

## 沈殿滴定における終点の決定法

<AgNO<sub>3</sub> 標準液を用いる滴定法>

### A. モール (Mohr) 法

指示薬: クロム酸塩 (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)

終点の判定: 有色沈殿の生成

### B. ファヤンス (Fajans) 法

指示薬: 吸着指示薬 (色素イオン)

終点の判定: 色素吸着による変色

<NH<sub>4</sub>SCN 標準液を用いる滴定法>

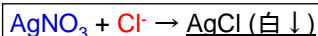
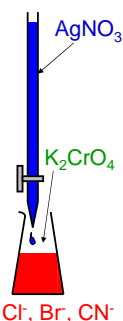
### C. フォルハルト (Volhard) 法 (→直接法と間接法)

指示薬: Fe<sup>3+</sup> (FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 試液)

終点の判定: 赤色錯体 (可溶性) の生成

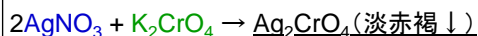
1

## A. モール (Mohr) 法 (p.59)



$$\text{AgCl}: K_{\text{sp}} (= s^2) = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$s = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4: K_{\text{sp}} (= 4s^3) = 2 \times 10^{-12}$$

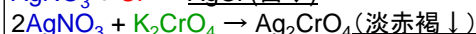
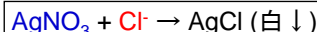
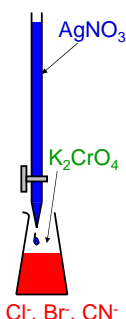
$$s = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

AgCl のほうが難溶性

→ まず AgCl (白沈) が生じ

→ 次いで Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (赤褐沈) が生じる

2



K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示薬の濃度が重要!

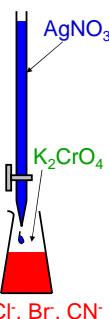
<薄すぎると...>

AgCl の沈殿生成が終了 (当量点) しても  
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿が始まらない

<濃すぎると...>

AgCl の沈殿生成の終了 (当量点) 前に  
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> が共沈してくる

3



<K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示薬の最適濃度>

当量点では AgCl (白沈) ⇌ Ag<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^{-10}, [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ ゆえ}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

この条件で Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿に必要な [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] は  
K<sub>sp</sub> = [Ag<sup>+</sup>]<sup>2</sup>[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2 × 10<sup>-12</sup> より

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \times 10^{-12}}{(1.05 \times 10^{-5})^2} = 0.018 \text{ mol/L}$$

(実験的には 0.005 ~ 0.01 mol/L を用いる)

4

演習書  
(p.70)  
問題32

当量点では [Ag<sup>+</sup>] = 1.05 × 10<sup>-5</sup> mol/L

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿に必要な [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] は

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.2 \times 10^{-12} \text{ より}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2.2 \times 10^{-12}}{(1.05 \times 10^{-5})^2} = 0.02 \text{ mol/L}$$

1 mol/L K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示薬: x mL, 当量点の体積: 50 mL

指示薬 x mL 中の K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> モル数

= (ビーカー内) 50 mL 中の K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> モル数

$$x = 1 \text{ mL}$$

5

## Mohr 法の注意点

被滴定液 (ビーカ): pH 6.5 ~ 10.5 で行う

アルカリ性強い → Ag<sup>+</sup> が OH<sup>-</sup> と反応  
Ag<sub>2</sub>O が沈殿

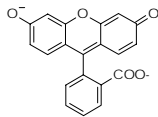
酸性強い → CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> になるため  
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> が溶解して感度低下

6

B. ファヤンス (Fajans) 法 (p.60)

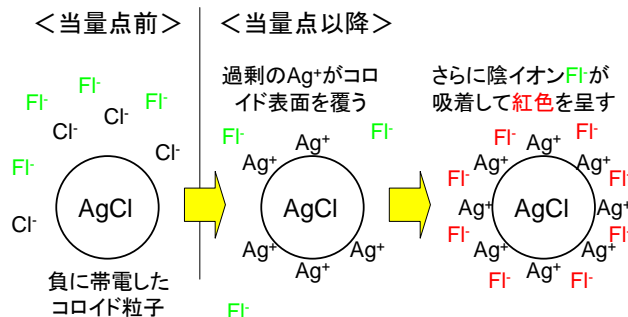
容量分析用標準液:  $\text{AgNO}_3$  液  
 分析対象イオン:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$   
 吸着指示薬:

フルオレセイン (pH 7~10,  $\text{Cl}^-$ )

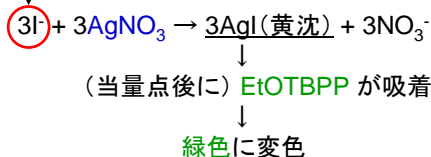


ジクロルフルオレセイン (pH 4.4 以上)  
 エオシン (pH 2 以上,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  等)

