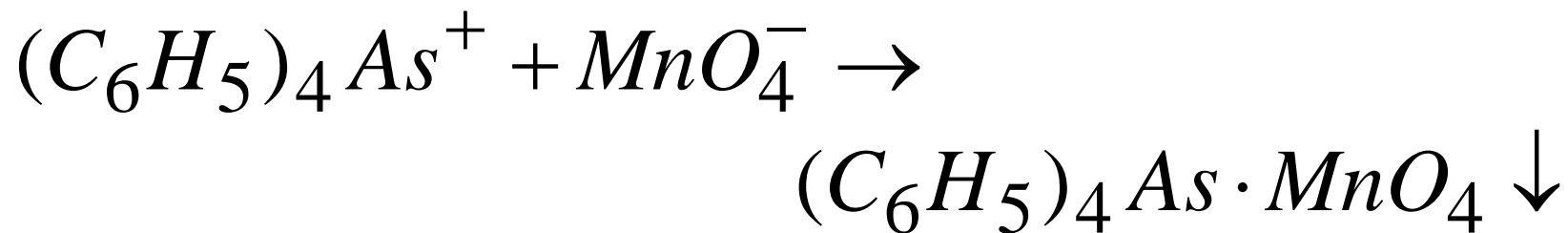
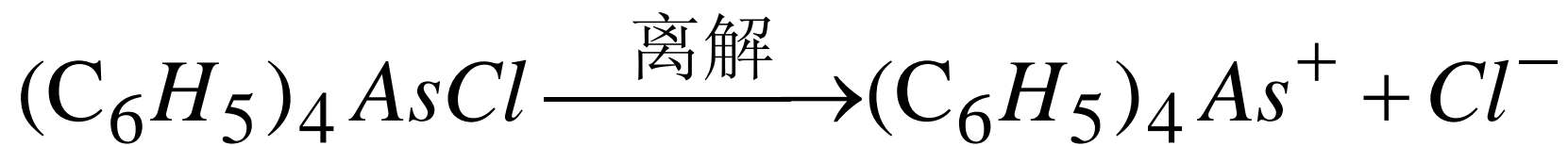
- ①相对分子质量较大且体积庞大；
- ②含较多的疏水基团：烷基、苯基、萘基、卤代烃基等；
- ③在水溶液中离解为阳离子或阴离子。

沉淀反应：

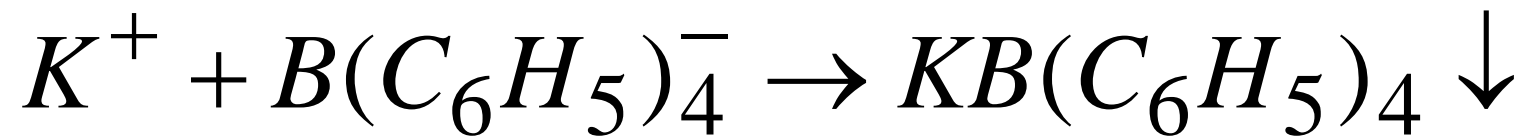
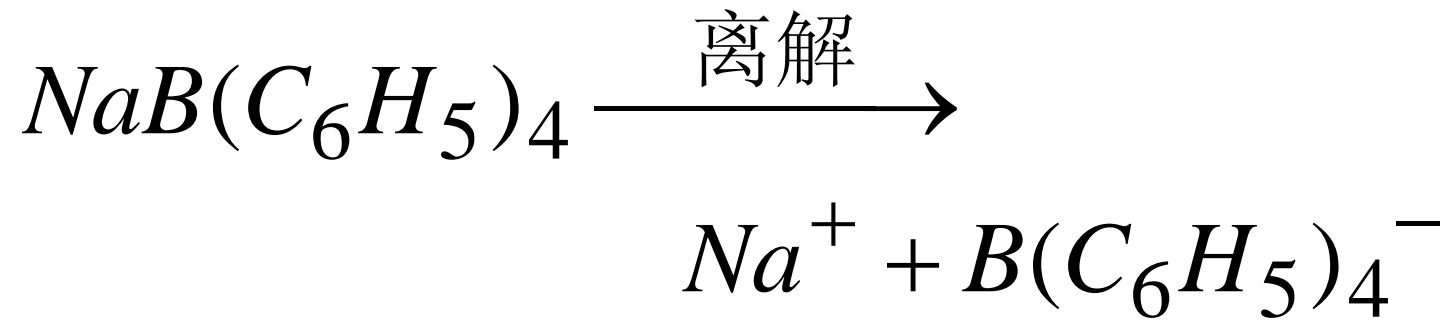


