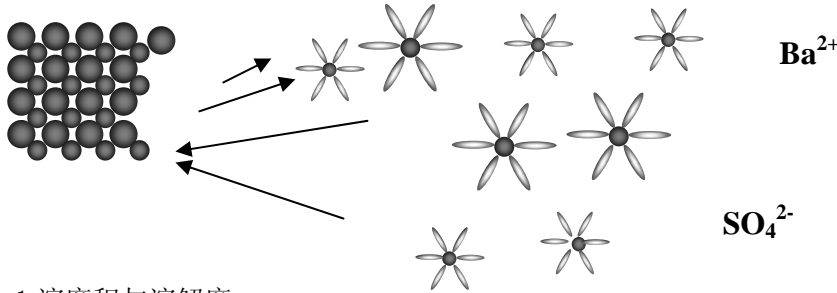


5.1 沉淀的生成与溶解平衡

一般可用溶解度的大小来衡量物质在水中溶解能力的大小.

物质	溶解度(g/100g 水)
★易溶物	> 0.1
✱难溶物	0.01~0.1

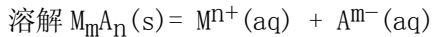
对难溶物来说, 在它的饱和溶液中存在多相离子平衡.



5.1.1 溶度积与溶解度

1. 溶度积:

当难溶物  $M_mA_n$  在  $T$  一定, 水中溶解或生成达到平衡时, 据多重平衡原理:



沉淀

$$[M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = K_{sp}^0(M_mA_n)$$

式中:  $M^{n+}$ 、 $A^{m-}$  分别称为构晶离子.

$K_{sp}^0$  称为溶度积常数, 简称溶度积.  $K_{sp}^0$  主要与难溶物的本性以及温度有关.

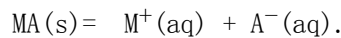
一般可用  $K_{sp}^0$  来衡量难溶物生成或溶解能力的强弱对同型难溶物,  $K_{sp}^0$  越大, 其溶解度就越大.

例如  $Al(OH)_3$  的  $K_{sp}^0$ ,  $Al(OH)_3 = 1.3 \times 10^{-33}$ ;  $Fe(OH)_3$  的  $K_{sp}^0$ ,  $Fe(OH)_3 = 2.64 \times 10^{-39}$ . 说明在水中  $Fe(OH)_3$  的溶解度大于  $Al(OH)_3$  的溶解度.

注意: 不同型难溶物不能根据  $K_{sp}^0$  的大小直接比较它们溶解度的高低.

(2) 活度积: 一般手册、附录所列难溶物的溶度积多数实际上是活度积.

对于 MA 型难溶物:



$$\text{活度积: } K_{ap}^0(MA) = a^{eq}(M^+) \cdot a^{eq}(A^-)$$

据活度与浓度的关系:

$$K_{ap}^0(MA) = g(M^+) [M^+] \cdot g(A^-) [A^-] = K_{sp}^0(MA) \cdot g(M^+) \cdot g(A^-)$$

当  $I$  较小时,  $g = 1$ ,  $K_{ap}^0 \gg K_{sp}^0$ .

∴  $I$  较小或要求不高时, 一般就可不考虑离子强度影响.

若  $I$  较大,  $g < 1$ , 那么:  $K_{ap}^0 < K_{sp}^0$  显然, 在离子强度较大的溶液中, 难溶物溶解度就会增大, 这点在重量分析以及实际生产中应注意

(3) 条件溶度积( $K_{sp}^0$ ):

在沉淀反应发生的同时, 若有副反应发生, 则难溶物生成或溶解的能力也会受到影响. 可采用  $K_{sp}^0$  来衡量难溶物实际生成或溶解能力的大小.

2. 溶解度与溶度积的关系:

不考虑离子强度以及副反应情况下, 难溶物 MA 生成或溶解达到平衡时的溶解度  $S$  由两部分组成:

$$S = S^0 + [M^+] = S^0 + [A^-]$$

$S^0$  即为  $MA(aq)$  浓度, 称为固有溶解度或分子溶解度.

大多难溶物  $S^0$  一般很小, 通常可忽略.

例如采用  $(NH_4)_2CO_3$  溶液为沉淀剂与  $Zn^{2+}$  溶液作用, 沉淀反应(主反应)为:



显然, 无论是系统酸度偏高还是  $(NH_4)_2CO_3$  溶液中游离氨浓度偏大对主反应均不利.

