

第七章 重量分析法

Gravimetry

§ 1 重量分析法概述

Introduction of Gravimetry

一. 重量分析法的分类和特点

1. 分类 据被测组分与其它组分分离方法的不同分类

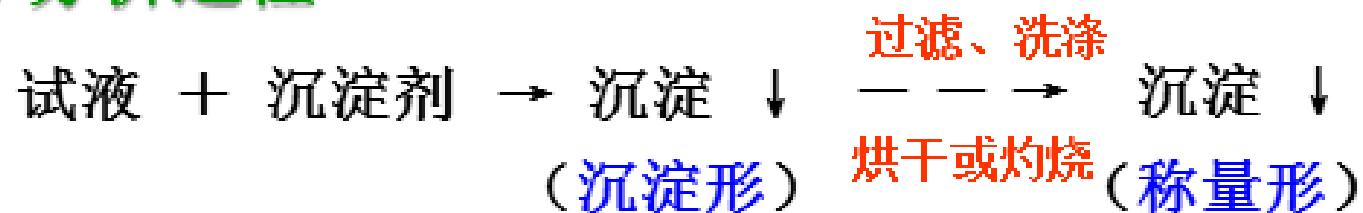
- (1) 沉淀法
- (2) 气化法 (挥发法)
- (3) 电解法

2. 特点

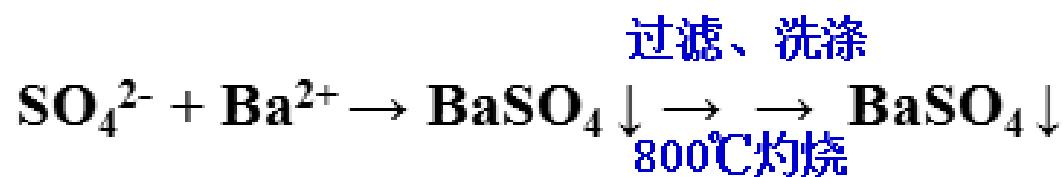
- (1) 优点: 不需基准物质或标准物质; 准确度高.
- (2) 缺点: 操作繁琐, 耗时长, 不适于微量或痕量组分分析.

二. 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求

1. 分析过程



例：



2. 沉淀重量法对沉淀的要求

(1) 对**沉淀形**的要求

- a. 沉淀的溶解度要小;
- b. 要便于过滤与洗涤;
- c. 沉淀的纯度要高;
- d. 沉淀形要易于转变成称量形.

(2) 对**称量形**的要求

- a. 必须有确定的化学组成;
- b. 必须十分稳定;
- c. 摩尔质量要大.

例：用重量法测定Al的含量，称量形可以是Al₂O₃或8—羟基喹啉铝，如果在操作中同样损失1mg沉淀，则Al的损失量各为多少？

已知：M(Al₂O₃) = 102.0, M(Al(C₉H₆NO)₃) = 459.4
Ar(Al) = 26.98

对Al₂O₃:
$$x = \frac{1 \times 2 \text{Ar(Al)}}{\text{M(Al}_2\text{O}_3)} = 0.5 \text{mg}$$

对Al(C₉H₆NO)₃:
$$x = \frac{1 \times \text{Ar(Al)}}{\text{M(Al(C}_9\text{H}_6\text{NO})_3)} = 0.06 \text{ mg}$$

三、重量分析结果的计算

换算因素：F

$$w_{Al} = \frac{1 \times 2Ar(Al)}{M(Al_2O_3)} = 0.5mg$$

F=欲测组分的摩尔质量/ 称量形的摩尔质量

例：

欲测组分	称量形	换算因素 F
S	BaSO ₄	S/ BaSO ₄ =0.1374
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	2MgO/ Mg ₂ P ₂ O ₇ =0.3622
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	2Fe ₃ O ₄ /3Fe ₂ O ₃ =0.9664

单选题 1分

将磷矿石中的磷以 $MgNH_4PO_4$ 形式沉淀、再灼烧为 $Mg_2P_2O_7$ 形式称重，计算 P_2O_5 含量时的换算因数算式是

- A $Mr(P_2O_5)/Mr(MgNH_4PO_4)$
- B $Mr(P_2O_5)/2Mr(MgNH_4PO_4)$
- C $Mr(P_2O_5)/2Mr(Mg_2P_2O_7)$
- D $Mr(P_2O_5)/Mr(Mg_2P_2O_7)$

§ 2 沉淀的溶解度及其影响因素

Effect Factors of Precipitation Solubility

一. 沉淀的溶解度与溶度积

1. 溶解度

$$MA(\text{固}) = MA(\text{水}) = M^+ + A^-$$
$$s^\circ$$

s° 称为该物质的固有(分子)溶解度

$$s^\circ = \frac{a_{MA(\text{水})}}{a_{MA(\text{固})}} = a_{MA(\text{水})}$$

$$s = s^\circ + [M^+] = s^\circ + [A^-] \approx [M^+] (\approx [A^-])$$

2. 活度积和溶度积

$$MA(\text{固}) = M^+ + A^- \quad K = \frac{a_{M^+} a_A}{a_{MA(\text{固})}} = a_{M^+} a_A = K_{sp}^\circ$$

MA的活度积常数简称活度积 K_{sp}°

$$[M^+][A^-] = \frac{K_{sp}^\circ}{\gamma_M \cdot \gamma_A} = K_{sp}$$

MA的溶度积常数简称溶度积 K_{sp}

纯水中MA的溶解度与溶度积的关系:

$$s = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{sp}^\circ}{\gamma_M \cdot \gamma_A}} \approx \sqrt{K_{sp}^\circ}$$