例：沉淀 MnO_4^- ，

用氯化四苯砷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ 。



例：沉淀 K^+ ，用四苯硼酸钠 $NaB(C_6H_5)_4$



5.7 沉淀滴定法

生成微溶性银盐的沉淀滴定法称为

银量法（Argentometric Method）

银量法主要用于测定 Cl^- ， Br^- ， I^- ，

SCN^- 和 Ag^+ 。

银量法

莫尔法

佛尔哈德法

法扬司法

5.7 .1 莫尔 (Mohr) 法

1、指示剂和滴定剂及其反应

指示剂: 铬酸钾 (K_2CrO_4)

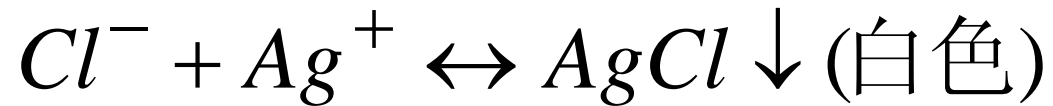
滴定剂: AgNO_3 标准溶液

滴定方式:

直接滴定测 Cl^- 或 Br^- ,

返滴定法可测 Ag^+ (先加入过量 NaCl)。

滴定反应：（以滴Cl⁻为例）



$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$

滴定终点时指示剂的反应：



$$K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12}$$

2、指示剂用量

实际用量： $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

如 K_2CrO_4 浓度过高：

溶液颜色过深，终点过早出现。

如 K_2CrO_4 浓度过低：

需要滴入较多的 Ag^+ ，终点出现过迟。

3、滴定时溶液酸度：一般 **pH 6.5 ~ 10.5**

如酸性大



如碱性强



如有铵盐存在，滴定酸度 **pH6.5 ~ 7.2**

如 $\text{pH} > 7.2$ ，析出 NH_3 ，形成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

5、干扰离子

如测 $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ 试样中的 Cl^- 时，
 PO_4^{3-} 与 Ag^+ 生成微溶性银盐而产生干
扰。

如测 BaCl_2 试样或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl}$ 试
样中的 Cl^- 时，

Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 将与 CrO_4^{2-} 生成沉淀而产
生干扰。

- 如测 FeCl_3 试样中的 Cl^- 时，
在莫尔法的 酸度条件下 Fe^{3+} 会发生水解而干扰。其它 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 等高价金属离子也会发生类似的干扰。
存在大量 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等有色离子时，影响终点观察而产生干扰。
有干扰离子存在时，可想办法消除或采用其它方法测定。

5.7.2 佛尔哈德 (Volhard) 法

1、指示剂和滴定剂

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

滴定剂： NH_4SCN (或 KSCN , NaSCN)

2、滴定方式：

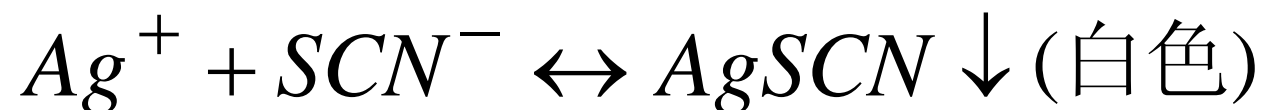
直接滴定法测 Ag^+

返滴定法测定卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)

及一些重金属硫化物。

(1) 直接滴定法测定 Ag^+

滴定反应:



$$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$$

滴定终点时 指示剂反应:



$$K=138$$

滴定酸度： $[\text{H}^+] = 0.1 \sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