对  $MA$  型难溶物:  $MA(s) = M^+(aq) + A^-(aq)$

$$\text{条件溶度积: } K_{sp}^0(MA) = [M^+] \cdot [A^-]$$

式中  $[M^+]$ ,  $[A^-]$  分别为构晶离子  $M^+$ ,  $A^-$  平衡时的总浓度.

$$[M^+] = a_M [M^+];$$

$$[A^-] = a_A [A^-].$$

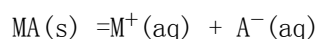
$a_M$ ,  $a_A$  分别为构晶离子  $M^+$ ,  $A^-$  的副反应系数.

$$K_{sp}^0(MA) = [M^+] \cdot [A^-] = a_M [M^+] \cdot a_A [A^-] = K_{sp}^0(MA) a_M a_A$$

当  $M^+$ ,  $A^-$  有副反应发生时,  $a > 1$ , 故:  $K_{sp}^0 > K_{sp}^0$  显然, 外界因素对构晶离子的争夺将会使难溶物溶解度增大.

注意有的难溶物  $S^0$  相当大, 如  $HgCl_2$ , 按理论计算, 水中溶解度约为  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 实际测得的溶解度约为  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

若忽略  $S^0$ , 对于  $MA$  型难溶物, 若溶解度为  $S \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :



平衡时浓度/  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $[M^+][A^-] = S \times S = K_{sp}^0$ . 对于  $M_2A$  或  $MA_2$  型难溶物:



平衡时浓度/  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $[M^+]^2[A^{2-}] = (2S)^2 \times S = K_{sp}^0$ .

相互换算时注意:  $S = (K_{sp}^0/4)^{1/3}$

浓度单位应为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

难溶物  $S$  很小, 可认为其饱和溶液的密度等于纯水.

例题: 已知  $25^\circ\text{C}$  时,  $AgCl$  的  $S' = 1.92 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求  $K_{sp}^0(AgCl)$ .

解:  $S = S'/M$

$$= 1.92 \times 10^{-3} \div 143.4 = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

对  $MA$  型难溶物,  $S = (K_{sp}^0)^{1/2}$

$$\text{所以, } K_{sp}^0 = S^2 = (1.34 \times 10^{-5})^2 = 1.80 \times 10^{-10}$$

例题: 已知  $25^\circ\text{C}$  时,  $Ag_2CrO_4$  的  $K_{sp}^0 = 1.1 \times 10^{-12}$ . 求其溶解度  $S'(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ .

解:  $M_2A$  型难溶物  $S = (K_{sp}^0/4)^{1/3}$

$$S = (1.1 \times 10^{-12} / 4)^{1/3}$$

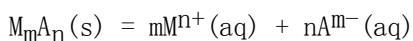
$$= 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$S' = S M = 6.5 \times 10^{-5} \times 331.8$$

$= 2.16 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 注意: 以上相互换算只适用于  $S$  很小的难溶物, 且构晶离子不发生任何副反应. 如  $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $AgCl$  等.

### 3. 溶度积规则:

对于任一沉淀反应:



反应商(又称浓度商或离子积):  $Q_c = c^m(M^{n+}) c^n(A^{m-})$

$Q_c > K_{sp}^0$ , 过饱和, 生成沉淀;

$Q_c = K_{sp}^0$ , 饱和溶液, 动态平衡;

$Q_c < K_{sp}^0$ , 未饱和, 无沉淀析出, 若有固体则溶解.

例题: 已知  $BaF_2$  的  $K_{sp}^0 = 5 \times 10^{-6}$ . 现将 20.0ml 0.050 mol·L<sup>-1</sup>  $BaCl_2$  溶液与 30.0ml 0.050 mol·L<sup>-1</sup>  $KF$  溶液混合. 问有无  $BaF_2$  沉淀生成?

解:  $Q_c = c(Ba^{2+})c^2(F^-)$

$c(Ba^{2+}) = (0.050 \times 20.0) / 50.0 = 2.0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>

$c(F^-) = (0.050 \times 30.0) / 50.0 = 3.0 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>

$Q_c = 2.0 \times 10^{-2} \times (3.0 \times 10^{-2})^2 = 1.8 \times 10^{-5}$

显然:  $Q_c > K_{sp}^0$ , 有  $BaF_2$  沉淀生成. 使用溶度积规则时注意:

只有当溶液中含  $10^{-5}$  g·L<sup>-1</sup> 固体时, 人眼才能看见混浊;

常生成过饱和溶液而不沉淀;

若有副反应发生, 判别式中应改用条件溶度积.

### 5.1.2 影响沉淀溶解度的主要因素

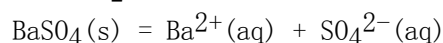
#### 1. 同离子效应与沉淀完全的标准:

(1) 同离子效应及其应用:

例题: 已知  $BaSO_4$  的  $K_{sp}^0 = 1.07 \times 10^{-10}$ . 试比较  $BaSO_4$  在 250ml 纯水, 以及在 250ml  $[SO_4^{2-}] = 0.010$  mol·L<sup>-1</sup> 溶液中的溶解损失.