离子强度很小, $\gamma \approx 1$

$$M_m A_n = mM + nA \quad (\text{略去电荷})$$

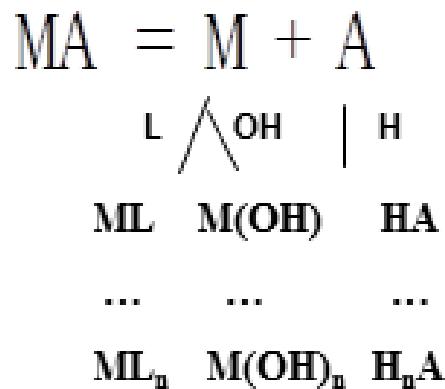
$$[M] = mS, \quad [A] = nS$$

$$[M^+]^m [A^-]^n = (mS)^m (nS)^n = K_{sp}$$

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

存在副反应时：

副反应



$$S = [M'] = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M]$$

$$S = [A'] = [A] + [HA] + \dots + [H_nA] = \alpha_A [A]$$

$$[M'] [A'] = S \cdot S = \alpha_M \alpha_A [M][A] = \alpha_M \alpha_A K_{sp} = K'_{sp}$$

K'_{sp} : 条件溶度积

$$K'_{sp} > K_{sp}$$

存在副反应时有利于提高沉淀溶解度

二. 影响沉淀溶解度的因素

1. 同离子效应 $S \downarrow$

当某一构晶离子过量时，使沉淀溶解度降低。

一般：

易挥发的沉淀剂 过量50~100%

非挥发的沉淀剂 过量20~30%

2. 盐效应 $S \nearrow$

$$[M^+] [A^-] = \frac{K_{sp}^\circ}{\gamma_{M^+} \gamma_A}$$

由于加入强电解质盐类，使沉淀溶解度增大。

原因：离子强度的影响

注意：同离子效应与盐效应的综合影响

AgCl 和 BaSO_4 在 KNO_3 溶液中的溶解度(25℃)
 (s_0 为在纯水中的溶解度, s 为在 KNO_3 溶液中的溶解度)

KNO_3 的浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s/10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	s/s_0	KNO_3 的浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	BaSO_4 的溶解度 $s/10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	s/s_0
0.000	1.278(s_0)	1.00	0.000	0.96(s_0)	1.00
0.00100	1.325	1.04	0.00100	1.16	1.21
0.00500	1.385	1.08	0.00500	1.42	1.48
0.0100	1.427	1.12	0.0100	1.63	1.70
			0.0360	2.35	2.45

离子强度增大，沉淀的溶解度增大；电荷越高，影响越大。

PbSO₄ 在 Na₂SO₄ 溶液中的溶解度

Na ₂ SO ₄ 的浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.100	0.200
PbSO ₄ 溶解度 $s / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.019

注意：同离子效应与盐效应的综合影响

一般情况下同离子效应的影响较大

3. 酸效应 $S \nearrow$

由于溶液的酸度对沉淀溶解度的影响 (一般为增大溶解度)

原因: 构晶离子与溶液中 H^+ 或 OH^- 结合

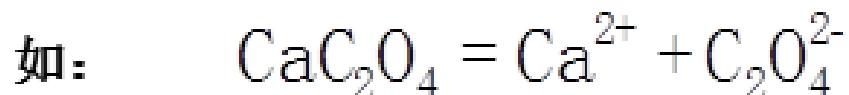


(1) 弱碱性酸根



$pK_{b1}=9.81$

$pK_{b2}=12.78$



$[C_2O_4^{2-}] = S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$

$[Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] \alpha_{C_2O_4(H)} = K_{sp} \alpha_{C_2O_4(H)} = S \cdot S$

$S = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{K_{sp} \alpha_{C_2O_4^2(H)}}$

计算得:

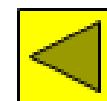
pH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
$S_{CaC_2O_4}$	6.1×10^{-4}	1.9×10^{-4}	7.2×10^{-5}	4.8×10^{-5}	4.5×10^{-5}	4.5×10^{-5}



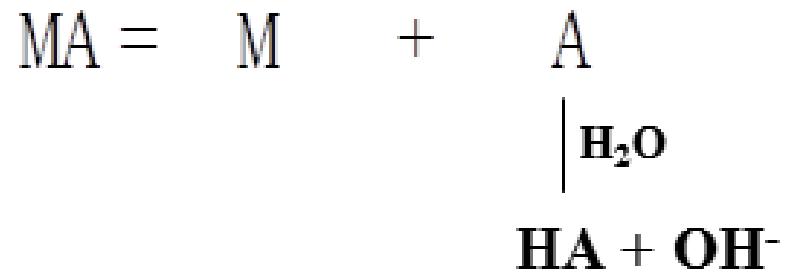
PbSO₄ 在不同浓度的 H₂SO₄ 溶液中的溶解度(25℃)

H ₂ SO ₄ 浓度 c / mol·L ⁻¹	0	1 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻²	0.55	1~4.5	7	18
PbSO ₄ 溶解度 ρ / mg·L ⁻¹	38.2	8.0	2.5	1.6	1.2	11.5	40

同离子效应，盐效应及酸效应同时存在的综合影响



(2) 碱性较强酸根 (纯水中易水解)