酸度过低， Fe^{3+} 易水解。

指示剂用量： $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

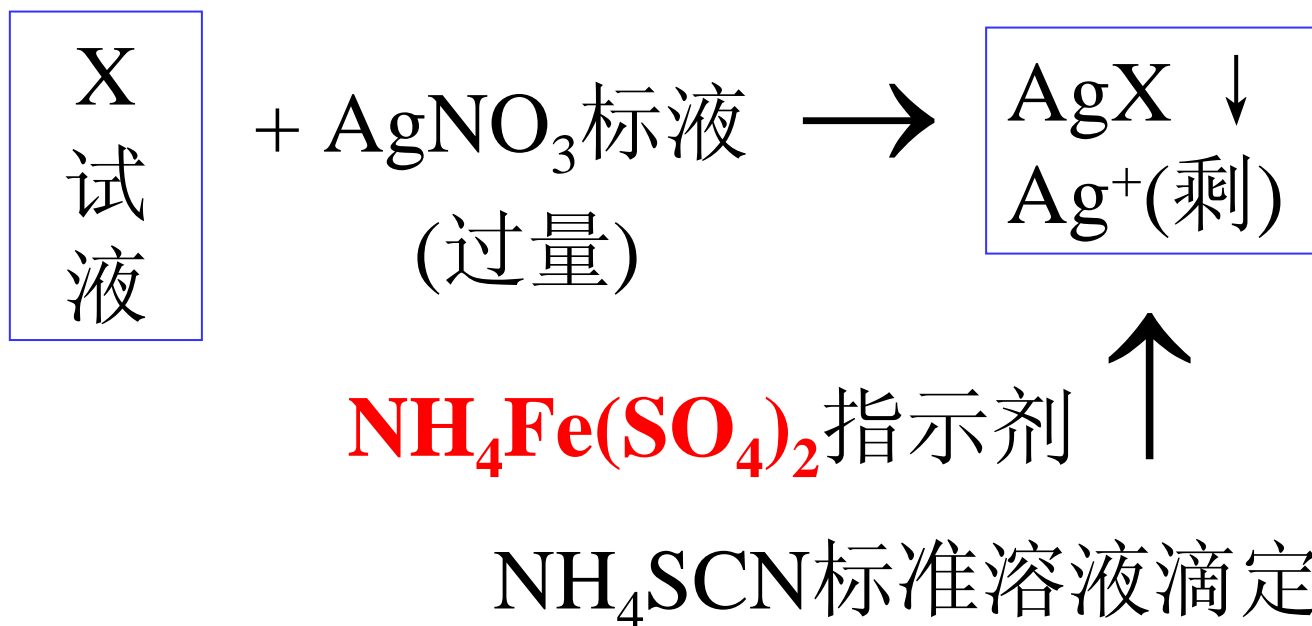
浓度过大， Fe^{3+} 黄色干扰终点的观察。

浓度过低，不能观察到 **FeSCN^{2+}** 的红色。

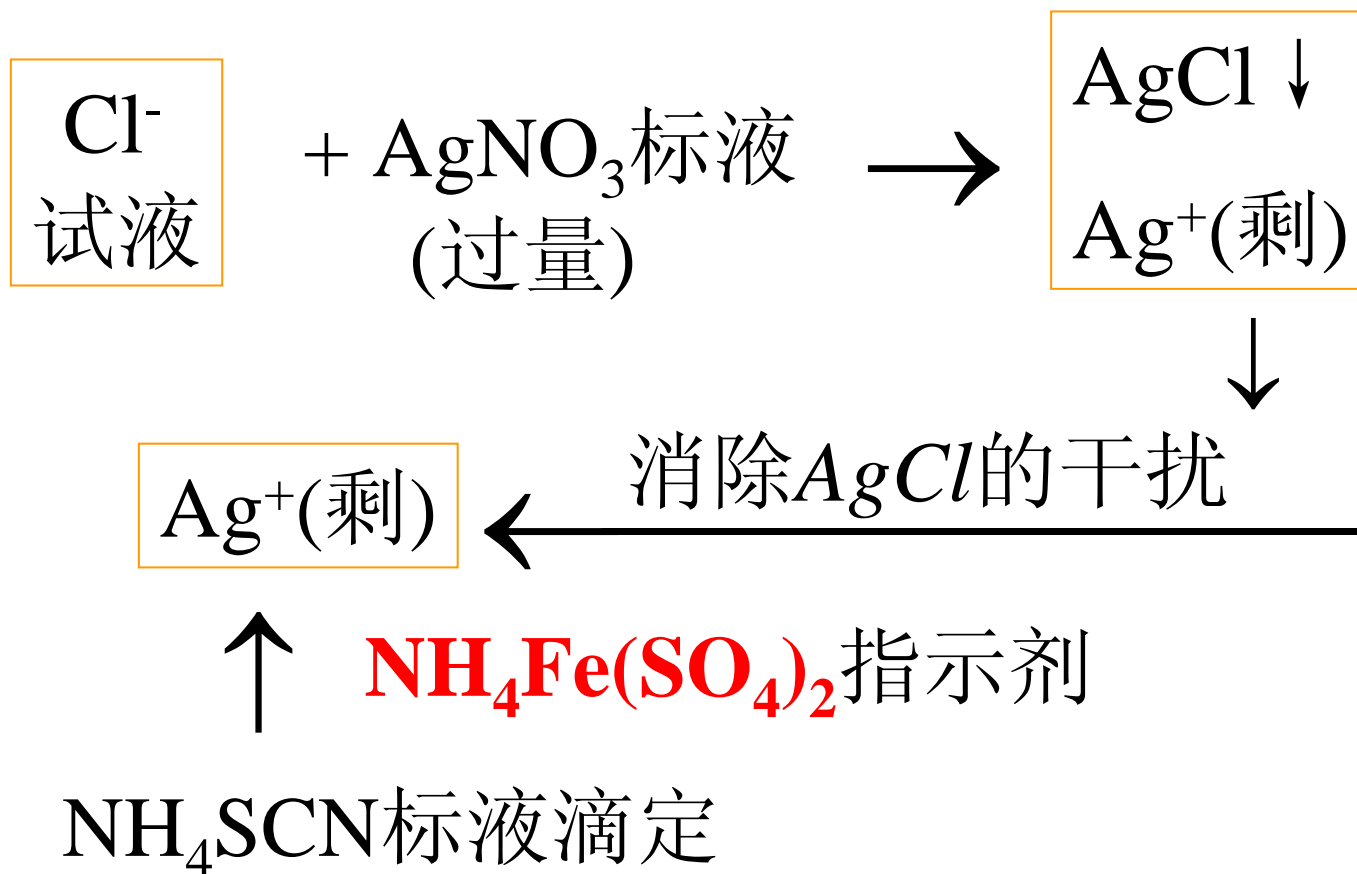
注意： 滴定过程中形成的 **AgSCN** 吸附 **Ag^+** ，使终点出现过早，应充分摇动溶液以释放 **Ag^+** 。

3、返滴定法测定卤素离子

① 测 $X = \text{Br}^-$, I^- :