解: 对 MA 型难溶物,  $S = (K_{sp}^0)^{1/2}$ —纯水中:  $S_1 = (1.07 \times 10^{-10})^{1/2}$  mol·L<sup>-1</sup> 溶解损失为:  $m_1 = S_1 V M$   
 $= (1.07 \times 10^{-10})^{1/2} \times 250 \times 233.4$   
 $= 0.60$ mg-

设  $SO_4^{2-}$  溶液中溶解度为  $S_2$  :



平衡时浓度/ mol·L<sup>-1</sup>  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = S_2(S_2 + 0.010) = K_{sp}^0 = 1.07 \times 10^{-10}$ .

由于  $S_2$  不会太大,  $S_2 + 0.010 \gg 0.010$ .

解得  $S_2 = 1.07 \times 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup>.

溶解损失:  $m_2 = 1.07 \times 10^{-8} \times 250 \times 233.4 = 0.0006$  mg.

结论:

沉淀反应中同离子效应也会降低沉淀的溶解度

沉淀损失对重量分析以及某些生产过程是必须考虑的.

重量分析一般要求沉淀的溶解损失不得超过分析天平的称量误差(即  $< 0.2$ mg)

同离子效应的应用:

在进行难溶物沉淀时加入适当过量的沉淀剂.

对一般的沉淀分离或制备: 过量 20~50%;

重量分析: 不易挥发的沉淀剂 20~30%; 易挥发的沉淀剂 50~100%.

沉淀洗涤时选择适当的洗涤剂

例如, 对  $BaSO_4$ , 若用纯水 250 ml 分五次洗涤, 溶解损失大约也是 0.6mg.

一般可先用稀沉淀剂洗涤, 然后再用纯水洗涤.

对  $BaSO_4$ , 一般可先用稀  $H_2SO_4$  洗涤数次, 再用纯水洗至符合要求.

(2) 沉淀完全的标准:

对一般的沉淀分离或制备, 以及定性分析: 被沉淀离子浓度  $< 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>;

对重量分析(定量沉淀完全): 被沉淀离子浓度  $< 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. 盐效应:

沉淀反应中的盐效应:沉淀剂加得过多,特别是有其它强电解质的存在,使沉淀溶解度增大的现象.

例如: $\text{BaSO}_4$  在纯水中溶解度  $1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而在  $0.0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$  溶液中为  $1.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 一般只有当强电解质浓度大于  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 盐效应才较显著, 特别是非同离子的其它电解质存在, 否则一般可忽略.

### 3. 溶液酸度:

沉淀反应的酸效应:除强酸所形成的沉淀外, 溶液酸度对沉淀溶解度的影响.

对弱酸或多元酸所构成的沉淀以及氢氧化物沉淀等, 可以通过控制酸度达到沉淀完全的目的.

例题:  $10\text{ml } 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$  和  $10\text{ml } 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  相混合, 是否有沉淀生成? 若不使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀析出, 至少应加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  多少克?

解: 混合后,  $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.10/2 = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c(\text{NH}_3) = 0.010/2 = 0.0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  例题: 已知  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的  $K_{\text{sp}}^{\circ} = 1.6 \times 10^{-8}$ . 试比较  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  在  $200\text{ml}$  纯水和  $\text{pH}=1.0$  的稀溶液中的溶解损失.

解:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$$\therefore S = (K_{\text{sp}}^{\circ})^{1/2}$$

$$\therefore \text{纯水中 } S_1 = (1.6 \times 10^{-8})^{1/2} \text{ 溶解损失 } m_1 = S_1 VM \\ = (1.6 \times 10^{-8})^{1/2} \times 200 \times 128.1 \times 10^{-3} = 3.241 \times 10^{-3} \text{g}$$

$\text{pH} = 1.0$  时, 显然有副反应发生.

对 MA 型难溶物, 当  $\text{A}^-$  有副反应时,  $K_{\text{sp}}^{\circ} = K_{\text{sp}}^{\circ} a_{\text{A}}$

已知  $a_{\text{A}} = [\text{A}^-]/[\text{A}^-]$ . 显然,  $a_{\text{A}}$  就是弱酸或多元酸无质子组分分布系数的倒数, 即:  $a = 1/d_0$ .

