

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.

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 Al_2O_3 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： $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102.0$, $M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) = 459.4$
 $\text{Ar}(\text{Al}) = 26.98$

对 Al_2O_3 :
$$x = \frac{1 \times 2\text{Ar}(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.5\text{mg}$$

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

三. 重量分析结果的计算

换算因素: **F**

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

$F = \text{欲测组分的摩尔质量} / \text{称量形的摩尔质量}$

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

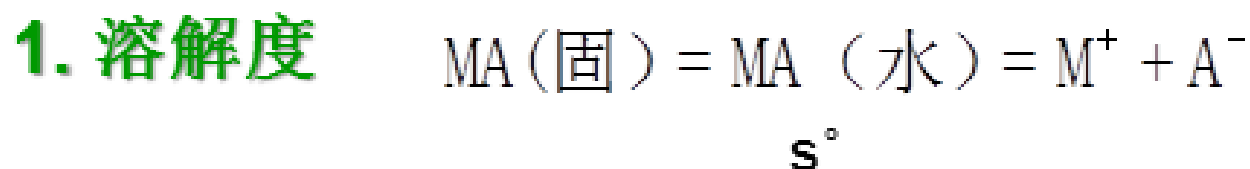
将磷矿石中的磷以 MgNH_4PO_4 形式沉淀、再灼烧为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 形式称重，计算 P_2O_5 含量时的换算因数算式是

- A $\text{Mr}(\text{P}_2\text{O}_5)/\text{Mr}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$
- B $\text{Mr}(\text{P}_2\text{O}_5)/2\text{Mr}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$
- C $\text{Mr}(\text{P}_2\text{O}_5)/2\text{Mr}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$
- D $\text{Mr}(\text{P}_2\text{O}_5)/\text{Mr}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$

§ 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

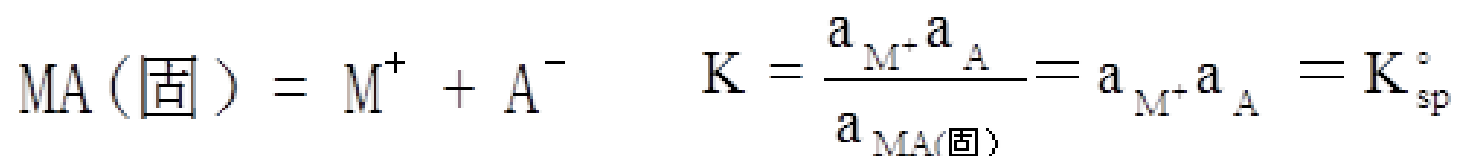


s° 称为该物质的固有（分子）溶解度

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

$$s = s^\circ + [\text{M}^+] = s^\circ + [\text{A}^-] \approx [\text{M}^+] \quad (\approx [\text{A}^-])$$

2. 活度积和溶度积




MA的活度积常数简称**活度积** K_{sp}°

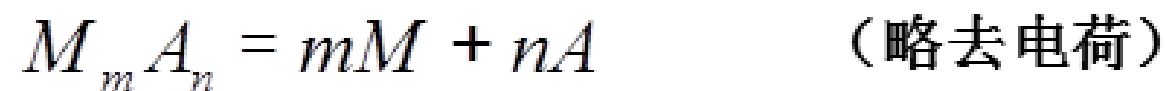
$$[\text{M}^+][\text{A}^-] = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{\gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = K_{\text{sp}}$$

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:

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


离子强度很小, $\gamma \approx 1$



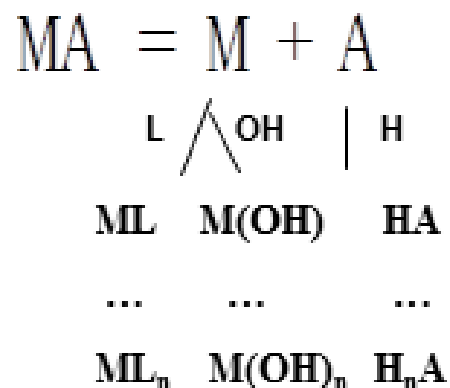
$$[M]=mS, \quad [A]=nS$$

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

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

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 $S \searrow$

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 BaSO₄ 在 KNO₃ 溶液中的溶解度 (25℃)
 (s_0 为在纯水中的溶解度, s 为在 KNO₃ 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 |
| 0.005 00 | 1.385 | 1.08 | 0.005 00 | 1.42 | 1.48 |
| 0.0100 | 1.427 | 1.12 | 0.010 0 | 1.63 | 1.70 |
| | | | 0.0360 | 2.35 | 2.45 |

