

## XII 沈殿滴定 Precipitation Titration

\* 目的物質と定量的に沈殿を生ずる化合物を標準液として用い、沈殿剤（標準液）の過量を検出する。

\* 難解離性錯化合物生成反応もこれに含める（沈殿生成しなくても）。

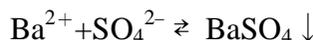
*Ex.*  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ （可溶性銀シアノ錯体）

\* 最も代表的なもの：硝酸銀を標準液とする銀滴定 **Argentimetry**

測定対象：ハロゲン（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ ）、シアン（ $\text{CN}^-$ ）、チオシアン（ $\text{SCN}^-$ ）

その他  $\text{Ag}^+$  と沈殿を生成するもの（間接定量）

\* その他：難溶性バリウム塩の生成によるもの



なお、沈殿生成反応は速度が遅く、適当な指示薬が少ないため、定量分析への応用は多くない。

### XII-1 滴定曲線

*Ex.* 濃度  $c$  mol/L の  $\text{NaCl}$   $V_a$  mL を  $c$  mol/L の  $\text{AgNO}_3$  で滴定したとする（滴定値： $V_b$  mL）。



1) 滴定開始前 ( $V_b = 0$ )

$$[\text{Ag}^+] = 0, [\text{Cl}^-] = c, p\text{Cl} = -\log c$$

2) 当量点前 ( $V_b < V_a$ )

生成した  $\text{AgCl}$  の解離を無視すると、

$$[\text{Cl}^-] = c \times \frac{V_a - V_b}{V_a + V_b} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = K_{\text{sp}} \times \frac{V_a + V_b}{c(V_a - V_b)}$$

3) 当量点 ( $V_b = V_a$ )

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} \quad p\text{Ag} = p\text{Cl} = \frac{1}{2} pK_{\text{sp}}$$

4) 当量点過 ( $V_b > V_a$ )

生成した  $\text{AgCl}$  の解離を無視すると、

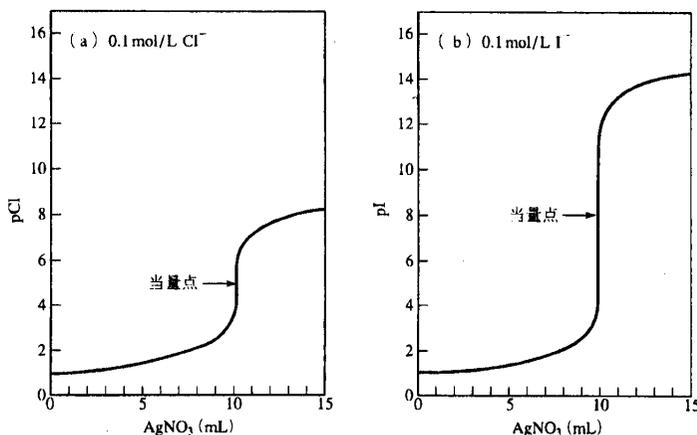
$$[\text{Ag}^+] = c \times \frac{V_b - V_a}{V_a + V_b} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = K_{\text{sp}} \times \frac{V_a + V_b}{c(V_b - V_a)}$$

\*  $\frac{1}{2}pK_{sp}$ (当量点)を中心とした飛躍がある

\*  $c$  が大きい程、 $K_{sp}$  が小さい程飛躍が大きい

【滴定例】 0.1mol/L NaCl 10mL(a)または、0.1mol/L NaI 10mL(b)を 0.1mol/L  $AgNO_3$  で滴定。

( $K_{sp} AgCl : 1.78 \times 10^{-10}$ 、 $AgI : 9.8 \times 10^{-17}$ )