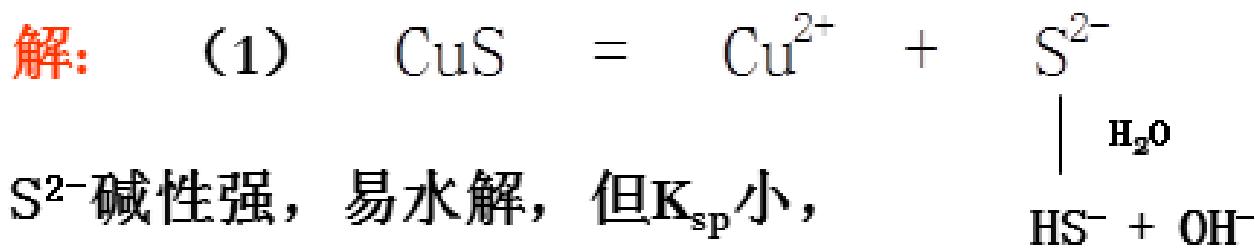


- ① 若溶解度S很小，水解产生的OH⁻对溶液pH影响不大，则按纯水的pH=7来计算。
- ② 若溶解度S较大，溶液酸度由水解产生的OH⁻决定，必须以[HA]=[OH⁻]=S来计算。

例：计算(1) CuS; (2) MnS在纯水中的溶解度

已知 $K_{sp}(CuS)=10^{-35.2}$, $K_{sp}(MnS)=10^{-12.6}$;

H_2S : $pK_{a1}=7.1$, $pK_{a2}=12.9$



$$[OH^-] \approx 10^{-7} \text{ mol/L}$$

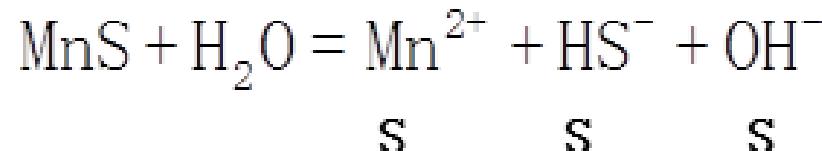
$$s = [Cu^{2+}], \quad s = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad [S^{2-}] = s \times \delta_{S^{2-}}$$

$$\delta_{S^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = 10^{-7.4}$$

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = s \times s \delta_{S^{2-}} = K_{sp} \quad \therefore s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-35.2}}{10^{-7.4}}} = 10^{-13.9} \text{ mol/L}$$

(2) MnS K_{sp} 大， S 大， S^{2-} 水解产生的 $[OH^-]$ 大，而 H_2O 产生的 $[OH^-]$ 可忽略

设： S^{2-} 水解主要为第一级，且基本以 HS^- 形式存在



$$K = [Mn^{2+}] [HS^-] [OH^-] = s^3 = \frac{[Mn^{2+}] [HS^-] [OH^-] [S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{K_{sp} K_w}{K_{a2}} = K_{sp} K_{b1}$$

$$= \frac{10^{-12.6} \times 10^{-14.0}}{10^{-14.15}} = 10^{-12.45}$$

$$\therefore s = \sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{10^{-12.45}} = 10^{-4.15} \text{ mol/L}$$

验证假设以 HS^- 形式存在是否合理

$$\because [H^+] = 10^{-9.85} \text{ mol/L} \quad \alpha_{S^{2-}(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} = 1 + 10^{4.3} + 10^{1.3}$$

例：求下列微溶化合物在纯水中的溶解度

	AgI	Ag_2S	CaCO_3	CaC_2O_4
K_{sp}	9.3×10^{-17}	2.0×10^{-49}	2.9×10^{-9}	2.0×10^{-9}
pK_{b1}	/	-0.15	3.75	9.81

$$\text{AgI} : S = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\text{Ag}_2\text{S} : \text{pH}=7.0 \quad [\text{Ag}^+] = 2S \quad [\text{S}^{2-}] = S \cdot \delta_s \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4 \delta_s}}$$



$$S = \sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{K_{sp} K_{b1}}$$

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 : S = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\text{若求在 pH=3.0 时 } \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ 的溶解度} \quad S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})}}$$

一. 沉淀的溶解度与溶度积

$$s = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{sp}^\circ}{\gamma_{M^+}\gamma_{A^-}}} \approx \sqrt{K_{sp}^\circ}$$

存在副反应时: $MA = M^+ + A^-$

$$K'_{sp} = [M'] [A'] = S \cdot S = \alpha_M \alpha_A [M][A] = \alpha_M \alpha_A K_{sp}$$

二. 影响沉淀溶解度的因素

1. 同离子效应 $S \downarrow$

2. 盐效应 $S \nearrow$

3. 酸效应 $S \nearrow$

(1) 弱碱性酸根 $s = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}^\circ} = \sqrt{K_{sp} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}}$

(2) 碱性较强酸根 (纯水中易水解)

- ① 若溶解度S很小, 水解产生的OH⁻对溶液pH影响不大, 则按纯水的pH=7来计算。
- ② 若溶解度S较大, 溶液酸度由水解产生的OH⁻决定, 必须以 $[HA]=[OH^-]=S$ 来计算。