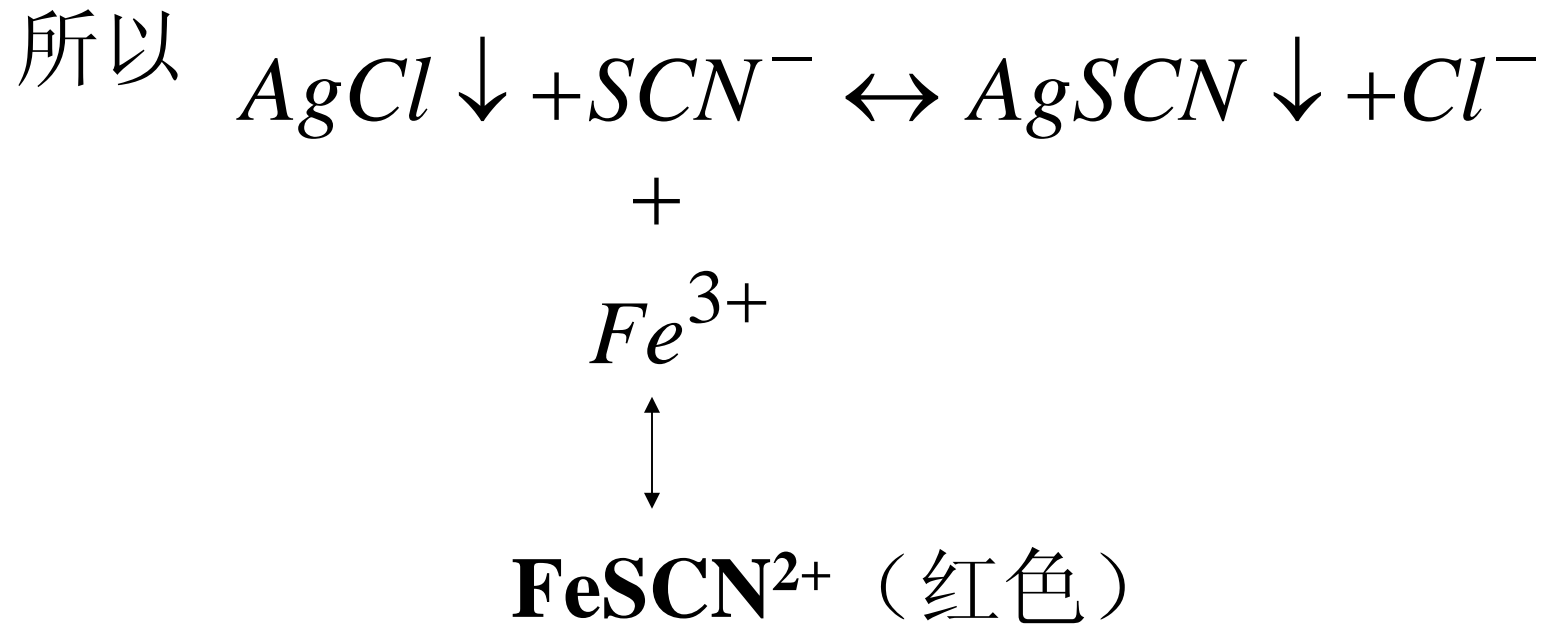


② 测Cl⁻:

