

## 沈殿滴定とモール法

### 沈殿滴定

#### 沈殿とは

溶液に試薬を加えたり加熱や冷却をしたとき、溶液から不溶性固体が分離する現象、またはその不溶性固体を沈殿という。

不溶性固体は、液底に沈んでいても微粒子（コロイド）として液中を浮遊していても沈殿と呼ばれる。

#### 沈殿滴定とは

沈殿が生成あるいは消失する反応を利用した滴定のことをいう。

沈殿が生成し始めた点、沈殿の生成が完了した点、または沈殿が消失した点が滴定の終点となる。

#### 滴定終点の検出法

以下の3つの方法があり、電位差測定による電気化学的検出が最も確実である。

- ・直接肉眼で検出
- ・指示薬を使用し、その色が変わる点を終点とする。
- ・基準半電池（電位一定）と試料液に電極を浸けた半電池からなる電池の起電力の変化が変化する点を終点とする。（電位差自動滴定装置で検出）

### 銀滴定

銀滴定は、代表的な沈殿滴定であり、

硝酸銀  $\text{AgNO}_3$  の標準液を用い、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$  などの定量を行う方法の総称である。

銀滴定のうち、滴定終点の検出に指示薬を用いる方法に、

モール法・フォルハルト法・ファヤンス法などがある。

### モール法・フォルハルト法・ファヤンス法

#### モール法

塩化物の中性溶液に  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を指示薬として加え、これに硝酸銀水溶液を滴下していくと、 $\text{Cl}^-$  がほぼ完全に  $\text{AgCl}$  の白色沈殿になったとき初めて  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の暗赤色（あずき色）の沈殿が生成し始めるので、このときの硝酸銀水溶液の滴定量から  $\text{Cl}^-$  を定量できる。

#### 注意点

液性を酸性にすると、 $\text{CrO}_4^{2-}$  のほとんどが  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  に変化し、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が析出しないので、試料溶液が酸性ならば、あらかじめ酸を中和し、さらに沈殿をつくらぬイオンの化合物である  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  を加え、溶液を緩衝液（pH7.5）とし、酸性になるのを防ぐ。

## フォルハルト法

$\text{NH}_4\text{SCN}$  の標準液または  $\text{KSCN}$  の標準液を用い、 $\text{Ag}$  または  $\text{Hg}$  を直接沈殿滴定する方法  
および  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  などを逆滴定する方法をいう。

試料溶液に  $\text{Fe}^{3+}$  を指示薬として加える。

例： $\text{Cl}^-$  の逆滴定による定量

$\text{Fe}^{3+}$  を加えた試料液に硝酸銀標準液を過剰に一定量加え、 $\text{Cl}^-$  の沈殿を完了させる。

↓

沈殿が完了した試料液中の過剰の  $\text{Ag}^+$  を  $\text{KSCN}$  (あるいは  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 標準液で滴定する。

↓

$\text{AgSCN}$  の白色沈殿が生成し終わると、過剰となった  $\text{SCN}^-$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が反応し、  
赤色錯体が生じるので、このときを滴定終点とする。

加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量と  $\text{AgSCN}$  となった  $\text{Ag}^+$  の物質量は求められるので、  
「加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量 =  $\text{AgCl}$  となった  $\text{Ag}^+$  の物質量 +  $\text{AgSCN}$  となった  $\text{Ag}^+$  の物質量」  
から、 $\text{AgCl}$  となった  $\text{Ag}^+$  の物質量が得られる。

さらに、「 $\text{AgCl}$  となった  $\text{Ag}^+$  の物質量 =  $\text{AgCl}$  となった  $\text{Cl}^-$  の物質量」から、  
試料液中の  $\text{Cl}^-$  の物質量が求められる。

## ファヤンス法

吸着指示薬を用いて沈殿滴定の終点を検出する方法

$\text{Cl}^-$  の銀滴定において、指示薬としてフルオレセイン  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$  を共存させ、その蛍光が消失し同時に  $\text{AgCl}$  の白色沈殿が淡赤色に変化する点を終点とする。