因此, 查常数代公式可求得  $\text{pH} = 1.0$  时,  $d_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ .

$$K_{\text{sp}}^{\circ} = K_{\text{sp}}^{\circ} / d_0 = 1.6 \times 10^{-8} / 2.4 \times 10^{-4} = 6.7 \times 10^{-5}$$

$\text{pH}=1.0$  的稀溶液中  $S_1 = (6.7 \times 10^{-5})^{1/2}$  溶解损失为

$$m_2 = (6.7 \times 10^{-5})^{1/2} \times 200 \times 128.1 \times 10^{-3} = 0.2097 \text{g}$$

结论: 对多数难溶物来说, 酸效应将会使溶解度增大

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_{\text{b}}^{\circ} c(\text{NH}_3)$$

$$= 1.79 \times 10^{-5} \times 0.0050 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q_c = c(\text{Mg}^{2+}) [\text{OH}^-]^2 = 0.050 \times (3.0 \times 10^{-4})^2 = 4.5 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\circ} \{\text{Mg}(\text{OH})_2\} = 5.61 \times 10^{-12}$$

$\therefore$  有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀生成.

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ 不沉淀, } c(\text{Mg}^{2+}) [\text{OH}^-]^2 \leq K_{\text{sp}}^{\circ}$$

$$[\text{OH}^-] \leq 5.61 \times 10^{-12} / 0.050 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ 由 } \text{NH}_3 \text{ 的解离平衡常数表达式可得:}$$

$$[\text{NH}_4^+] = K_{\text{b}}^{\circ} [\text{NH}_3] / [\text{OH}^-]$$

$$\therefore [\text{NH}_4^+] \geq 1.79 \times 10^{-5} \times 0.0050 / 1.06 \times 10^{-5} = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

因此, 需加  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $m = cVM = 8.4 \times 10^{-3} \times 0.020 \times 53.5 = 9.0 \times 10^{-3} \text{g}$ .

另一种解法:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$

要使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不沉淀, 溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度应保持  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 最终结果相同.

例题:  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$  溶液中通  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和, 使其生成沉淀. 计算  $\text{NiS}$  沉淀开始析出和沉淀完全时溶液的  $\text{pH}$  值. 已知  $\text{NiS}$  的  $K_{\text{sp}}^{\circ} = 1.07 \times 10^{-21}$ .

解:  $\text{H}_2\text{S}$  通至饱和时, 溶液中  $[\text{H}_2\text{S}] \gg 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

沉淀反应为:  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NiS}(\text{s}) + 2\text{H}^+$  沉淀开始析出时,  $[\text{Ni}^{2+}] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^{\circ} K_{a2}^{\circ} [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{S}]}{K_{\text{sp}}^{\circ} (\text{NiS})}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{max}} < \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 0.10 \times 0.10}{1.07 \times 10^{-21}}}$$

$$= 9.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

沉淀完全时,  $[\text{Ni}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$$[\text{H}^+]_{\max} \leq \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 1.0 \times 10^{-5} \times 0.10}{1.07 \times 10^{-21}}}$$

$$= 9.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

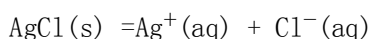
注意:这种难溶物沉淀过程中会产生  $\text{H}^+$ , 系统酸度会不断升高. 所以  $[\text{H}^+]_{\max}$  是溶液中原有的  $\text{H}^+$  及反应中产生的  $\text{H}^+$  浓度之和.

#### 4. 配位效应:

若沉淀剂具配位能力, 或有其它配位剂存在(如  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  形成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) 使沉淀溶解度增大的现象.

例如  $\text{AgCl}$  在水中溶解度为  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$  溶液中溶解度为  $4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;



#### 5. 其它因素:

(1) 温度: 不同物质溶解度的温度系数一般不同;

一般随温度升高而增大; 但增幅有所不同; 有的随温度升高而降低.

(2) 溶剂: 无机物沉淀在有机溶剂中溶解度一般较在水中小.

(3) 颗粒大小: 同一沉淀, 颗粒越小, 溶解度越大.

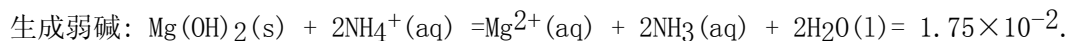
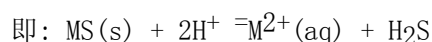
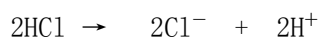
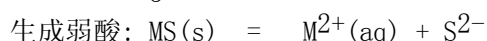
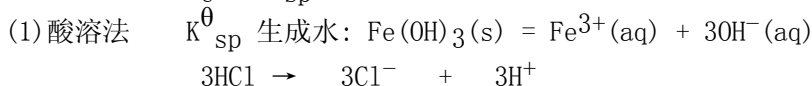
(4) 结构: 有些沉淀放置后变为稳定态, 溶解度降低.