离子强度

溶解度

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↗

由于溶液的酸度对沉淀溶解度的影响（一般为增大溶解度）

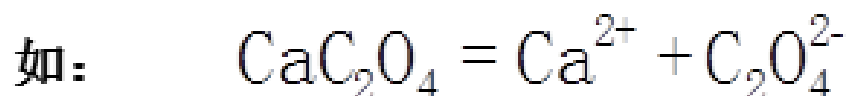
原因：构晶离子与溶液中H⁺或OH⁻结合

(1) 弱碱性酸根



$$\text{p}K_{b1}=9.81$$

$$\text{p}K_{b2}=12.78$$



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = K_{sp} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = S \cdot S$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^2(\text{H})}}$$

计算得：

| pH | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 7.0 |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $S_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ | 6.1×10^{-4} | 1.9×10^{-4} | 7.2×10^{-5} | 4.8×10^{-5} | 4.5×10^{-5} | 4.5×10^{-5} |

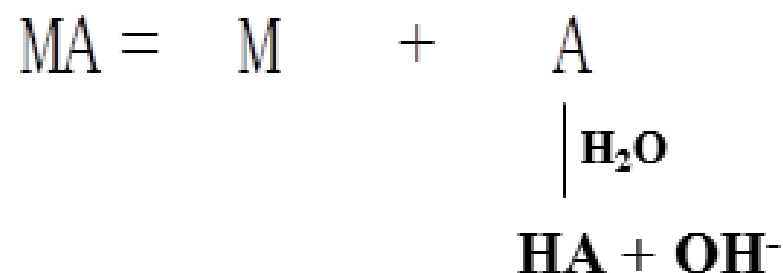
PbSO₄ 在不同浓度的 H₂SO₄ 溶液中的溶解度 (25℃)

| | | | | | | | |
|---|------|--------------------|----------------------|------|-------|------|----|
| H ₂ SO ₄ 浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0 | 1×10^{-3} | 2.5×10^{-2} | 0.55 | 1~4.5 | 7 | 18 |
| PbSO ₄ 溶解度 $\rho / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 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)

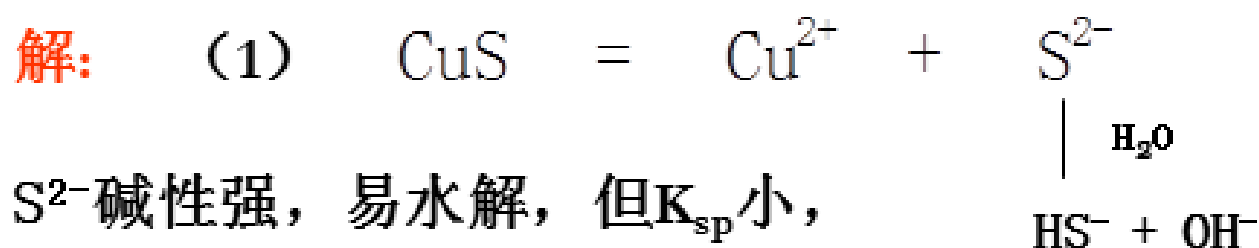


- ① 若溶解度S很小，水解产生的OH⁻对溶液pH影响不大，则按纯水的pH=7来计算。
- ② 若溶解度S较大，溶液酸度由水解产生的OH⁻决定，必须以[HA]=[OH⁻]=S来计算。

例：计算 (1) **CuS**; (2) **MnS** 在**纯水**中的溶解度

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

H_2S : $\text{p}K_{a1}=7.1$, $\text{p}K_{a2}=12.9$



S^{2-} 碱性强，易水解，但 K_{sp} 小，

S 小，水解产生的 $[\text{OH}^-]$ 可忽略

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

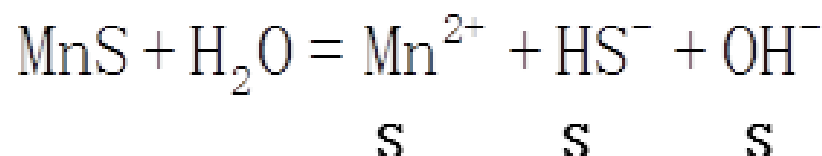
$$s = [\text{Cu}^{2+}], \quad s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad [\text{S}^{2-}] = s \times \delta_{\text{S}^{2-}}$$

