

ANALYTICAL CHEMISTRY

第五章

重量分析法
与沉淀滴定

Gravimetry (Gravimetric Method)
And
Precipitation Titration

5.1 重量分析法概述

5.1.1 重量法的分类及特点

5.1.2 沉淀重量法的分析过程
对沉淀的要求

5.2 沉淀的溶解度及其影响因素

5.2.1 溶解度与条件溶度积

5.2.2 影响沉淀溶解度的因素

5.3 沉淀的形成与纯度

5.3.1 沉淀的分类

5.3.2 沉淀的形成过程

5.3.3 沉淀的纯度

5.4 沉淀条件的选择

5.4.1 晶形沉淀

5.4.2 无定形沉淀

5.4.3 均匀沉淀法

5.5 有机沉淀剂

5.5.1 有机沉淀剂的特点

5.5.2 有机沉淀剂的分类

5.6 重量分析的计算

5.7 沉淀滴定法

5.6.1 沉淀滴定曲线

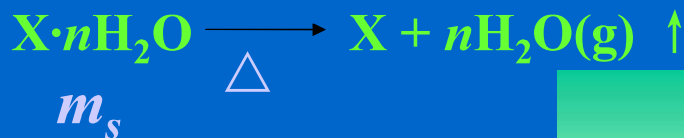
5.6.2 沉淀滴定的方法

5.1 重量分析法概述

5.1.1 重量法的分类及特点

分类

挥发法



m_d

干燥剂

干燥剂 · nH_2O

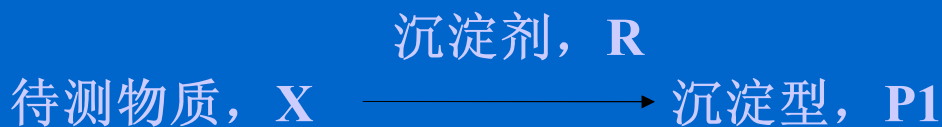
m_{dw}

$$w_{H_2O} = \frac{m_{dw} - m_d}{m_s}$$

电解法

以测量沉积于电极表面的沉积物的重量为基础

沉淀法



P1 { = P2
≠ P2

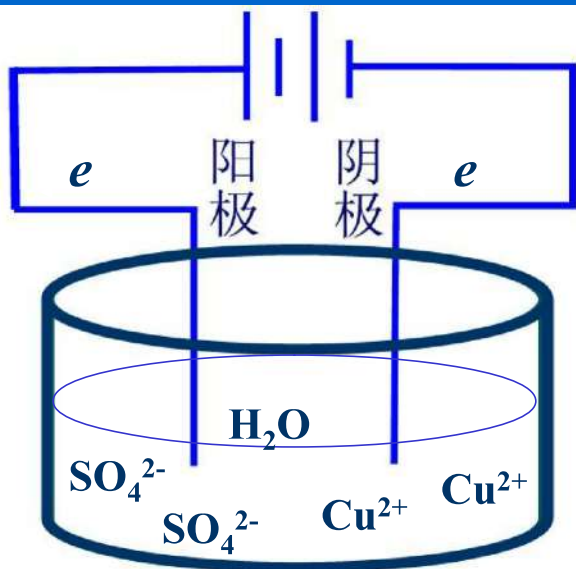
称量型, P2

电解法（电重量法）

例：在0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中电解CuSO₄