### 5.2 沉淀的溶解、分步沉淀与沉淀转化

#### SOLUTION OF PRECIPITATION, FRACTIONAL PRECIPITATION AND INVERSION OF PRECIPITATION

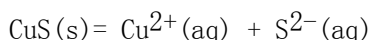
##### 5.2.1 沉淀的溶解

1. 沉淀的溶解:  $Q_c < K_{\text{sp}}^\theta$  为必要条件.

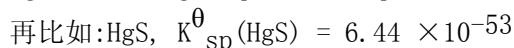
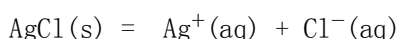


$\therefore \text{Mg}(\text{OH})_2 (K_{\text{sp}}^\theta = 5.61 \times 10^{-12})$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2 (K_{\text{sp}}^\theta = 2.06 \times 10^{-13})$  可以溶于弱酸  $\text{NH}_4^+$  (铵盐) 中.

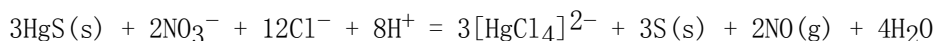
(2) 氧化还原溶解法: 例如:  $\text{CuS}$  难溶于非氧化性稀酸, 但溶于氧化性硝酸:



(3) 配位溶解法:



需靠氧化还原以及配位双重效应才能使之溶解.



##### 5.2.2 分步沉淀

1. 分步沉淀: 混合溶液中由于各种难溶物溶度积的差异, 它们沉淀的次序有所不同的现象.

规律: 系统中同时存在几种离子时, 离子积首先超过溶度积的难溶物先沉淀.

例题: 100ml 溶液中含 0.00100 mol NaCl 和  $K_2CrO_4$ , 当逐滴加入  $AgNO_3$  时, 产生沉淀的次序如何? 有无分离可能? (忽略加入  $AgNO_3$  所引起的体积变化)

解:  $c(K_2CrO_4) = c(NaCl) = 0.00100/0.100 = 0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

开始沉淀时:  $[Ag^+][Cl^-] \geq K_{sp}^\theta(AgCl) = 1.77 \cdot 10^{-10} [Ag^+] \geq K_{sp}^\theta(AgCl)/[Cl^-] = 1.77 \cdot 10^{-10}/0.0100 = 1.77 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

而:  $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] \geq K_{sp}^\theta(Ag_2CrO_4) = 1.12 \cdot 10^{-12} = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\therefore AgCl$  先沉淀.

当  $CrO_4^{2-}$  开始沉淀时, 溶液中  $[Ag^+]$  应同时满足两个沉淀平衡

当  $Ag_2CrO_4$  开始沉淀时,  $[CrO_4^{2-}] = 0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液中剩余  $Cl^-$  浓度为:  
 $= 1.67 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

可见, 不能分离完全.

2. 分步沉淀原理应用.

例题: 某混合溶液中,  $Fe^{3+}$  和  $Ni^{2+}$  浓度分别为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 问如何控制 pH, 使  $Fe^{3+}$  从溶液中定性沉淀成  $Fe(OH)_3$  沉淀? 已知  $K_{sp}^\theta\{Fe(OH)_3\} = 2.64 \cdot 10^{-39}$ ;  $K_{sp}^\theta\{Ni(OH)_2\} = 5.47 \cdot 10^{-16}$ .

解: 开始生成  $Fe(OH)_3$  沉淀:

$[Fe^{3+}][OH^-]^3 > K_{sp}^\theta\{Fe(OH)_3\}$

$$[OH^-] > \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{0.10}}$$

$= 3.0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pH} > 1.48$

可见, 难溶物开始沉淀的 pH 与  $K_{sp}^\theta$  及  $[M^{n+}]$  有关.

$$[OH^-] \geq \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}}$$

$Fe(OH)_3$  沉淀完全时,  $[Fe^{3+}] \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} \geq 2.81$

显然, 难溶物沉淀完全时的 pH 与  $K_{sp}^\theta$  有关.

$Ni(OH)_2$  开始沉淀时:  $[Ni^{2+}][OH^-]^2 > K_{sp}^\theta, Ni(OH)_2$

$\text{pH} > 6.37$

$\therefore$  应控制 pH 在  $2.81 \sim 6.37$  就可除去  $Fe(OH)_3$ .

结论: 开始沉淀和沉淀完全不一定在碱性环境;

不同沉淀,  $K_{sp}^\theta$  不同, 所需 pH 不同, 故可分离之;

沉淀完全时的 pH, 也为沉淀开始溶解的 pH.

例题: 在浓度均为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  溶液中通入  $H_2S$  并使之达到饱和. 问溶液酸度应控制在多大的范围才能使它们定性分离完全. 已知  $K_{sp}^\theta(CdS) = 8 \cdot 10^{-27}$ ;  $K_{sp}^\theta(ZnS) = 2 \cdot 10^{-22}$ .