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

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

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

设: S^{2-} 水解主要为第一级, 且基本以 HS^- 形式存在



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

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

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

验证假设以 HS^- 形式存在是否合理

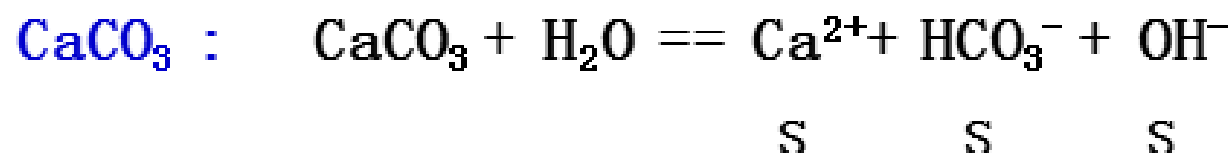
$$\therefore [\text{H}^+] = 10^{-9.85} \text{ mol/L} \quad \alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a2}}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a2}} K_{\text{a1}}} = 1 + 10^{4.3} + 10^{1.3}$$

例：求下列微溶化合物在纯水中的溶解度

| | AgI | Ag ₂ S | CaCO ₃ | CaC ₂ O 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 |

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

Ag₂S : pH=7.0 $[Ag^+] = 2S$ $[S^{2-}] = S \cdot \delta_S$ $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4 \delta_{S^{2-}}}}$



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

CaC₂O₄ : $S = \sqrt{K_{sp}}$

若求在pH=3.0时 CaC₂O₄的溶解度 $S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{C_2O_4^{2-}}(H)}$

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 $S \searrow$

2. 盐效应 $S \nearrow$

3. 酸效应 $S \nearrow$

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

(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。

AgCl 在不同浓度的 NaCl 溶液中的溶解度

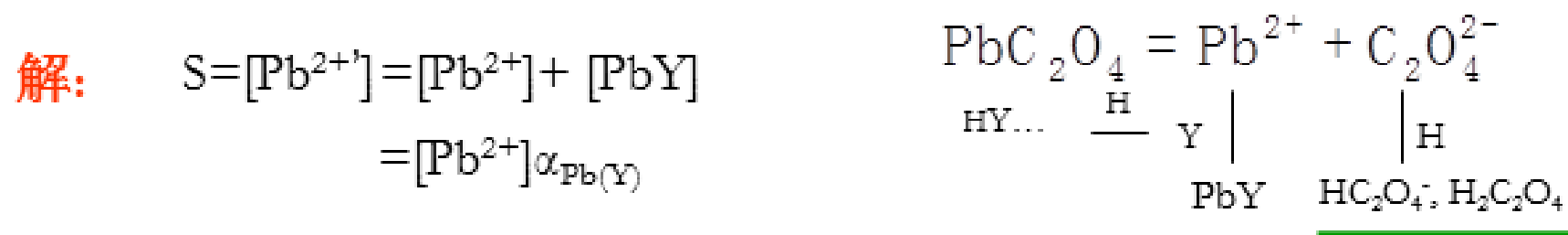
| 过量 NaCl 浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | AgCl 溶解度 $s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 过量 NaCl 浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | AgCl 溶解度 $s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|--|--|--|--|
| 0 | 1.3×10^{-5} | 8.8×10^{-2} | 3.6×10^{-6} |
| 3.9×10^{-3} | 7.2×10^{-7} | 3.5×10^{-1} | 1.7×10^{-5} |
| 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 PbC_2O_4 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 Pb^{2+} 络合的EDTA的总浓度为0.010mol/L。

已知： $K_{\text{sp}}(\text{PbC}_2\text{O}_4)=10^{-9.7}$ ； $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$ ； $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ： $\text{p}K_{\text{a}1}=1.1$ ， $\text{p}K_{\text{a}2}=4.0$



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

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

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \mathbf{0.1} + S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}2}K_{\text{a}1}} = 1 + 10^{-4.0+4.0} + 10^{-8.0+4.0+1.1} = 2$$

设: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.1 + S$, 不略去S

$$s(0.1 + s) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \alpha_{\text{Pb}(\text{Y})} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Pb}(\text{Y})} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})}$$

$$S = 0.062 \text{ mol/L}$$

若设: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 0.1$, 略去S

$$s \times 0.1 = K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Pb}(\text{Y})} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})}$$

$$S = 0.1 \text{ mol/L}$$

溶解度很大, 已不能形成沉淀, 且因S大, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 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
 $[Mg^{2+}] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 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 :
 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