沈殿の変色は、色素分子が沈殿表面に強く吸着された結果であると考えられている。

### 原理

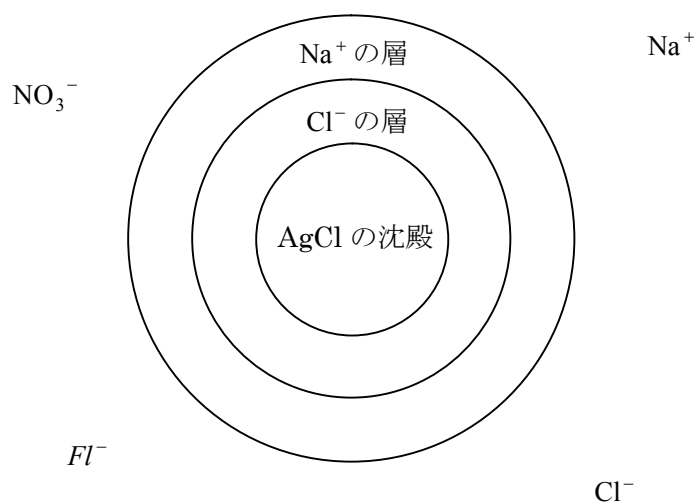
イオン性化合物の不溶性固体（沈殿またはコロイド）は、その表面にその化合物の構成成分であるイオンを引きつける性質がある。引きつけられたイオンは層を形成し、さらにそのイオンと反対の電荷をもつイオンをその層の表面に引きつける。その結果、粒子のまわりにイオンの二重層ができる。

たとえば、

ファヤンス法において、塩化ナトリウム水溶液を試料液としたとき

### 滴定中の $\text{AgCl}$ の沈殿

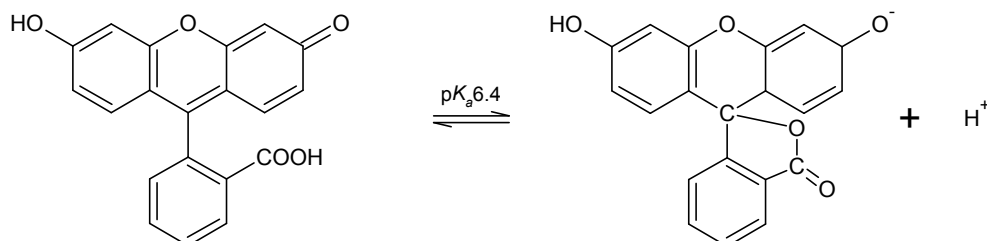
$\text{AgCl}$  の沈殿（粒子）は、溶液中に過剰に存在するその構成成分の  $\text{Cl}^-$  をその表面に引きつけ、 $\text{Cl}^-$  の層を形成し、 $\text{Cl}^-$  の層は、さらに、その表面に  $\text{Na}^+$  を引きつける。



フルオレセイン  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$  はカルボキシ基をもつ  $\text{p}K_a$  6.4 (25°C) の弱酸であり、

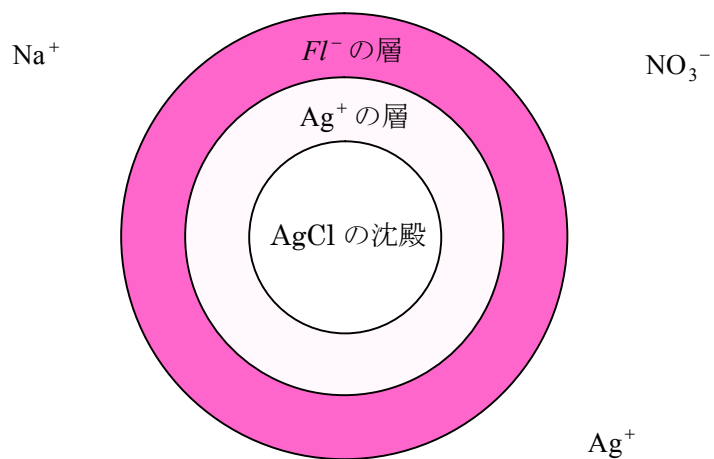
$$\text{中性溶液中では、} 10^{-6.4} = \frac{10^{-7} \cdot [F\text{I}^-]}{[F\text{H}]} \text{ より、} \frac{[F\text{I}^-]}{[F\text{H}]} = 10^{0.6} \approx 4$$

よって、80%が陰イオン  $F\text{I}^-$  として存在している。



**滴定が終わった後の AgCl の沈殿**

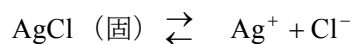
滴定が終わった後の AgCl の沈殿（粒子）は、過剰の  $\text{Ag}^+$  をその表面に引きつける。  
また、 $\text{F}^-$  の方が硝酸銀標準液からの  $\text{NO}_3^-$  より  $\text{Ag}^+$  に引きつけられやすい性質がある。  
その結果、 $\text{Ag}^+$  の層と  $\text{F}^-$  の層からなる淡赤色の二重層ができる。



## モール法の滴定過程

AgCl と Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の溶解度積について

## AgCl の溶解度積



$$\text{平衡定数 } K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl (固)}]}$$

ここで、固体の純物質のモル濃度は一定とみなしてよいから、

$$K \cdot [\text{AgCl (固)}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

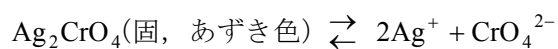
この式の左辺  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  を AgCl の溶解度積という。

溶解度積は、一般に、記号  $K_{sp}$  を使って表すので、 $K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

$$\text{AgCl の } K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

## 補足

モル濃度は体積あたりの物質量だから、純物質が固体の場合、モル濃度は一定と見なせる。

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の溶解度積

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3 \quad (25^\circ\text{C})$$