解: 已知:  $[S^{2-}] = 9.2 \times 10^{-23}/[H^+]^2$  由溶度积的相对大小,  $CdS$  应先沉淀.  $Cd^{2+}$  定性沉淀完全时,  $[Cd^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :

$[S^{2-}] \leq K_{sp}^\theta(CdS)/[Cd^{2+}] = 8 \cdot 10^{-27}/1.0 \times 10^{-5} = 8 \cdot 10^{-22} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

当  $Zn^{2+}$  开始沉淀时,  $[Zn^{2+}] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} [S^{2-}] \leq K_{sp}^\theta(ZnS)/[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-22}/0.10 = 2 \cdot 10^{-21} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

显然, 只要将溶液酸度控制在  $[H^+] = 0.21 \sim 0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 就能使  $Cd^{2+}$  与  $Zn^{2+}$  定性分离完全.

5.2.3 沉淀的转化

1. 沉淀转化: 一种沉淀借助于某一试剂的作用转化为另一种沉淀的过程.

例如: 锅炉除垢.

$CaSO_4(s) = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

转化反应为:  $CaSO_4(s) + CO_3^{2-} = CaCO_3(s) + SO_4^{2-} = 1.8 \times 10^3$

2. 沉淀转化的一般规律:

溶度积较大的难溶物易转化为溶度积较小的难溶物.

两种物质的  $K_{sp}^{\theta}$  相差越大, 沉淀转化得越完全.

例题: 0.20 mol  $\text{BaSO}_4$ , 用 1.0L 饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (浓度  $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 处理, 可使  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  溶解多少 mol?

解: 转化反应为:  $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

平衡浓度/  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (1.6-x) x

$$K^{\theta} = x/(1.6-x) = 1.07 \times 10^{-10}/2.58 \times 10^{-9}$$

$$= 4.1 \times 10^{-2}$$

可解得:  $x = 0.064 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

计算结果表明, 大约 3 次能基本溶完.

### 5.3 沉淀的形成与纯度

FORMATION AND PURITY OF PRECIPITATION 沉淀的类型:

- (1) 晶形沉淀      粗晶形沉淀, 如:  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  等;  
                    细晶形沉淀, 如:  $\text{BaSO}_4$  等.
- (2) 非晶形沉淀    凝乳状沉淀, 如  $\text{AgCl}$  等;  
                    无定形沉淀, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  等.

#### 5.3.1 沉淀的形成沉淀形成过程

:                      晶核生成;  
                          晶体长大.

聚集速率: 离子聚集成晶核, 进一步积聚成沉淀微粒的速率.

定向速率: 在聚集的同时, 构晶离子按一定顺序在晶核上进行定向排列的速率.

均相成核:

成核作用      当溶液呈过饱和状态时, 构晶离子由于静电作用  
                  通过缔合而自发形成晶核的作用.  
                  例如:  $\text{BaSO}_4$  晶核的形成.

异相成核: 溶液中的微粒等外来杂质作为晶种诱导沉淀形成的作用 (沉淀过程中总是存在).

例如: 1g 试剂中常含不少于  $10^{10}$  个不溶性微粒.

Haber (哈伯) 认为:

聚集速率 > 定向速率 —— 形成非晶形沉淀;

聚集速率 < 定向速率 —— 形成晶形沉淀.

定向速率主要取决于沉淀物质的本性.

强极性物质, 如  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$  等通常具较大的定向速率; 氢氧化物, 特别是高价金属离子氢氧化物, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  等定向速率较小.

聚集速率的大小主要取决于沉淀时的条件.

Van Weimarn (冯·韦曼) 经验公式:  $v(\text{聚集速率}) = K \frac{Q-S}{S}$

式中: Q 为开始沉淀瞬间溶质总浓度;

S 严格来说指晶核溶解度, 一般可用沉淀溶解度代替;

K 是与沉淀性质、温度、介质等有关的常数;

Q-S 为沉淀物的过饱和度;

$(Q-S)/S$  就是相对过饱和度.

因此, 聚集速率主要与溶液的相对过饱和度有关.

要降低  $v$ , 必须降低  $Q$ , 增加  $S$ .

一般物质都有自身相对过饱和和极限值(临界值).

若控制沉淀时溶液的相对过饱和度低于临界值, 就能获得较大颗粒的沉淀

### 5.3.2 影响沉淀纯度的因素影响

沉淀纯度的主要因素是共沉淀与后沉淀.

#### 1. 共沉淀:

某些可溶性杂质随沉淀生成而带下混于沉淀中的现象.