4. 配位效应

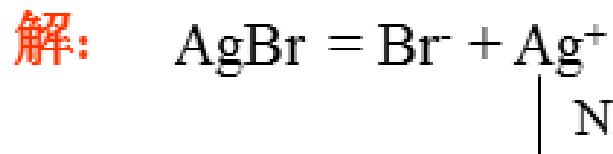
S↗

由于配位剂与构晶离子形成了配合物，导致沉淀溶解度增大。

例：在0.10 mol/L游离氨溶液中，AgBr的溶解度为多少？



已知： $K_{sp}(AgBr)=5.0\times10^{-13}$ ； $Ag(NH_3)_2^+$: $\beta_1=2.5\times10^3$, $\beta_2=2.5\times10^7$



$$s = [Br^-], \quad s = [Ag^+] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = \alpha_{Ag(NH_3)}[Ag^+]$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)} = 1 + 2.5 \times 10^3 \times 0.10 + 2.5 \times 10^7 \times 0.10^2 = 2.5 \times 10^5$$

$$[Ag^+] [Br^-] = \frac{s}{\alpha_{Ag(NH_3)}} \times s = K_{sp}$$

$$s = \sqrt{K_{sp} \alpha_{Ag(NH_3)}} = \sqrt{5.0 \times 10^{-13} \times 2.5 \times 10^5} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

在纯水中AgBr的溶解度： $s_0 = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{5.0 \times 10^{-13}} = 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$



AgCl 在不同浓度的 NaCl 溶液中的溶解度

过量 NaCl 浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	过量 NaCl 浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	1.3×10^{-5}	8.8×10^{-2}	3.6×10^{-6}
3.9×10^{-3}	7.2×10^{-7}	3.5×10^{-1}	1.7×10^{-5}
9.2×10^{-3}	9.1×10^{-7}	5×10^{-1}	2.8×10^{-5}
3.6×10^{-2}	1.9×10^{-6}		

所以，为使沉淀量增加应充分利用同离子效应，但也应适当考虑盐效应、酸效应、配位效应等其它效应的影响。

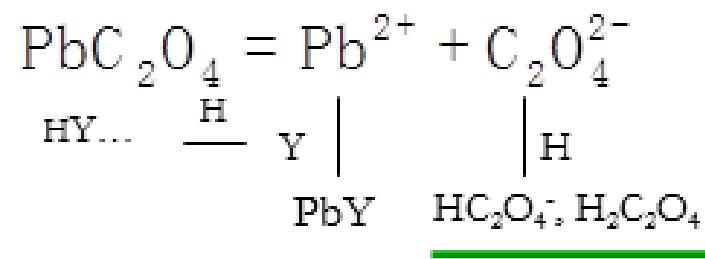


例：计算PbC₂O₄在如下情况时的溶解度：沉淀与溶液达到平衡后pH为4.0，溶液中过量草酸为0.10mol/L，未与Pb²⁺络合的EDTA的总浓度为0.010mol/L。

已知： $K_{sp}(PbC_2O_4) = 10^{-9.7}$; $\lg K_{PbY} = 18.0$; H₂C₂O₄: $pK_{a1} = 1.1$, $pK_{a2} = 4.0$

解：

$$\begin{aligned} S &= [Pb^{2+}] = [Pb^{2+}] + [PbY] \\ &= [Pb^{2+}] \alpha_{Pb(Y)} \end{aligned}$$



$$pH = 4.0 \quad \lg \alpha_{Y(H)} = 8.6$$

$$\alpha_{Pb(Y)} = 1 + K_{PbY}[Y] = 1 + K_{PbY} \frac{[Y]}{\alpha_{Y(H)}} \approx 10^{18.0} \times \frac{0.01}{10^{8.6}} = 10^{7.4}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 0.1 + S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] \alpha_{C_2O_4(H)}$$

$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} = 1 + 10^{-4.0+4.0} + 10^{-8.0+4.0+1.1} = 2$$

设: $[C_2O_4^{2-}] = 0.1 + S$, 不略去S

$$s(0.1 + s) = [Pb^{2+}] [C_2O_4^{2-}] \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)} = K_{sp} \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}$$
$$S = 0.062 \text{ mol/L}$$

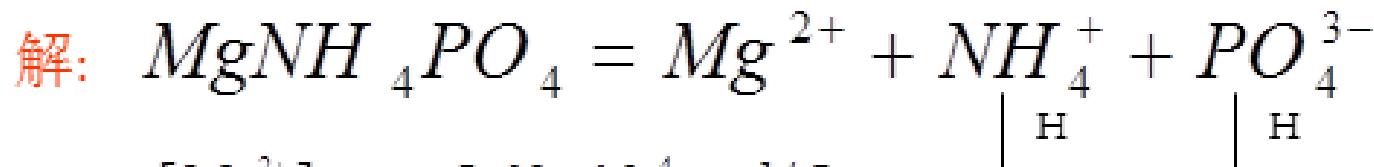
若设: $[C_2O_4^{2-}] \approx 0.1$, 略去S

$$s \times 0.1 = K_{sp} \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}$$
$$S = 0.1 \text{ mol/L}$$

溶解度很大, 已不能形成沉淀, 且因S大, $[C_2O_4^{2-}]_{\text{总}}$ 中的S已不可忽略

例: 已知磷酸铵镁饱和溶液的pH为9.70, 测得该溶液中 $[Mg^{2+}] = 5.6 \times 10^{-4} mol/L$, 求 $MgNH_4PO_4$ 的 K_{sp} .