## XII-2 終点指示法

### XII-2-1 指示薬法

#### (1) 吸着指示薬法 *Fajans' Method*

陰イオン型の酸性指示薬が当量点を過ぎたときにハロゲン化銀の表面に吸着され、変色。

① 指示薬は遊離型と吸着型で色が異なる。

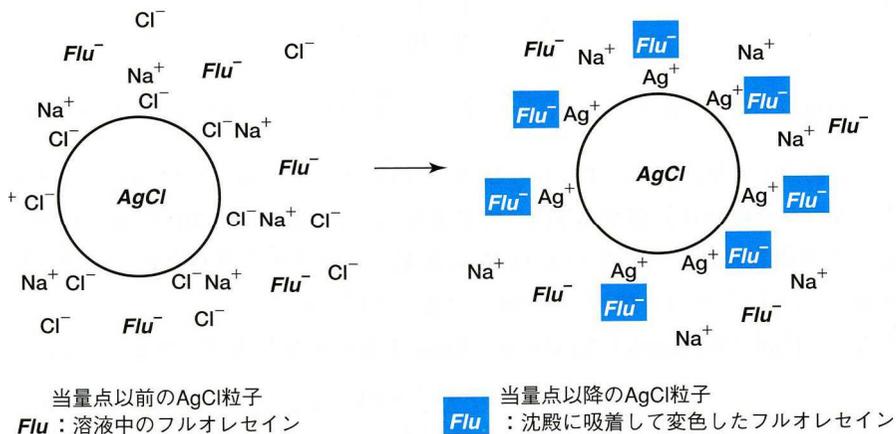
② ハロゲン化銀の沈殿粒子の表面荷電は、当量点の前後で異なる。

**Ex.** NaCl を  $AgNO_3$  で滴定するとき

当量点前： $Cl^-$  が過剰であり、沈殿した  $AgCl$  の表面に  $Cl^-$  が吸着するため、陰イオン型の酸性指示薬は吸着できない

当量点后：過剰になった  $Ag^+$  が  $AgCl$  の表面に吸着し、陰イオン型の酸性指示薬が

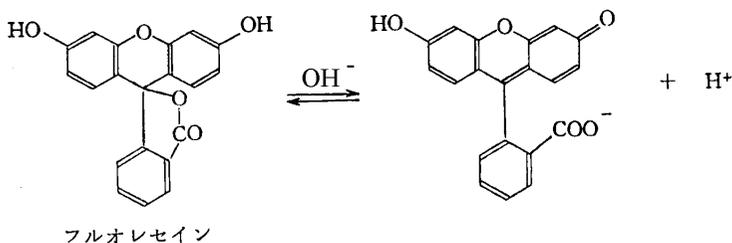
吸着する



③酸性指示薬をイオン型とするため pH を選択する

Exs. フルオレセイン

pH7~10



ジクロルフルオレセイン pH4.4~10

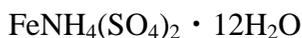
テトラブROMフェノールフタレインエチルエステル pH2~10

## (2)ホルハルト法 Volhard's Method

Ag<sup>+</sup>をチオシアン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>SCN)標準液で滴定し、SCN<sup>-</sup>の過剰を指示薬として加えたFe<sup>3+</sup>で検出



Fe<sup>3+</sup> : 硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)十二水和物 (鉄ミョウバン)



\* 逆滴定によるハロゲン等の定量 : 過量の AgNO<sub>3</sub> の滴定

## Volhard 法の特徴

- ①硝酸または硫酸酸性で滴定 ∵ $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈殿を防ぐ
- ② $25^\circ\text{C}$ 以下で滴定 ∵高温では  $\text{FeSCN}^{2+}$  が解離
- ③ $\text{Cl}^-$  を定量するときは、 $\text{AgCl}$  をろ別するかニトロベンゼンを加えて滴定  
∵ $\text{AgCl}$  より  $\text{AgSCN}$  の方が生成し易い ( $K_{\text{SP}}^{\text{AgCl}} > K_{\text{SP}}^{\text{AgSCN}}$ )

Ex. 塩化ベタネコール、クロロブタノール

### 【参考】 滴定誤差 (p.216)

$\text{FeSCN}^{2+}$  の色の認識には、 $6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  程度必要

$\text{Fe}^{3+}$  の滴定終点における濃度は  $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  程度

よって、終点における各濃度は、

$$[\text{SCN}^-] = \frac{6 \times 10^{-6} \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-6}} = 5 \times 10^{-7}$$

また、当量点では、 $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1 \times 10^{-12}} = 1 \times 10^{-6}$  ( $\text{SCN}^-$  が僅かに過剰)

終点と当量点の差、すなわち  $\text{SCN}^-$  の過剰分は、 $(2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-6}) \text{ mol/L}$   
一方、 $\text{Ag}^+$  の過剰分に対応する  $\text{SCN}^-$  の必要量は、 $(1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-7}) \text{ mol/L}$   
よって、当量点より過剰に加えられている  $\text{SCN}^-$  の総量 (=終点と当量点との差) は、

$$[\text{SCN}^-] = (2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-6}) + (1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-7}) = 1.5 \times 10^{-6}$$