阳极反应 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$

O₂ 在阳极上逸出



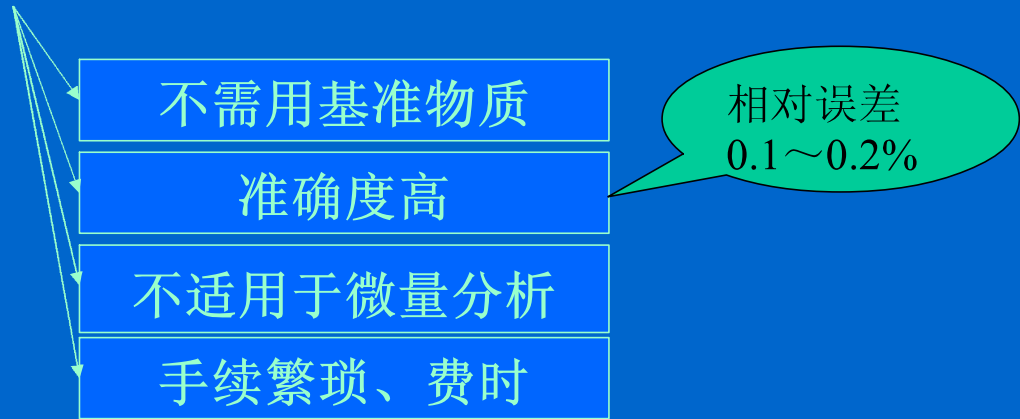
阴极反应



Cu在阴极上沉积

电解完成以后，取出电极称重，电极增加的重量即为溶液中Cu的量。

特点



应用

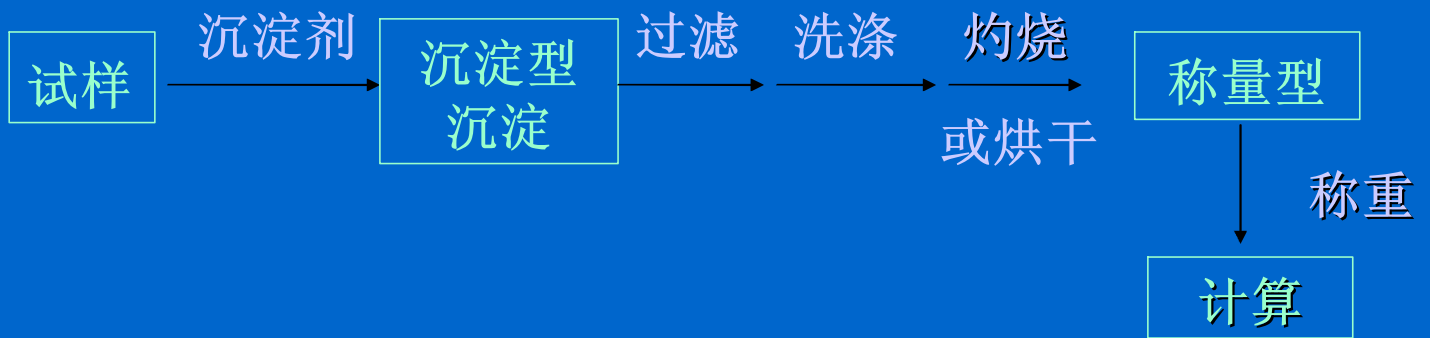
主要应用于含量不太低的

Si, S, P, W, Mo, Ni, Zr, Hf, Nb, Ta、稀土元素及水分等挥发组分

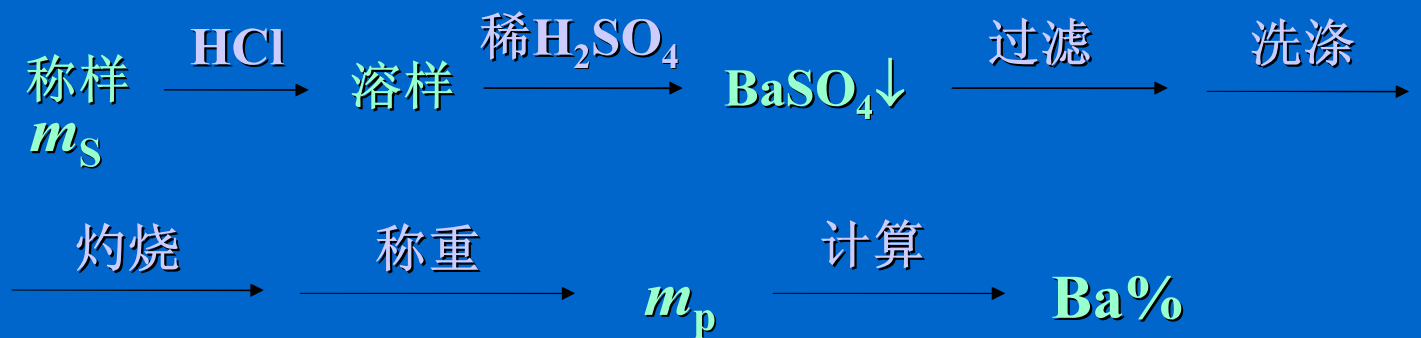
的精确分析

5.1.2 重量分析法的分析过程及对沉淀的要求

沉淀重量法的分析过程



例，可溶性钡盐中钡含量的测定(重量法)：



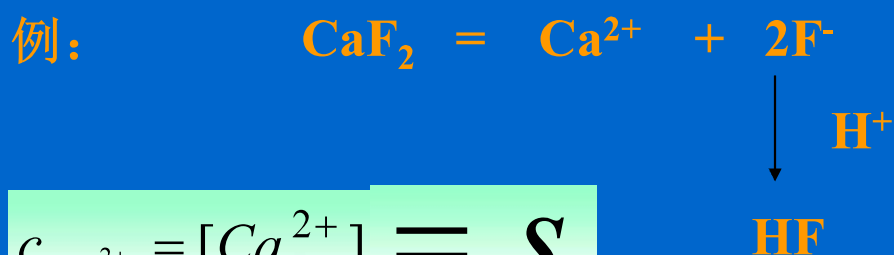
5.2 沉淀的溶解度及其影响因素

5.2.1 溶解度与条件溶度积

溶解度 **solubility**

在一定的温度和压力下，物质在一定量的溶剂中，当沉淀与溶解达到平衡时所溶解的最大量。

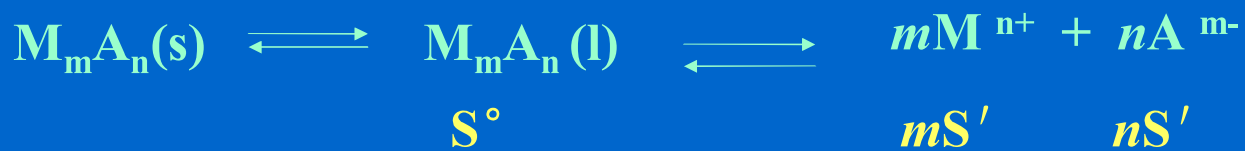
注意：分析浓度、溶解度(s) 及平衡浓度的区别。



$$c_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$c_{\text{F}^-} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2S$$

$M_m A_n$ 型微溶化合物的溶解度



$$S^\circ = [M_m A_n] \quad S' = \frac{[M^{n+}]}{m} = \frac{[A^{m-}]}{n}$$