已知: H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 1.8 \times 10^{-13}$; NH_3 : $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$



$$[Mg^{2+}] = s = 5.60 \times 10^{-4} mol/L$$

$$[NH_4^+] = s \cdot \delta_{NH_4^+} \quad [PO_4^{3-}] = s \cdot \delta_{PO_4^{3-}}$$

$$\delta_{NH_4^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a^{NH_4^+}} = \frac{10^{-9.70}}{10^{-9.70} + 10^{-9.26}} \approx 0.27$$

$$\delta_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \approx 9.0 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = s \cdot s \delta_{NH_4^+} \cdot s \delta_{PO_4^{3-}} \\ &= (5.60 \times 10^{-4})^3 \times 0.27 \times 9.0 \times 10^{-4} \approx 4.3 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

例：将100mL溶液中的 Ca^{2+} 沉淀为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，达到平衡时溶液中剩下的钙不得超过 $0.80\mu\text{g}$ 。用HAc-NaAc缓冲溶液调节溶液pH为4.7，此时溶液中草酸的总浓度必须达到多大？
 $(K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.0 \times 10^{-9}; \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 的 } pK_{\text{a}_1} = 1.22, pK_{\text{a}_2} = 4.19, M_r(\text{Ca}) = 40.08)$

解： $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.80 \times 10^{-6}}{0.100 \times 40.08} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2.0 \times 10^{-9}}{2.0 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{10^{-1.22-4.19}}{10^{-4.7 \times 2} + 10^{-4.7-1.22} + 10^{-1.22-4.19}} = 0.76$

$C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.76} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

单选题 1分

CaF_2 沉淀在 $\text{pH}=3$ 的溶液中的溶解度较 $\text{pH}=5$ 溶液中的溶解度

- A 小
- B 大
- C 相等
- D 可能大可能小

单选题 1分

求难溶化合物MA在水溶液中的溶解度，若A为强酸根，存在可与金属离子形成络合物的试剂L，则其溶解度的计算式为

- A $\sqrt{K_{SP}/\alpha_{M(L)}}$
- B $\sqrt{K_{SP}\alpha_{M(L)}}$
- C $\frac{K_{SP}}{\alpha_{M(L)} + 1}$
- D $\sqrt{K_{SP}(\alpha_{M(L)} + 1)}$