(1) 表面吸附: 产生的原因: 沉淀角、棱、表面上的离子受的静电力不均衡.

吸附层还可以再吸引异电荷离子, 形成较松散的扩散层.

吸附层和扩散层组成双电层吸附规律: 吸附层优先吸附构晶离子, 其次才是与构晶离子大小相近, 电荷相同的离子;

扩散层在杂质离子浓度相同时优先吸附能与构晶离子形成溶解度或解离度最小的化合物的离子;

离子的价数越高, 浓度越大就越易被吸附.

例如: 在含有  $\text{SO}_4^{2-}$  以及少量  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  以及  $\text{NO}_3^-$  等离子的溶液中用  $\text{BaCl}_2$  溶液沉淀  $\text{SO}_4^{2-}$ . 已知:

$r(\text{Ba}^{2+}) = 135\text{pm}$ ;

$r(\text{Pb}^{2+}) = 120\text{pm}$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶解度  $<$   $\text{BaCl}_2$  溶解度;

$r(\text{Ca}^{2+}) = 99\text{pm}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶解度  $>$   $\text{PbCl}_2$  溶解度

吸附的杂质质量: 一沉淀颗粒越小, 或杂质离子浓度越高, 吸附的杂质质量越大;

溶液温度越高, 一般吸附的杂质质量越小.

减免措施:

加热以及洗涤;

改变杂质离子的存在形式(如价态).

(2) 包藏、吸留: 母液机械地包于沉淀中称包藏.

被吸附的杂质机械地嵌于沉淀中称吸留产生的原因: 沉淀剂加入过快, 使沉淀生长过快, 杂质离子或母液来不及离开沉淀表面.

包藏、吸留是晶形沉淀不纯的主要原因.

减免措施: 通过改变沉淀条件、陈化或重结晶等.

沉淀的陈化: 沉淀生成后, 让初生沉淀与母液一起放置一段时间或加热搅拌一定时间.

陈化的作用: 初生沉淀颗粒发生重结晶; 晶体构型发生转变.

如初生  $\text{CoS}$  为 a 型 ( $K_{sp}^0 = 4.0 \times 10^{-21}$ ); 放置后为 b- $\text{CoS}$  ( $K_{sp}^0 = 2.0 \times 10^{-25}$ ).

(3) 混晶: 如,  $\text{BaSO}_4$  沉淀时若有  $\text{Pb}^{2+}$  存在就有可能形成混晶.

产生的条件: 杂质离子的半径与构晶离子半径相近, 电荷相同, 晶格也相同.

措施: 事先分离.

2. 后沉淀: 某沉淀析出后, 另一种本来难以沉淀的物质在已沉淀的表面继续析出现象.

含  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  酸性溶液中通  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$ , 放置一段时间有  $\text{ZnS} \downarrow$ .

产生的原因: 可能是表面吸附导致沉淀表面沉淀剂浓度比溶液本体高.

基本规律:

引入杂质质量大于共沉淀; 放置时间越长, 杂质质量增大.

减免措施: 缩短沉淀与母液共存时间, 沉淀后搅拌一定时间过滤分离.

### 5.3.3 获得良好、纯净沉淀的措施



1. 选择适当的沉淀程序:分离含量相差悬殊的两种组分时,一般应先沉淀含量少的组分.

2. 选择适当的沉淀条件:

(1) 晶形沉淀:

稀、慢、搅、热、陈化.

(2) 非晶形沉淀:浓、快、热、稀、不陈化,且一般可加入易挥发电解质.必要时再沉淀.

3. 选择合适的沉淀方法:除一般方法外,还有均相沉淀法,小体积沉淀法等.

均相沉淀法:通过控制一定的条件,使沉淀剂从溶液中缓慢、均匀地产生.

均相沉淀沉淀剂的产生:均相沉淀中的沉淀剂可以利用酸碱反应、酯类和其它有机物的水解、配合物的水解以及氧化还原反应等方式产生.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

均相沉淀法不足:沉淀易积在器壁上难取下;对混晶和后沉淀没多大改善,有时会加重.除以上措施外,还可以:可设法降低被吸附离子的浓度;选用合适的有机沉淀剂;选择合适的洗涤剂;若有必要可再沉淀或重结晶.

## 5.4 沉淀测定法

### DETERMINATION METHODS OF PRECIPITATION

沉淀测定法包括了重量分析法以及沉淀滴定.

重量分析法:通过称量物质的重量来确定被测组分含量的方法.

重量分析法分类:

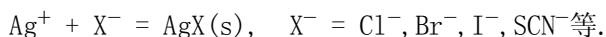
沉淀法;将待测组分转变为一定重量的沉淀;

气化法;测量烘干前后物质重量的变化,如,测结晶水;

电解法.称量电解前后电极重量的变化.