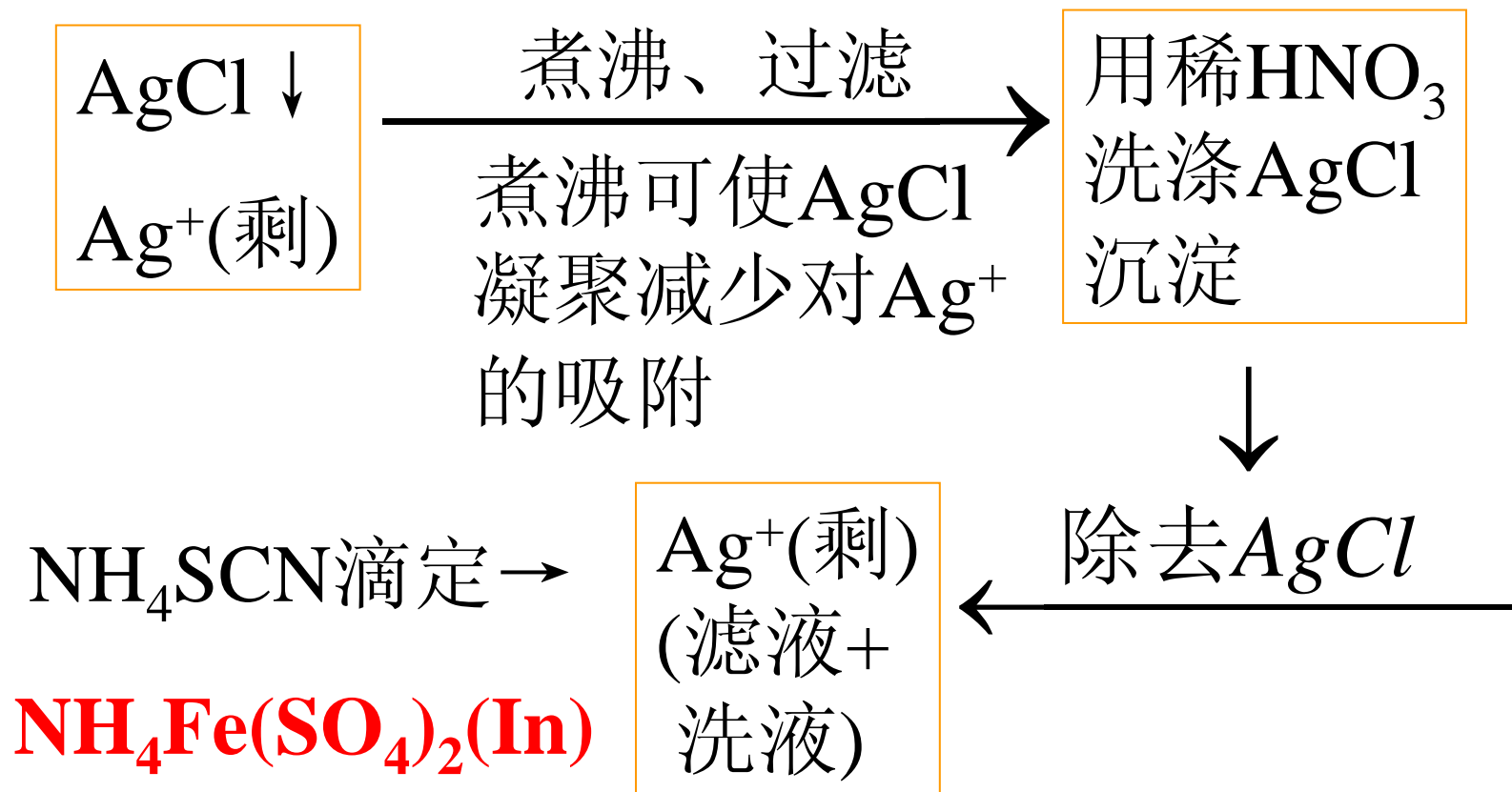


- AgCl 干扰滴定的原因:

因为 $S_{AgCl} > S_{AgSCN}$

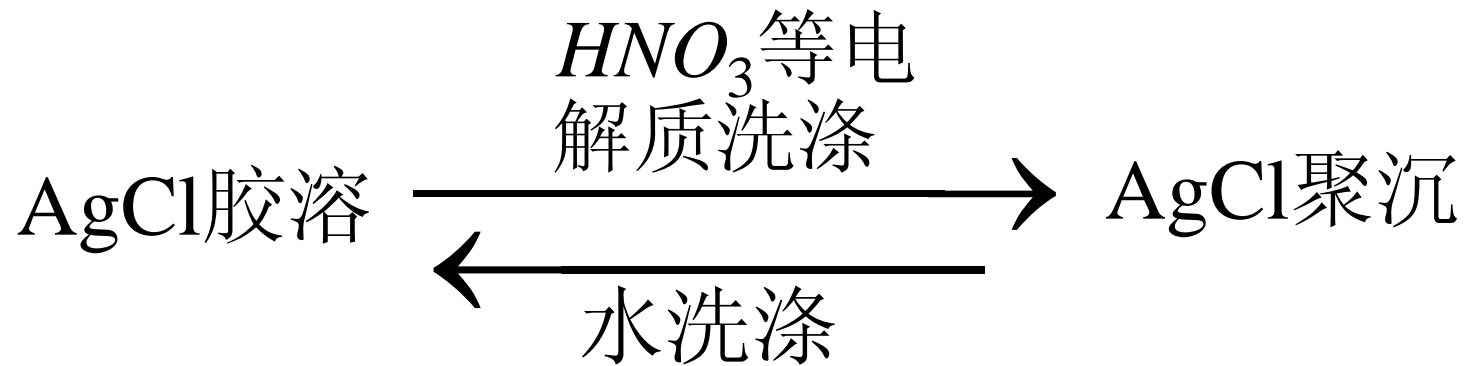