单选题 1分

Ag_2S 的 $K_{sp}=2.0\times10^{-48}$ ，其在纯水中溶解度的计算式为

A $s = \sqrt[3]{K_{sp}}$

B $s = \sqrt[3]{K_{sp}/4}$

C $s = \sqrt[3]{K_{sp}/\delta_{S^{2-}}}$

D $s = \sqrt[3]{K_{sp}/4\delta_{S^{2-}}}$

5 其它影响因素

(1) 温度

T ↑ S ↑



(2) 溶剂

相似相溶

(3) 颗粒大小

同种沉淀: $S_{(\text{大颗粒})} < S_{(\text{小颗粒})}$

例 SrSO_4

$d=0.05\mu\text{m}$ $S=6.7 \times 10^{-4}\text{mol/L}$

$d=0.01\mu\text{m}$ $S=9.3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$

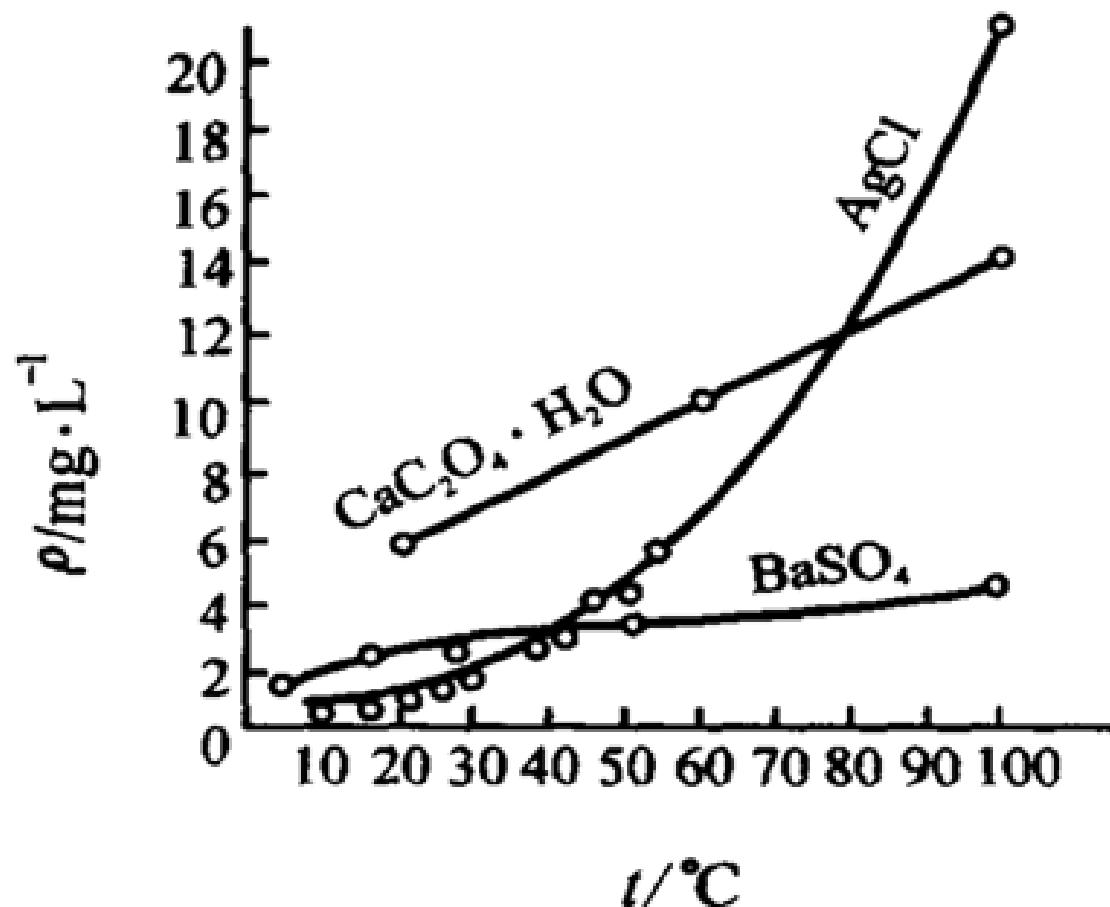
(4) 结构

同种沉淀: $S_{(\text{稳定态})} < S_{(\text{亚稳定态})}$

(5) 胶体溶液

颗粒细小的无定形沉淀分散在溶液中





温度对几种沉淀溶解度的影响



§ 3 沉淀的形成

Formation of the Precipitation

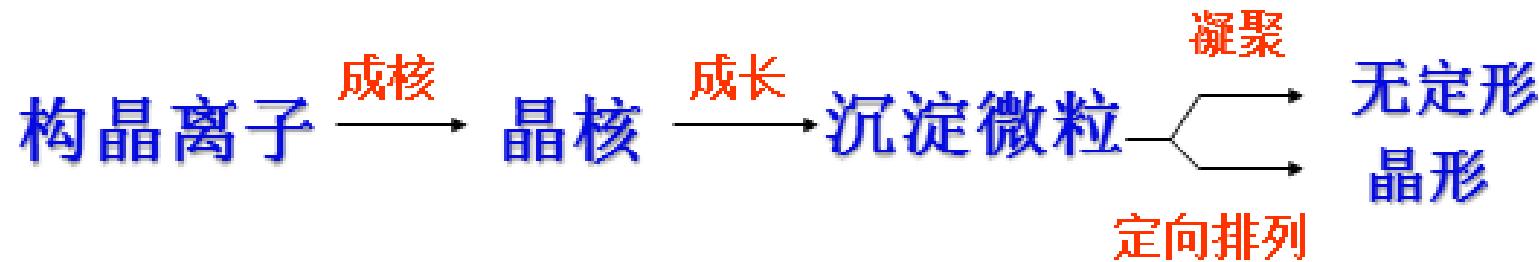
一. 沉淀的类型

1. 晶形沉淀 $d: 0.1\sim 1\mu\text{m}$ 如 BaSO_4

2. 非晶形沉淀 $d: < 0.02\mu\text{m}$ 如 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$
(无定型沉淀或胶状沉淀) $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$

AgCl 凝乳状沉淀 $d: 0.1\sim 0.02\mu\text{m}$

二. 沉淀的形成过程



1 成核过程

(1) 均相成核

是指构晶离子在过饱和溶液中，通过离子的缔合作用，自发地形成晶核。

(2) 异相成核

是指溶液中混有固体微粒，在沉淀过程中，这些微粒起着晶种的作用，诱导沉淀的形成。

槐氏(Von Weimarn)公式:

沉淀形成的初始速度(分散度) = $K \frac{C_Q - S}{S}$

各项的意义

以异相成核为主；
控制均相成核作用。

K: 比例常数

C_Q : 刚开始构晶离子的瞬间浓度

S: 晶核的溶解度

$C_Q - S$: 最初的过饱和度

$\frac{C_Q - S}{S}$: 最初的相对过饱和度

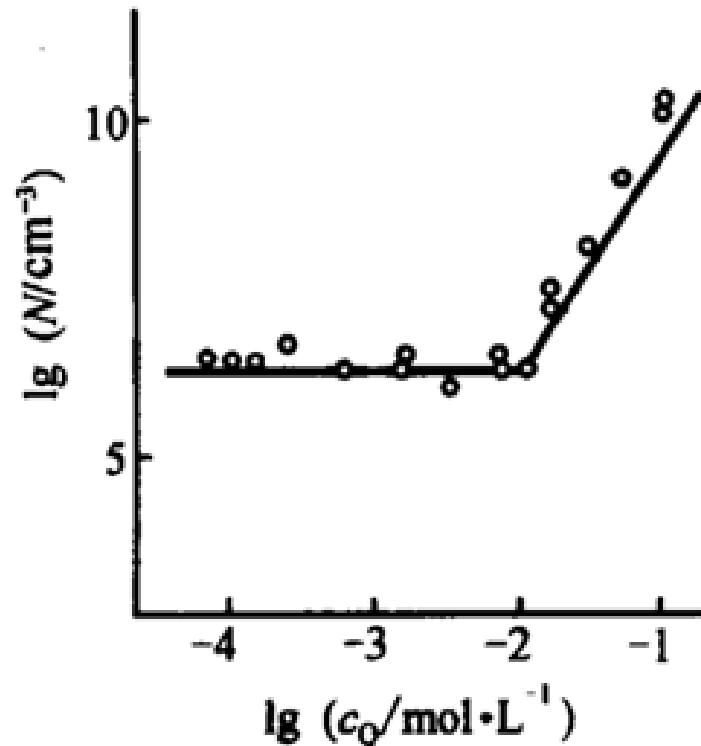
溶液的相对过饱和度愈大，分散度也愈大，析出的晶核数目就愈多，得到的是小晶形沉淀。反之则得到大晶形沉淀。

内因决定因素:

$$\text{临界相对过饱和度} = C_Q/S$$

如: BaSO_4 的临界相对过饱和度

$$C_Q/S \approx 10^{-2}/10^{-5} \approx 1000$$



沉淀 BaSO_4 时, 溶液浓度 $c_Q(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 与晶核数目(N)的关系