S° mol/L 为分子形态的溶解度，固有溶解度，

S' mol/L 为离子形态的溶解度

S° **Intrinsic solubility**

$$S = S^\circ + S'$$

通常情况下， S° 很小， $S \approx S'$

活度积与溶度积 solubility product



$$K = \frac{a_M a_A}{a_{MA}} = \frac{a_M a_A}{1}$$

$$K = a_M a_A = K^{\circ}_{sp,MA}$$

$$K^{\circ}_{sp,MA} = f(T)$$

活度积常数

$$a_M = \gamma_M [M^{n+}], \quad a_A = \gamma_A [A^{m-}]$$

$$K^{\circ}_{sp,MA} = \gamma_M \gamma_A [M^{n+}] [A^{m-}] = \gamma_M \gamma_A K_{sp,MA}$$

$$K_{sp,MA} = [M^{n+}] [A^{m-}]$$

$$K_{sp,MA} = f(T, I)$$

溶度积常数

重量法测定，过量沉淀剂，I 较大，用溶度积计算；求溶解度（在纯水中），用活度积计算。

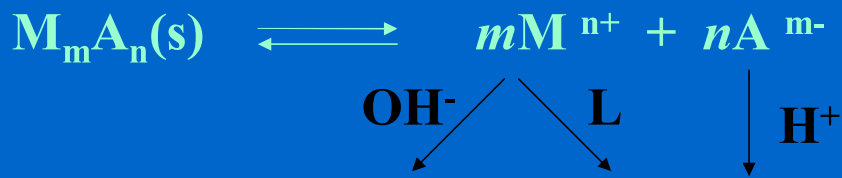
溶度积与溶解度



$$K_{sp, \text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n$$
$$= (mS)^m (nS)^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp, \text{M}_m\text{A}_n}}{m^m n^n}}$$