沉淀滴定:以沉淀反应为基础的滴定分析法.最有实际意义的当属银量法

银量法基本反应为:



根据所用指示剂的不同,按创立者的名字命名,分别有莫尔法、佛尔哈德法以及法扬司法等.

#### 5.4.1 重量分析法

1. 重量分析沉淀法的基本过程及特点:恒重:沉淀物质在两次干燥后的重量变化不超过分析天平的称量误差.

适用于主量组分;

不需基准物质或标准试样;

特点:准确度高,1~2‰;慢,费时.

2. 重量分析对沉淀的要求以及称量形的获得:

(1) 对沉淀的要求:①溶解度小;②沉淀纯净;③易过滤、洗涤.

沉淀形 ①组成符合化学式;

称量形: ②化学稳定性好;

③摩尔质量大.

(2) 沉淀剂的选择:选择性高,易灼烧除去过量沉淀剂

(3) 称量形的获得:沉淀形有固定组成,在低温下能除去水分,采用烘干方式获得.

例如  $\text{AgCl}$  称量形在  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  烘干就能得到. -沉淀形虽有固定组成,但其中所包裹水分不能在低温下除去,一般采用高温灼烧获得.

例如  $\text{BaSO}_4$  称量形就得在  $800^\circ\text{C}$  条件下灼烧获得.

一些水合氧化物沉淀,如:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  也都得在高温下灼烧才能除去水分获得称量形.

称量形与沉淀形可以相同,也可以不同.

### 3. 重量分析中的化学计算:

(1) 所得到的称量形与被测组分表示形式一致时:

例题:测定岩石中  $\text{SiO}_2$  的含量. 称样 0.2000g, 通过反应得到硅胶沉淀, 经一系列过程灼烧得到  $\text{SiO}_2$  0.1364g. 求试样中  $\text{SiO}_2$  质量分数.

解:  $w(\text{SiO}_2) = 0.1364 / 0.2000 = 68.20\%$

(2) 所得到的称量形与被测组分表示形式不同时:

上式中:  $M_{A_nB}$  为被测组分相对分子质量(或相对原子质量);

$M_{MA_m}$  为称量形相对分子质量. 化学因数(换算因数):

$m$  为称量形中所含被测组分中主要元素的原子数;

$n$  为被测组分中所含被测组分中主要元素的原子数.

即应注意: 化学因数的分子分母中被测组分主要元素的原子数应相等

例如: 若某含磷样品经一系列步骤得到  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  称量形, 当要求以  $\text{P}_2\text{O}_5$  表示测定结果时, 则化学因数:

$$F = \frac{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} =$$

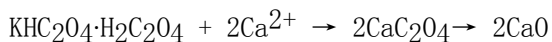
再如: 若某含镁样品经一系列步骤得到  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  称量形, 当要求以  $\text{Mg}$  表示测定结果时, 则化学因数:

例题: 以重量法测定某试样中的铁. 称样 0.1666g, 得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.1370g. 求试样中  $w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  质量分数.

解:

例题: 测定  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  时, 可用  $\text{Ca}^{2+}$  将它沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , 最后灼烧成  $\text{CaO}$  称重. 若称取 0.5000g 纯  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 问可得  $\text{CaO}$  多少 g?

解: 整个分析过程的省略反应式为:



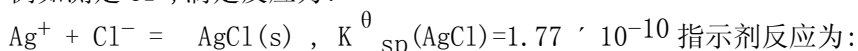
218.2

$2 \times 56.08$

#### 5.4.2 沉淀滴定法

1. 莫尔法基本原理: 以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂, 在中性或弱碱性条件下,  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Br}^-$  的银量法.

例如测定  $\text{Cl}^-$ , 滴定反应为:



指示剂反应为:  
 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s), K_{\text{sp}}^{\theta} = 1.12 \cdot 10^{-12}$  据分步沉淀原理, 先形成  $\text{AgCl}$  沉淀; 当  $\text{Cl}^-$  刚被作用完全, 稍过量一点的滴定剂与  $\text{CrO}_4^{2-}$  形成砖红色沉淀指示终点到达.

2. 莫尔法测定条件:

(1) 指示剂用量: 应适量. 过多, 负误差; 过少, 正误差. 一般使  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(2) 溶液酸度:  $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$ ; 若有  $\text{NH}_4^+$  存在,  $\text{pH}$  值上限应降至 7.

酸度过高, 终点出现过迟, 甚至不出现; 酸度过低, 可能产生  $\text{Ag}_2\text{O}$

(3) 其它条件: 应剧烈摇动溶液; 干扰离子(含有色离子)事先除去.