几种微溶化合物的临界 c_Q/s 和临界晶核半径

微溶化合物	$\frac{c_Q}{s}$	晶核半径/nm
<chem>BaSO4</chem>	1 000	0.43
<chem>CaC2O4·H2O</chem>	31	0.58
<chem>AgCl</chem>	5.5	0.54
<chem>SrSO4</chem>	39	0.51
<chem>PbSO4</chem>	28	0.53
<chem>PbCO3</chem>	106	0.45
<chem>SrCO3</chem>	30	0.50
<chem>CaF2</chem>	21	0.43

2 晶形沉淀和无定形沉淀的生成

定向排列速度：沉淀本身的性质

聚集速度：过饱和度

§ 4 影响沉淀纯度的因素

Effect Factors of the Purity of Precipitation

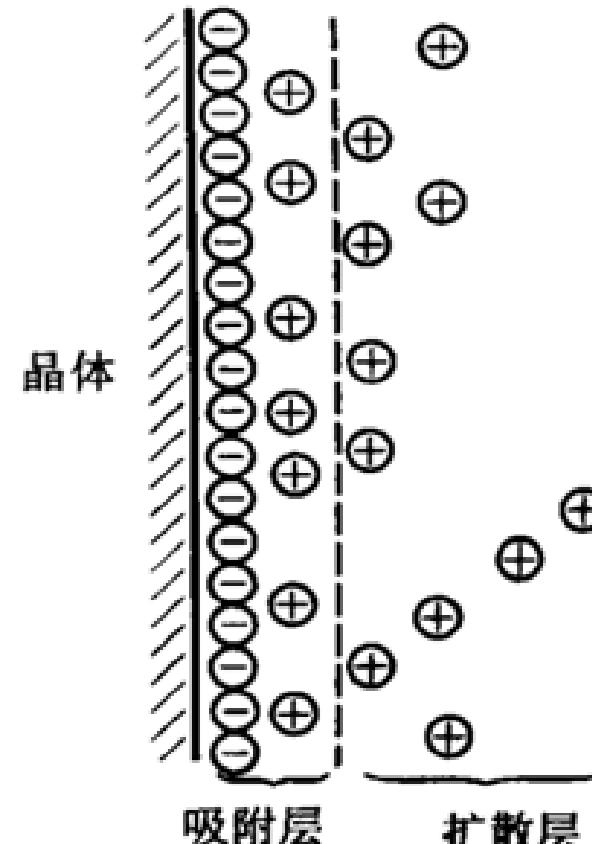
一. 共沉淀现象

(一) 表面吸附

1 表面吸附的产生

双电层 { 吸附层
扩散层

双电层能随沉淀一起沉降,从而玷污沉淀



AgCl 沉淀表面吸附作用示意图

AgCl沉淀在NaCl溶液中

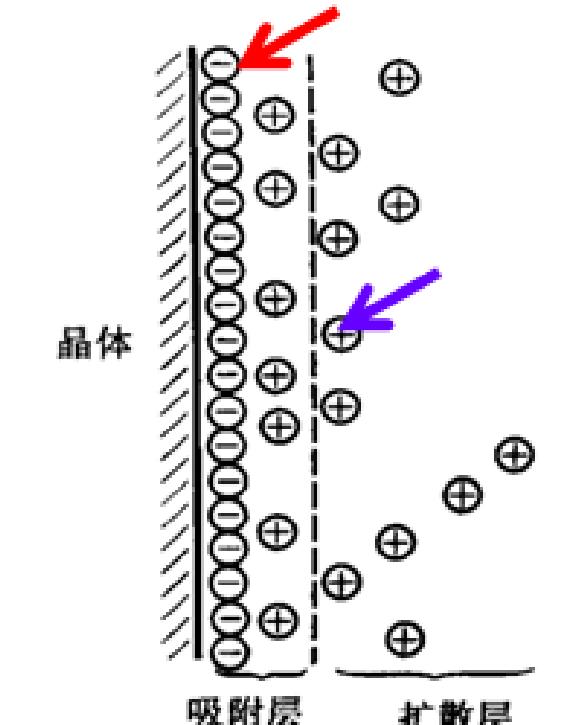
2 吸附规则：

- (1) 吸附具有选择性
- (2) 吸附具有取代性

3 影响吸附杂质量的因素

- (1) 沉淀的总表面积
- (2) 溶液中杂质的浓度
- (3) 溶液的温度

4 表面吸附的减免办法：洗涤



AgCl 沉淀表面吸附作用示意图

(二) 生成混晶或固溶体



属化学平衡过程

减免办法: 事先除去杂质

(三) 吸留或包夹

吸留: 沉淀生成速度太快, 杂质被保藏在沉淀中。

包夹: 沉淀生成速度太快, 母液被保藏在沉淀中。

减免办法: 改变沉淀条件(陈化或重结晶)

二. 后沉淀现象

1 产生原因

2 后沉淀与共沉淀的区别

(1) 放置时间与杂质量的关系 时间↑→后沉淀量↑

(2) 与加入杂质的次序关系 无关(后沉淀)

