

硝酸銀的沉澱滴定法



實驗原理

A. 莫耳法 (Mohr method)

$\text{AgNO}_3 \rightarrow$ 滴定劑、 $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$ 指示劑



白色

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

\rightarrow 先產生白色沉澱



磚紅色

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6.69 \times 10^{-5} \text{ M}$$

\rightarrow 後產生磚紅色沉澱



達當量點時， $[Ag^+] = 1.34 \times 10^{-5} M$

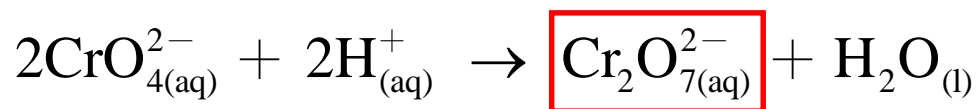
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.34 \times 10^{-5})^2} = 6.68 \times 10^{-3} M$$

因 $[CrO_4^{2-}]$ 的顏色過深，則會造成誤判，影響滴定終點。

→ $[CrO_4^{2-}] < 2.5 \times 10^{-3} M$ ，此鉻酸根離子濃度所需的銀離子濃度會大於當量點的銀離子濃度，因此需要空白校正。

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-12}}{2.5 \times 10^{-3}}} = 2.1 \times 10^{-5} > 1.34 \times 10^{-5}$$

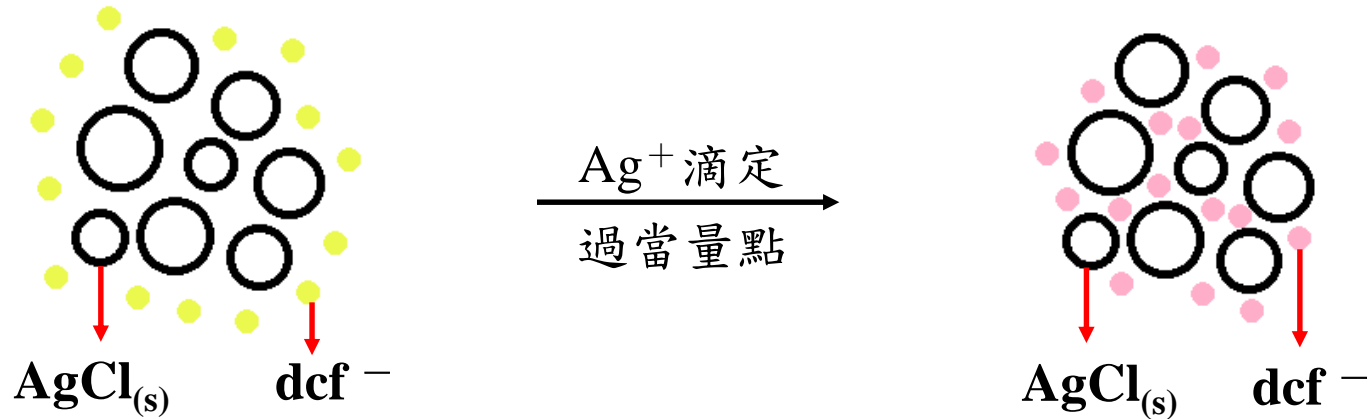
• 需在微鹼性下進行反應，利用 $NaHCO_3$ 調控， pH 值 $\doteq 8.34$



B. 裴恩法 (Fajans method)

利用染料在沉澱物的表面具有吸附性，用來判定滴定終點。

指示劑 → 二綠螢光黃(2',7'-dichlorofluorescein)



→ $[\text{Cl}^-] > [\text{Ag}^+]$ ，指示劑產生**排斥**

→ $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$ ，指示劑**被吸附**