解: $MgNH_4PO_4 = Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$

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

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

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

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

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

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？
 ($K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=2.0 \times 10^{-9}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pK}_{\text{a}1}=1.22$, $\text{pK}_{\text{a}2}=4.19$, $M_{\text{r}}(\text{Ca})=40.08$)

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

单选题 1分

Ag_2S 的 $K_{sp}=2.0\times 10^{-48}$ ，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

$T \nearrow \quad S \nearrow$



(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

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

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

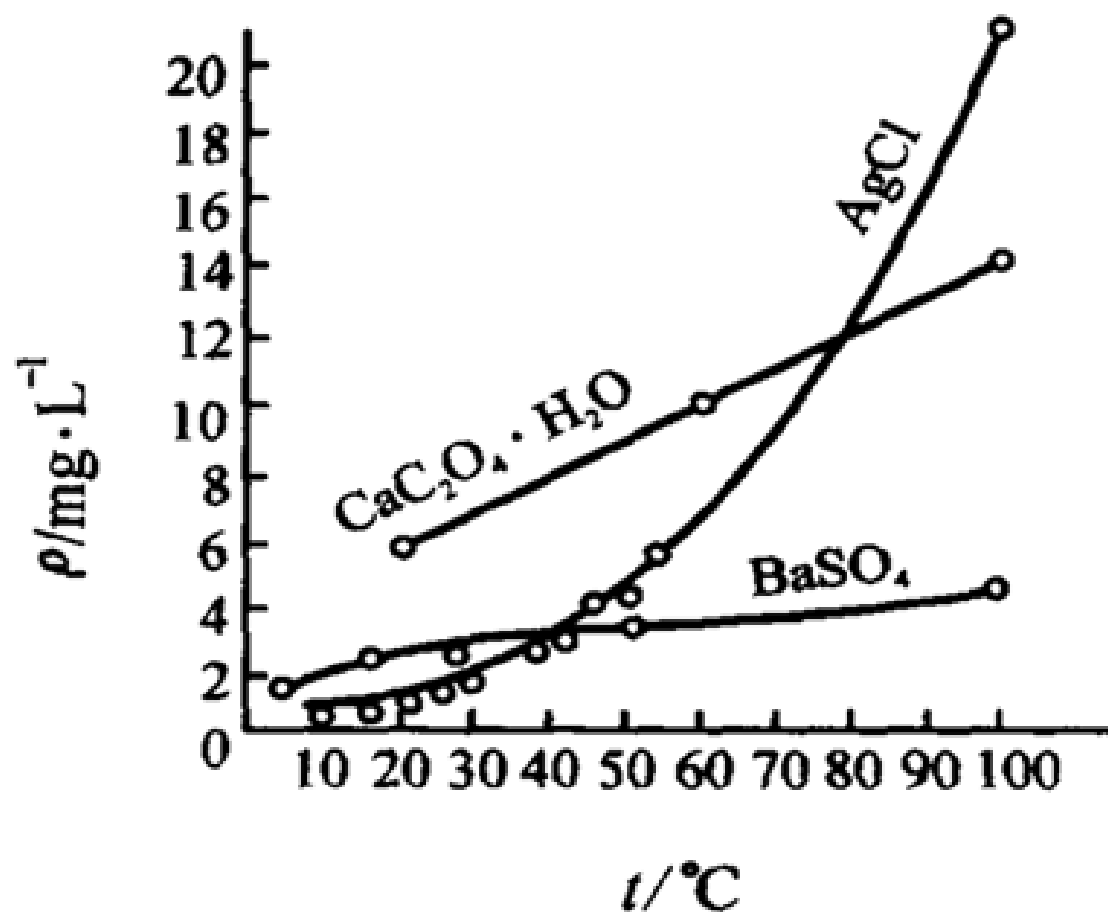
(4) 结构

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

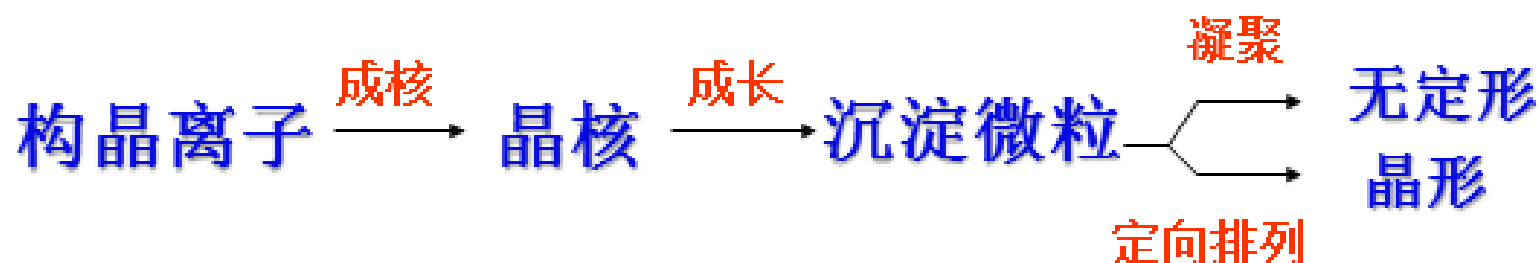
2. 非晶形沉淀 $d: < 0.02 \mu\text{m}$ 如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(无定型沉淀或胶状沉淀)



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:

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

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

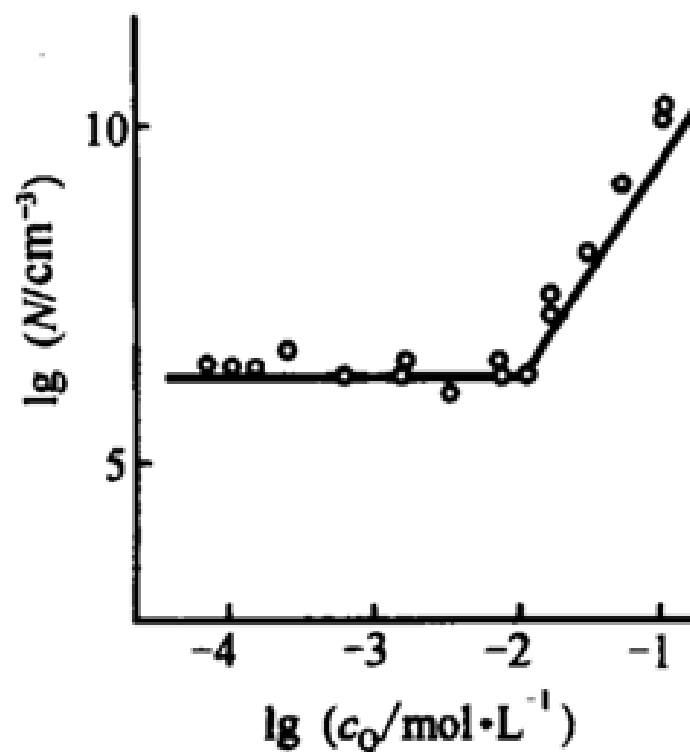
溶液的相对过饱和度愈大，分散度也愈大，析出的晶核数目就愈多，得到的是小晶形沉淀。反之则得到大晶形沉淀。

内因决定因素:

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 |
|---|-----------------|---------|
| BaSO ₄ | 1 000 | 0.43 |
| CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 31 | 0.58 |
| AgCl | 5.5 | 0.54 |
| SrSO ₄ | 39 | 0.51 |
| PbSO ₄ | 28 | 0.53 |
| PbCO ₃ | 106 | 0.45 |
| SrCO ₃ | 30 | 0.50 |
| CaF ₂ | 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