となる。そこで、 $V \text{ mL}$  の  $0.1 \text{ mol/L AgNO}_3$  を  $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{SCN}$  で滴定したとすると、

$$\text{滴定誤差 (\%)} = \frac{1.5 \times 10^{-6} \times 2V}{0.1 \times V} \times 100 = 0.003 \text{ (\%)}$$

### (3) モール法 Mohr's Method 【参考】

$\text{Cl}^-$  を定量するとき、クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を指示薬として用い、ク

ロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤褐色沈殿の生成をもって終点とする。

塩化銀の方がクロム酸銀より難溶性のため、 $\text{AgCl}$  の沈殿が完結してからクロム酸銀が沈殿する。

$$\text{AgCl} : K_{sp} = 1.78 \times 10^{-10} \quad (s = 1.33 \times 10^{-5})$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : K_{sp} = 1.29 \times 10^{-12} \quad (s = 6.86 \times 10^{-5})$$

### モール法の特徴

① 中性～弱アルカリ性で滴定する

∵ 強アルカリ性： $\text{Ag}_2\text{O}$  が沈殿

強酸性： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  により指示薬の感度が下がる。

②  $\text{Br}^-$  ,  $\text{CN}^-$  の滴定にも用いられるが、 $\text{I}^-$  ,  $\text{SCN}^-$  には不可 ∵ 銀塩が  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  を吸着

③  $\text{Ag}^+$  を  $\text{NaCl}$  で滴定するのには用いられない

∵  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  は  $[\text{Ag}^+]$  が減少しても直ちには溶けない

### 【参考】 滴定誤差

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿するのに必要な  $\text{Ag}^+$  は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}^{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{sp}^{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

通常、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の最終濃度は、 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  であるから、終点では、

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.29 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 1.61 \times 10^{-5} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{1.61 \times 10^{-5}} = 1.11 \times 10^{-5}$$

当量点では、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}^{\text{AgCl}}} = \sqrt{1.78 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5}$$

肉眼で着色を認識できるのは、 $[\text{Ag}^+] \div 4 \times 10^{-5}$

終点と当量点との差は、 $[\text{Ag}^+] = 4 \times 10^{-5} - 1.33 \times 10^{-5}$

陽陰イオンは同濃度なければならないから、 $[\text{Ag}^+] = 1.33 \times 10^{-5} - 1.11 \times 10^{-5}$

に相当する  $\text{Ag}^+$  は、 $\text{AgCl}$  として沈殿。よって、当量点より余分に加えられた  $\text{Ag}^+$  は、

$$[\text{Ag}^+] = (4 \times 10^{-5} - 1.33 \times 10^{-5}) + (1.33 \times 10^{-5} - 1.11 \times 10^{-5}) = 2.89 \times 10^{-5}$$

試料、標準液とも 0.1mol/L であれば、当量点での体積は 2 倍になるから、

$$\text{滴定誤差 (\%)} = \frac{2.89 \times 10^{-5} \times 2}{0.1 \times 1} \times 100 = 0.058 \text{ (\%)}$$

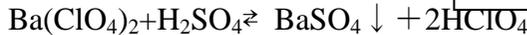
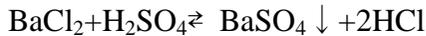
(4) その他

アルセナゾⅢ **Arsenazo Ⅲ** : Ba<sup>2+</sup> の過剰を検出する指示薬

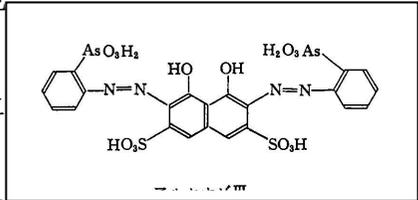
遊離型 : 紅色 Ba<sup>2+</sup> 錯体 : 赤紫色

Ex. Ba<sup>2+</sup> を SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> で滴定するとき :