- 消除 AgCl 干扰的方法之一



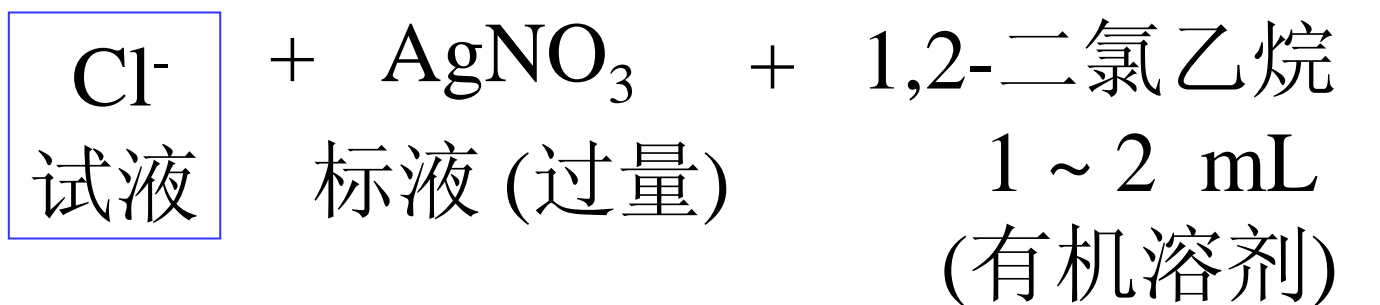
用稀 HNO_3 洗 AgCl 沉淀的原因:

AgCl 是无定形沉淀, 洗涤时的平衡是



晶形沉淀无此平衡, 故 BaSO_4 可用水洗涤。

- 消除 AgCl 干扰的方法之二



有机试剂膜

↓ 用力摇动

$\text{AgCl} \downarrow$

NH_4SCN 标液滴定 $\text{Ag}^+ \rightarrow$

Ag^+ (剩)

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (In)

5.7.3 法扬司 (Fajans) 法

1、指示剂和滴定剂:

指示剂: 吸附指示剂

滴定剂:

AgNO_3 标准溶液

(测 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^-)

NaCl 标准溶液 (测 Ag^+)

2、吸附指示剂的分类：

吸
附
指
示
剂

酸性染料：

在水溶液中可解离出指示剂

阴离子，如荧光黄及其衍生物。

碱性染料：

在水溶液中可解离出指示剂

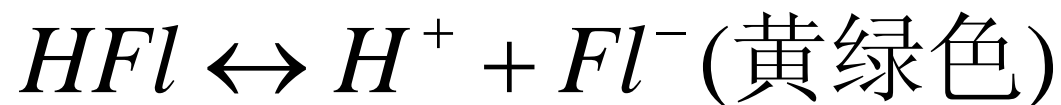
阳离子，如甲基紫、罗丹明6G。

3、吸附指示剂的变色原理

以AgNO₃标液滴定Cl⁻，用荧光黄作

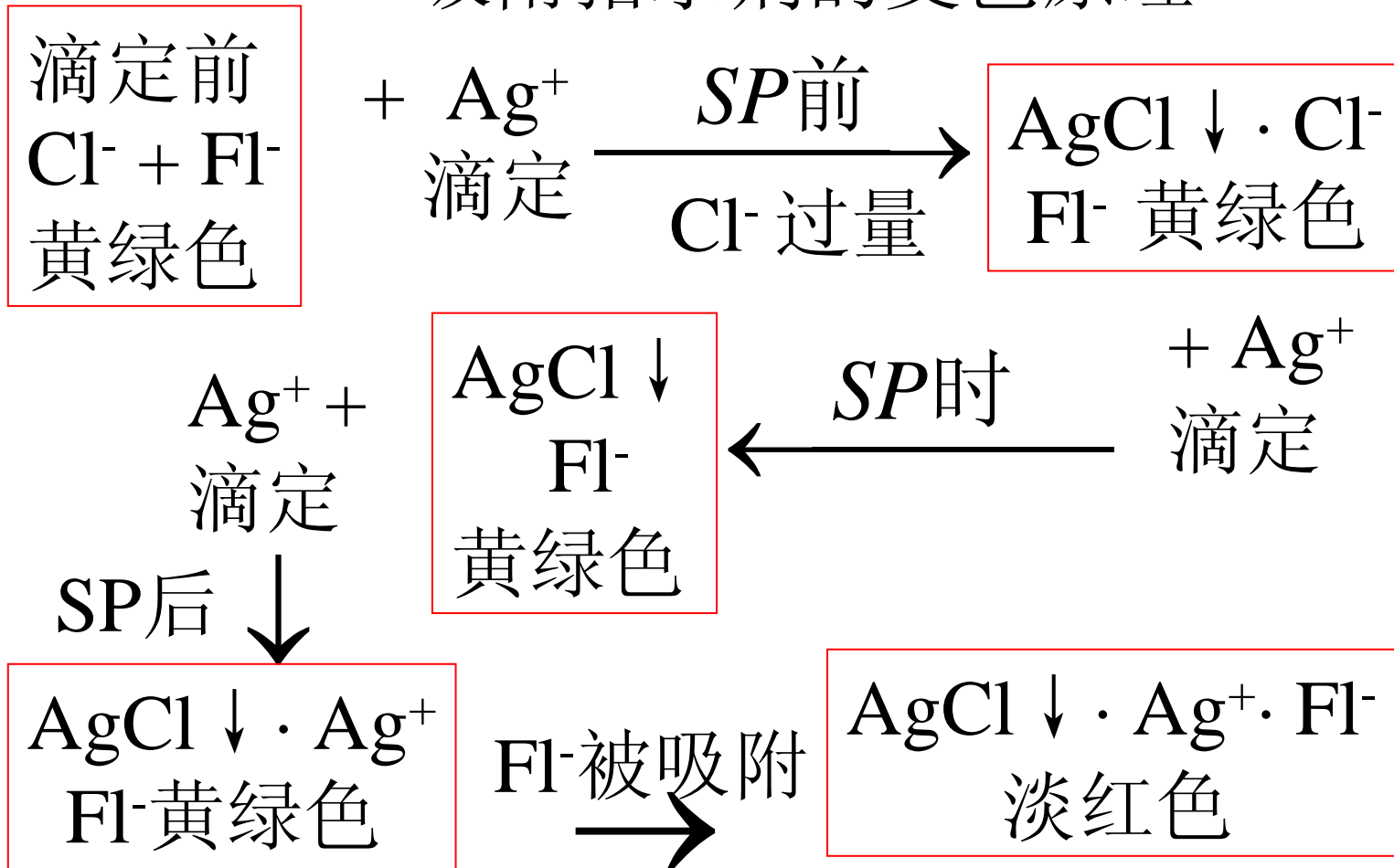
指示剂为例：荧光黄(Fluorescein)