条件溶度积 conditional solubility product



$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K'_{sp}}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp} \alpha_M^m \alpha_A^n}{m^m n^n}}$$

由于副反应的影响，溶解度增大

推导

例：计算 CaF_2 在 $\text{pH}=3$ 溶液中的溶解度。

解：

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp, \text{CaF}_2} \alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{F}}^2}{4}}$$

$$\begin{aligned}K'_{SP} &= [M']^m [A']^n = [M]^m \alpha_M^m [A]^n \alpha_A^n \\ &= K_{SP} \alpha_M^m \alpha_A^n = (mS)^m (nS)^n\end{aligned}$$

5.2.2 影响沉淀溶解度的因素

同离子效应

盐效应

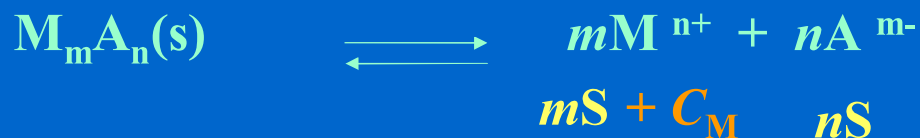
酸效应

络合效应

综合效应例题

1、同离子效应

沉淀反应平衡后，如果向溶液中加入某种构晶离子，沉淀的溶解度 **减小**。



$$K_{sp, \text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}]^m [\text{A}]^n = \cancel{(m\text{S} + C_M)^m} (n\text{S})^n = C_M^m n^n \text{S}^n$$

$$S = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K_{sp, \text{M}_m\text{A}_n}}{C_M^m}}$$

MA (s)型沉淀分析



$$S = \frac{K_{sp,MA}}{[M]} = \frac{K_{sp,MA}}{S + C_M} \approx \frac{K_{sp,MA}}{C_M}$$

2、盐效应

在大量强电解质存在下，微溶化合物的溶解度 **增大**。

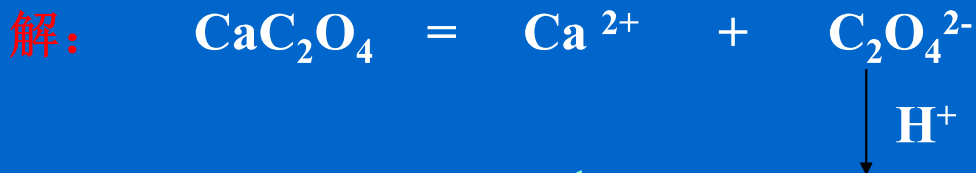
$$S^2 = [M][A] = K_{sp,MA} = \frac{K^{\circ}_{sp,MA}}{\gamma_M \gamma_A}$$



3、酸效应

1) 已知pH

例：计算pH = 3.00, CaC_2O_4 的溶解度



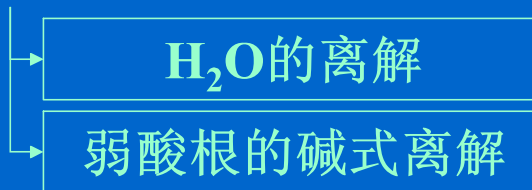
pH = 3.00, $\alpha_{\text{Ca}} = 1$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

2) 未知pH

影响酸度



判断主导作用

以 S_0 表示未有副反应的溶解度

MA

$$S_0 = \sqrt{K_{sp}}$$

M_mA_n

$$S_0 = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$$

两种情况

$$S_0 < 10^{-7},$$

水的离解控制酸度, $\text{pH} = 7.00$, 求 $\alpha_{A(H)}$

$$S_0 > 10^{-7},$$

A 的离解控制酸度

例题1

求 Ag_2S 在水中的溶解度。 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-48.7}$

解

$$S_0 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-48.7}}{4}} \approx 10^{-16}$$