赤紫色から紅色に変色した



⇨ 酸素フラスコ燃焼法



XII-2-2 リービヒ法 Liebig's Method : 指示薬を用いない

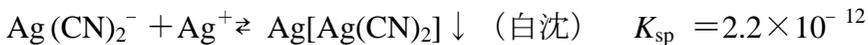
(1) Liebig 法— Original Method

CN<sup>-</sup> を Ag<sup>+</sup> で滴定するとき

\* 当量点前 : [Ag<sup>+</sup>] が [CN<sup>-</sup>] の 1/2 以下



\* 当量点后 : [Ag<sup>+</sup>] が [CN<sup>-</sup>] の 1/2 を超える



⇨ 白沈を生じたときが終点

【参考】 当量点と終点の差

Ex. 0.1mol/L CN<sup>-</sup> を 0.1mol/L Ag<sup>+</sup> で滴定するとき

終点では次式が成り立つ、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 2.2 \times 10^{-12}$$

終点における濃度は、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.1 \times \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} = 0.1 \times \frac{1}{3}$

であるから、AgCN を沈殿させるのに必要な [Ag<sup>+</sup>] は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{2.2 \times 10^{-12}}{0.1 \times \frac{1}{3}} = 6.60 \times 10^{-11}$$

終点における $[\text{CN}^-]$ は、

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{0.1 \times \frac{1}{3}} = 1.26 \times 10^{-20} \quad \text{よ り 、}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 = 4.2 \times 10^{-22}$$

$$\therefore [\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{4.2 \times 10^{-22}}{[\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{4.2 \times 10^{-22}}{6.6 \times 10^{-11}}} = 2.52 \times 10^{-6}$$

真の当量点では、 $[\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+]$ であるから、

$$K_c = \frac{\frac{[\text{CN}^-]}{2} \times [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{[\text{CN}^-]^3}{2 \times \frac{0.1}{3}} = 1.26 \times 10^{-20}$$

$$\therefore [\text{CN}^-] = \sqrt[3]{1.26 \times 10^{-20} \times 2 \times \frac{0.1}{3}} = \sqrt[3]{8.4 \times 10^{-22}} = 9.44 \times 10^{-8}$$

よって、終点は当量点より僅かに手前にあるが、この程度 ( $2.52 \times 10^{-6} - 9.44 \times 10^{-8}$ ) の差は常用分析では無視し得る。

(2) **Liebig 法の特徴** ⇨ ⇨ **塩素イオン等の存在下でもシアンイオンのみを定量できる。**

**Ex.** 0.1mol/L  $\text{Cl}^-$  の存在下で、0.1mol/L  $\text{CN}^-$  を 0.1mol/L  $\text{Ag}^+$  で滴定する。

終点では、 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 2.2 \times 10^{-12}$  が成り立つ

$$\text{終点における } [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.1 \times \frac{1}{1+2} = 0.033$$

$$\text{終点における } [\text{Cl}^-] = 0.1 \times \frac{2}{1+2} = 0.067$$

よって、白沈を生じさせるのに要する $[\text{Ag}^+]$ は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{2.2 \times 10^{-12}}{0.033} = 6.6 \times 10^{-11}$$

よって、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 6.6 \times 10^{-11} \times 0.067 = 4.4 \times 10^{-12} < K_{sp}^{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$  であるから、AgCl は滴定の終点でも沈殿しない。

### (3) Liebig-Dénigès 法 : Liebig 法の改良

Liebig 法において、当量点直前付近では、硝酸銀の滴加部位に一旦生じた  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  が溶消し難くなるので滴定に時間を要する。そこで、この滴定を、アンモニアアルカリ性でヨウ化カリウム (KI) を指示薬として行なう。

①アンモニア存在下では、 $\text{Ag}^+$  は、安定なアンミン錯イオンとなるため、終点で

$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  の白沈を生じない。



よって、 $\text{NH}_3$  が共存しても当量点に達するまでの  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  の生成は妨げられない。

②  $\text{AgI}$  の溶解度積は極めて小さい ( $9.8 \times 10^{-17}$ ) ため、



の反応が進み、 $\text{AgI}$  の黄色沈殿の生成をもって終点とすることができる。

## XII-2-3 電気滴定

電位差滴定、電導度滴定、電流滴定

### (1) 電位差滴定

指示電極 : 銀電極      参照電極 : カロメル電極 (SCE 等)

指示電極における反応 :  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

指示電極の電位 :  $E = E^0 + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$  (25°C)

Ex.  $\text{Cl}^-$  を  $\text{Ag}^+$  で滴定するとき、 $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  より、当量点では、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\therefore E_{eq} = E^0 + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = E^0 + 0.059 \log \sqrt{K_{sp}} = E^0 + 0.0295 \log K_{sp}$$

よって、溶解度積の大きく離れたもの同士は分離滴定可能