用 HF1 表示其离解平衡($pK_a \approx 7$)



指示剂阴离子

吸附指示剂的变色原理



4、采用吸附指示剂的滴定条件

(1) 沉淀的比表面要大，以利于终点观察。

①可加入糊精，防止 AgCl 过分凝聚；

② 溶液的浓度适当，以获得足够量的沉淀，才有一定的比表面；

如用 AgNO_3 滴 Cl^- 时， Cl^- 浓度应大于 0.005 mol/L ；而滴 Br^- , I^- , SCN^- 时，相应浓度至少应为 0.001 mol/L 。

③不能在强的阳光下滴定，以免卤化银变灰黑，影响终点观察。

(2) 酸度适当，以利于指示剂离解为离子

如 荧光黄($\text{pK}_a \approx 7$)适用酸度：

$\text{pH } 7 \sim 10$

如 曙红($\text{pK}_a \approx 2$)适用酸度：

$\text{pH } 2 \sim 10$

(3) 选择吸附性能适当的指示剂。

卤化银对卤化物和几种吸附指示剂的吸附能力的大小：

$I^- > SCN^- > Br^- > \text{曙红} > Cl^- > \text{荧光黄}$

故滴定 Cl^- 时，只能选择荧光黄，而不能选曙红作指示剂。

5.7.4 混合离子的沉淀滴定

用 AgNO_3 滴定 I^- 和 Cl^- 的混合溶液时，理论上可以准确地进行分别滴定：

因为
$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} \approx 5 \times 10^{-7}$$

当 Cl^- 开始沉淀时， I^- 已沉淀完全。

用 AgNO_3 滴定 Br^- 和 Cl^- 的混合溶液时，

只能滴合量。

$$\text{因为 } \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{K_{sp}(\text{AgCl})} \approx 3 \times 10^{-3}$$

当 Cl^- 开始沉淀时， Br^- 还未沉淀完全。

第5章要点

- 1、了解沉淀重量法的测定过程；
- 2、掌握影响沉淀溶解度的主要因素；
- 3、了解沉淀的类型及沉淀条件；
- 4、了解影响沉淀纯度的主要因素；
- 5、掌握莫尔法，佛尔哈德法和法扬司法的指示剂，滴定条件及应用。

第5章作业

思考题 P 209:

No. 7 [(3)FeCl₂改为FeCl₃],

No. 8

习题 P210 No.1

P 212: No.23(b, d)

P 213: No. 24, No. 27