指示薬  $K_2CrO_4$  を含む  $NaCl$  の試料溶液 (25°C) の硝酸銀標準液による滴定過程

沈殿開始

$AgCl$  の沈殿開始時の  $Ag^+$  の濃度

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{sp} \text{ となったときであり,}$$

$AgCl$  の  $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  の (25°C) より,

$$\text{沈殿開始時の } [Ag^+] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{1}$$

$Ag_2CrO_4$  の沈殿開始時の  $Ag^+$  の濃度

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = K_{sp} \text{ となったときであり,}$$

$Ag_2CrO_4$  の  $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$  (25°C) より,

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{2.0}{[CrO_4^{2-}]} \times 10^{-6}} \approx \frac{1.4}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} \times 10^{-6} (\text{mol/L})^3 \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで,

実験開始前の試料液中の  $NaCl$  と  $K_2CrO_4$  の濃度をそれぞれ  $0.10 \text{ mol/L}$ ,  $0.010 \text{ mol/L}$  とすると,

$$[Cl^-] = 0.10 \text{ mol/L}, \quad [CrO_4^{2-}] = 0.010 \text{ mol/L}$$

これらをそれぞれ, ①と②に代入すれば,

$$\text{AgCl の沈殿が開始するのに必要な } Ag^+ \text{ の濃度} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ の沈殿が開始するのに必要な } Ag^+ \text{ の濃度} = \frac{1.4 \times 10^{-6}}{\sqrt{0.010}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

が得られる。

よって,  $AgCl$  の沈殿がまず開始する。

**$Ag_2CrO_4$  の沈殿が開始するまで**

$Ag^+$  の滴下を続けていくと,  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.60 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  を保ちながら,

$AgCl$  の沈殿生成が進行する。

このとき,  $Cl^-$  は  $AgCl$  の沈殿となっていくので,  $[Cl^-]$  は低下し,  $[Ag^+]$  は増加していく。

やがて,  $[Ag^+]$  が  $[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$  を満たすまでになると,

以降,  $AgCl$  と  $Ag_2CrO_4$  が共に沈殿していく。

**Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の沈殿が開始するときの塩化物イオンの濃度**

(実験開始前の試料液中のNaClとK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の濃度をそれぞれ0.10mol/L, 0.010mol/Lとする)

AgClとAg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>が共に沈殿を開始するから、

沈殿が開始するのに必要なAg<sup>+</sup>の濃度は、両者で等しい。

このことと、①、②より、

$$\frac{1.6}{[\text{Cl}^-]} \times 10^{-10} = \frac{1.4}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \times 10^{-6}$$

また、簡単のため、加えた硝酸銀水溶液による体積増加を無視してよいものとする、

このときの[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=0.010 mol/Lだから、

$$\frac{1.6}{[\text{Cl}^-]} \times 10^{-10} = \frac{1.4}{\sqrt{0.010}} \times 10^{-6}$$

よって、

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{の沈殿が開始するときの塩化物イオンの濃度 } [\text{Cl}^-] = \frac{1.6}{1.4} \times 10^{-5} \approx 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{あるいは,} \\ \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{が沈殿を開始するとき,} \\ [\text{Ag}^+] = \frac{1.4}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \times 10^{-6} = \frac{1.4}{\sqrt{0.010}} \times 10^{-6} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \text{これと } [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1.60 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \text{ より,} \\ [\text{Cl}^-] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.6}{1.4} \times 10^{-5} \approx 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{array} \right)$$

このことは、

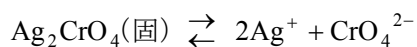
$$\text{試料Cl}^- \text{の } \frac{0.10 - 1.1 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 100 - 0.011 = 99.989\% \text{が沈殿したことを意味する。}$$

したがって、

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の沈殿が開始するとき、試料Cl<sup>-</sup>はすべて沈殿したと見なしてよい。

## 補足

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の沈殿液にNaCl水溶液を加えていくとどうなるか？



↓ NaCl水溶液を加える。

沈殿が開始するのに必要なAg<sup>+</sup>の濃度はAgClの方が低いから、

AgClの沈殿生成反応  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(\text{固})$  が起こる。

↓ AgClの沈殿生成反応の進行

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(固) ⇌ 2Ag<sup>+</sup> + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>において、Ag<sup>+</sup>がAgClの沈殿となって減少していくので、

ルシャトリエの原理により、平衡が右に片寄ったままになる。

↓

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の沈殿が消失し、AgClの沈殿に置きかわる。

## 参考映像サイト

理科ネットワーク <http://rikanet2.jst.go.jp/index.php> の

目で見てわかる化学反応と化学平衡 <http://rikanet2.jst.go.jp/contents/cp0220e/start.html> の

「化学平衡」のページの「難溶性塩の溶解平衡と溶解度積」