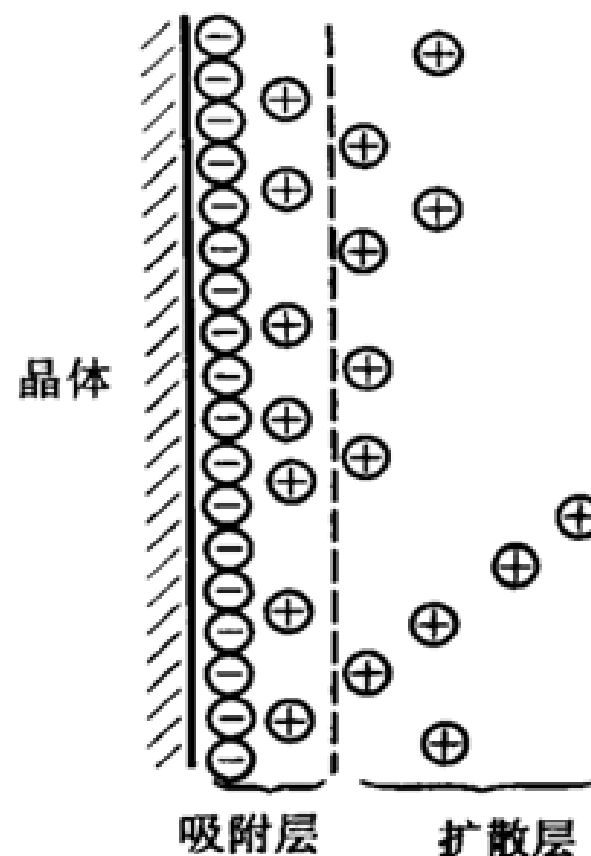
一. 共沉淀现象

(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

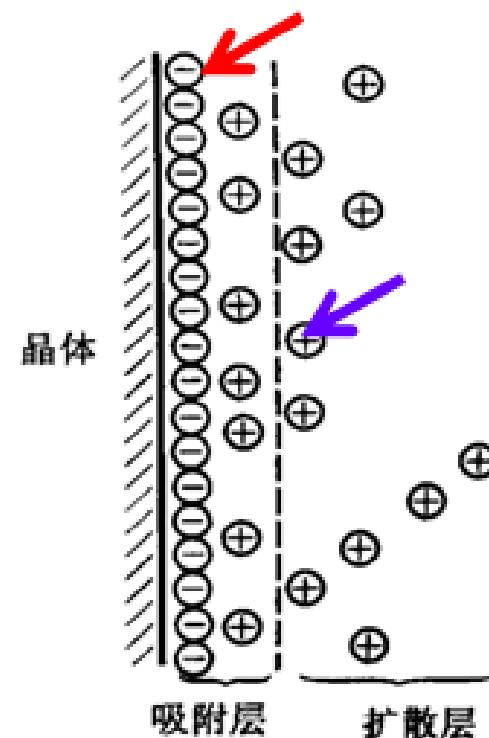
3 影响吸附杂质量的因素

(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 \uparrow →后沉淀量 \uparrow
- (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 \uparrow →后沉淀量(有时) \uparrow
- (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

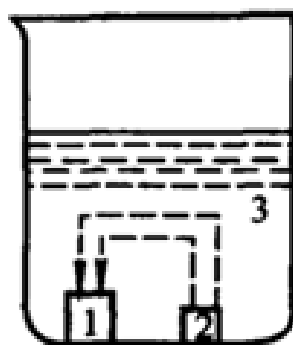
陈： 陈化

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**挥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

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

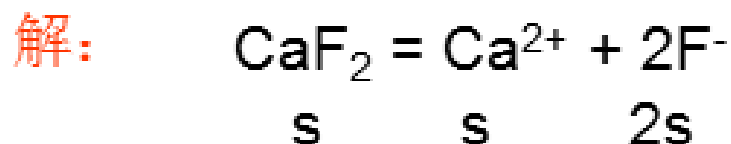
- ☐ A 都增加
- ☐ B 都减小
- ☐ C Zn^{2+} ， Ni^{2+} 增加而 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 减少
- ☒ D Ca^{2+} ， Mg^{2+} 增加而 Zn^{2+} ， Ni^{2+} 减少

§ 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。
($\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=10.57$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HF})=3.18$)



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

$$K'_{\text{SP}} = K_{\text{SP}} (\alpha_{\text{F(H)}})^2 = 10^{-10.57 + 2 \times 2.18} = 10^{-6.21}$$

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

2. 由实验测得 PbSO_4 在pH 2.00时的溶解度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 计算 PbSO_4 的 K_{sp} 。(p $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.0$)

解:

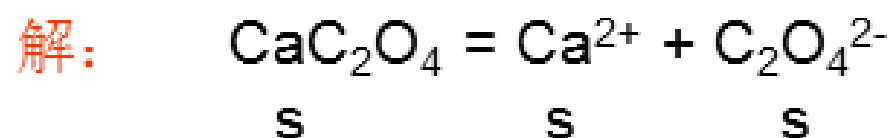
$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

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

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

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。
 ($K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.0 \times 10^{-9}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{\text{a}1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{\text{a}2} = 6.4 \times 10^{-5}$)



$$\beta_1 = K_1^{\text{H}} = 1/K_{\text{a}2} = 10^{4.19}, \quad \beta_2 = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} = 1/(K_{\text{a}2} K_{\text{a}1}) = 10^{4.19+1.23} = 10^{5.42}$$

pH=5时:

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

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

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

or

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

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

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

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

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

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