(3) 温度升高的影响 温度↑→后沉淀量(有时)↑

(4) 引入杂质的量 可能很多

3 减免办法： 缩短沉淀与母液共置时间

§ 5 沉淀条件的选择及沉淀的后处理

一. 沉淀条件的选择

(一) 晶形沉淀

稀: 稀溶液

热: 热沉淀, 冷过滤

搅: 快搅

慢: 慢加

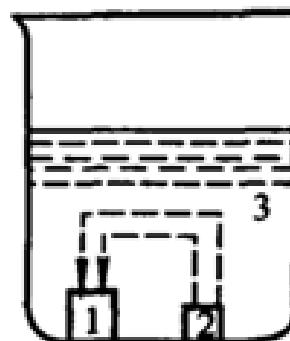
陈: 陈化

陈化 作用：

- (1) 得到粗大完整的晶形沉淀；
- (2) 使亚稳态沉淀转化为稳定态沉淀；
- (3) 得到纯净的沉淀；

陈化 方法：

- (1) 室温下，沉淀与母液共置一段时间；
- (2) 边加热，边搅拌，可缩短陈化时间；



陈化过程

1. 大晶粒 2. 小晶粒 3. 溶液

(二) 非晶形沉淀: 促进凝聚, 防止胶溶

1. 热, 浓
2. 加入电解质
3. 趁热过滤, 不必陈化

(三) 均匀沉淀法

通过一种化学反应, 使沉淀剂从溶液中缓慢地、均匀地产生出来, 从而使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出, 避免了局部过浓现象, 获得粗大、纯净的晶形沉淀。

二. 沉淀的后处理

1. 沉淀的过滤和洗涤

- (1) 过滤
- (2) 洗涤

选择洗涤剂的原则:

- ① S小且不易形成胶体的沉淀，选蒸馏水
- ② S较大的晶形沉淀，可用沉淀剂稀溶液（易除去）
- ③ S小的胶体沉淀，选择发性的电解质稀溶液或稀强酸

2. 沉淀的烘干或灼烧

- (1) 烘干
- (2) 灼烧

单选题 1分

晶型沉淀的沉淀条件是

- A 浓、冷、慢、搅、陈
- B 稀、热、快、搅、陈
- C 稀、热、慢、搅、陈
- D 稀、冷、慢、搅、陈

单选题 1分

沉淀类型与定向沉淀速度有关，定向速度的大小主要相关因素是

- A 离子大小
- B 物质的性质
- C 溶液浓度
- D 相对过饱和度

单选题 1分

在铵盐存在下，利用氨水沉淀 Fe^{3+} ，若铵盐浓度固定，增大氨的浓度， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀对 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 四种离子的吸附量将是

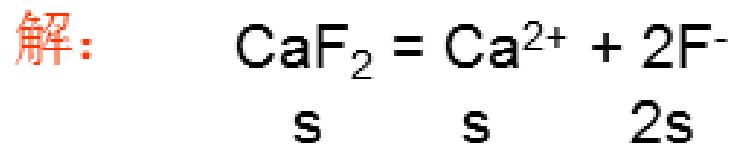
- A 都增加
- B 都减小
- C $\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 增加而 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 减少
- D $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 增加而 $\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 减少

§ 6 有机沉淀剂

一、有机沉淀剂的特点

二、有机沉淀剂的类型及应用

1. 计算 CaF_2 在 $\text{pH}=1.00$, $c_{\text{F}^-}=0.10\text{mol/L}$ 时的溶解度。
($\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=10.57$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HF})=3.18$)



$$\alpha_{F(H)} = 1 + [\text{H}^+] \beta_1 = 1 + 10^{-1} 10^{3.18} = 10^{2.18}$$

$$K'_{\text{sp}} = K_{\text{sp}} (\alpha_{F(H)})^2 = 10^{-10.57+2\times2.18} = 10^{-6.21}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K'_{\text{sp}}}{c_{\text{F}^-}^2} = \frac{10^{-6.21}}{10^{-2}} = 10^{-4.21} = 6.2 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

2. 由实验测得PbSO₄在pH 2.00时的溶解度为 2.0×10^{-4} mol/L，计算PbSO₄的K_{sp}。 (pK_{a2}(H₂SO₄)=2.0)

解：

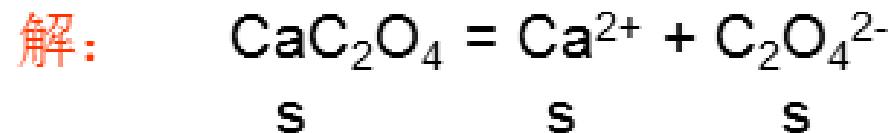
$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + 10^{-2+2} = 2$$

$$\therefore [\text{SO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-4} / 2 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-4} = 2.0 \times 10^{-8}$$

3. 计算 CaC_2O_4 在pH为5. 00的0. 050mol / L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的溶解度。
 $(K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2. 0 \times 10^{-9}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a_1} = 5. 9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6. 4 \times 10^{-5}$)



$$\beta_1 = K_1^{\text{H}} = 1/K_{a2} = 10^{4.19}, \quad \beta_2 = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} = 1/(K_{a2} K_{a1}) = 10^{4.19+1.23} = 10^{5.42}$$

pH=5时：

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 = 1 + 10^{4.19} \times 10^{-5} + 10^{5.42} \times 10^{-10} = 1.15$$

$$S(S+0.05) = K_{sp} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} \quad S+0.05 \approx 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} s &= [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K'_{sp}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{sp} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \\ &= \frac{2.0 \times 10^{-9} \times 1.15}{0.05} = 4.6 \times 10^{-8} \text{ mol / L} \end{aligned}$$

or

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned}\delta_0 &= \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \\ &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{[10^{-5}]^2 + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-5} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} = 0.86\end{aligned}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \delta_0 = 0.050 \times 0.86 = 0.043 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$$

$$s \times 0.043 = 2.0 \times 10^{-9}$$

$$s = 4.7 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$