(当量点前後における) 色素吸着の原理



演習書 (p.71) 問題33



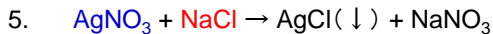
イオパノ酸 (1 mol) →  $\text{AgNO}_3$  (3 mol) が対応  
 試料中のイオパノ酸量を  $x$  g とすれば

$(\text{AgNO}_3 \text{ の mol 数}) : (\text{イオパノ酸の mol 数}) = 3 : 1$

$x = (\quad) \text{ g}$

含量%は  $\frac{x}{0.4250} \times 100 = (\quad) \%$

CBT (p.151) 問題 6.19



1 mol/L  $\text{AgNO}_3$  1000 mL = 58.44 g NaCl

0.1 mol/L  $\text{AgNO}_3$  1 mL =

C. フォルハルト法 (p.61)

<直接法>

容量分析用標準液:  $\text{NH}_4\text{SCN}$  液 (又は  $\text{KSCN}$  液)

分析対象イオン:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$

指示薬: 硫酸アンモニウム鉄(III) →  $\text{Fe}^{3+}$

当量点まで:  $\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgSCN}$  (白沈,  $K_{sp}=10^{-12}$ )

当量点後:  $\text{SCN}^-$  (過剰分) +  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{FeSCN}]^{2+}$   
 (赤色錯イオン, 可溶性)

注: 酸性が弱いと  $\text{Fe}^{3+}$  が加水分解 →  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が生成

<間接法(フォルハルトの余剰滴定法)> → 逆滴定

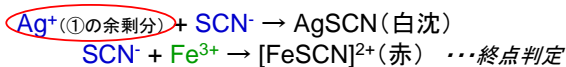
容量分析用標準液:  $\text{AgNO}_3$  液 &  $\text{NH}_4\text{SCN}$  液

分析対象イオン:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

指示薬: 硫酸アンモニウム鉄(III) →  $\text{Fe}^{3+}$

操作①:  $\text{AgNO}_3$  (過剰量加える) +  $\text{Cl}^-$  →  $\text{AgCl}$  (白沈)

操作②: ①液(中の余剰  $\text{Ag}^+$ ) を  $\text{NH}_4\text{SCN}$  液 で滴定する



13

操作①:  $\text{AgNO}_3$  (過剰量加える) +  $\text{Cl}^-$  →  $\text{AgCl}$  (白沈)

操作②: ①液(中の余剰  $\text{Ag}^+$ ) を  $\text{NH}_4\text{SCN}$  液 で滴定する



操作①で加えた  $\text{AgNO}_3$  量:  $A$  mL

$\text{AgNO}_3$  ( $A$  mL) を  $\text{NH}_4\text{SCN}$  で別途滴定(空試験)

→ 空試験の滴定量:  $A'$  mL

操作②の  $\text{NH}_4\text{SCN}$  滴定量:  $B$  mL

$\text{Cl}^-$  と反応した  $\text{AgNO}_3$  の正味量は

$\text{NH}_4\text{SCN}$  量に換算すると...  $(A' - B)$  mL

14

演習書(p.71)  
問題34

試料中の  $\text{NaBr}$  ( $\text{Br}^-$ ) 定量

(空試験)

$\text{NH}_4\text{SCN}$  液 滴定量: 15.40 mL ( $B = 15.40$ )  
 $\text{Fe}^{3+}$  ( $B = 15.40$ )  
 試料: 380 mg  
 水: 50 mL  
 d. $\text{HNO}_3$ : 10 mL  
 $\text{AgNO}_3$  液: 50 mL ( $A = 50$ )

$\text{NH}_4\text{SCN}$  液 滴定量: 49.50 mL ( $A' = 49.50$ )  
 $\text{Fe}^{3+}$  ( $A' = 49.50$ )  
 試料: なし  
 水: 50 mL  
 d. $\text{HNO}_3$ : 10 mL  
 $\text{AgNO}_3$  液: 50 mL

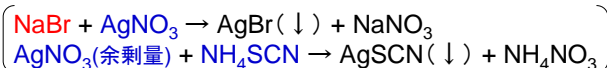
15

$\text{AgNO}_3$  液: 0.1 mol/L ( $f = 1.025$ )

$\text{NH}_4\text{SCN}$  液: 0.1 mol/L ( $f = 0.995$ )

試料: 0.3800 g

$\text{NaBr}$ :  $x$  g



( $\text{NaBr}$  と反応したのは  $\text{AgNO}_3$  だが...)

滴定量は  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の体積として得られる

( $\text{NaBr}$  と反応した  $\text{AgNO}_3$  正味量に : ( $\text{NaBr}$  の mol 数) = 1 : 1  
対応する  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の mol 数)

$$x = (\quad) \text{ g} \quad \frac{x}{0.3800} \times 100 = (\quad) \%$$

16