体系的pH由水的离解控制， $\text{pH} = 7$

$$\alpha_{S^{2-}(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad \alpha_{Ag} = 1$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp, Ag_2S} \alpha_{S(H)}}{4}}$$

例题2

计算MnS 在水中的溶解度。 $K_{sp}(\text{MnS}) = 10^{-9.7}$

解: $S_0 = \sqrt{K_{sp}} \approx 10^{-5}$

体系的pH由 S^{2-} 的离解控制,



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

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}K_w}{K_{a2}}}$$

4、络合效应

L是OH⁻

金属离子易水解生成羟基络合物
根据 pH 求 $\alpha_{M(OH)}$

L是外加的络合剂

据络合剂浓度求 $\alpha_{M(L)} = 1 + \sum \beta_i [L]^i$

当 C_L 较大，且微溶化合物的 S_0 很小， $[L] \approx C_L$

例如，AgI 在 0.1 mol/L NH₃ 溶液中的溶解度。

当 C_L 较小，且微溶化合物的 S_0 较大， $[L] \neq C_L$

例如，pH 10 时 BaSO₄ 在 0.01 mol/L EDTA 溶液中的溶解度。

L是构晶离子本身

络合效应与同离子效应并存

M(OH)_n 在水中的溶解度

例题1 AgI 在0.1 mol/L NH₃ 溶液中的溶解度。

$$K_{sp}(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$$

解: $\text{AgI} = \text{Ag}^+ + \text{I}^-$



$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$$

∵ C(NH₃) 较大, 且 AgI 的 S_0 很小,

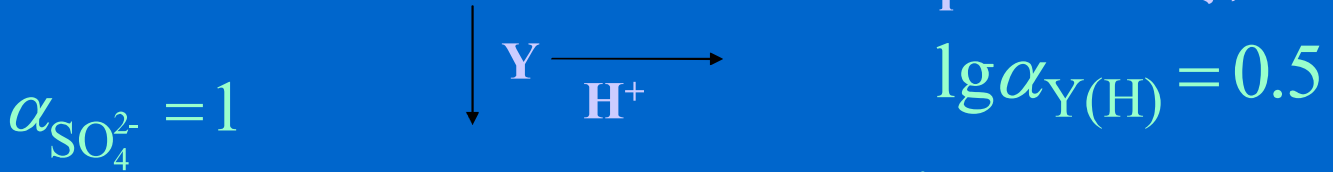
∴ [NH₃] = C(NH₃)

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1 C_{\text{NH}_3} + \beta_2 C_{\text{NH}_3}^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}$$

例题2 $\text{pH} = 10.0$, BaSO_4 在 0.01 mol/L EDTA 溶液中的溶解度。
 $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 10^{-9.97}$, $\lg K(\text{BaY}) = 7.8$

解: $\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{pH} = 10.0$ 时,



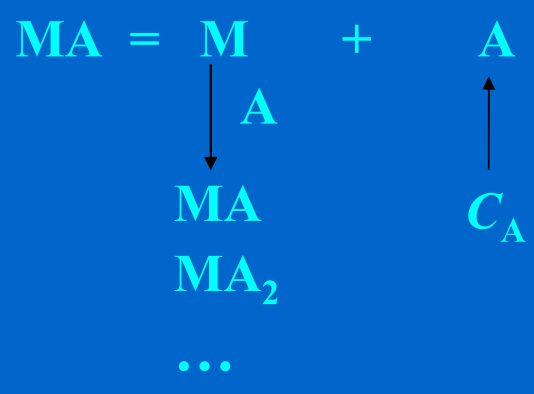
$$\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})} = 1 + K_{\text{BaY}}[\text{Y}] = 1 + K_{\text{BaY}} \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}} = 1 + K_{\text{BaY}} \frac{0.01 - S}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$$

$$\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})} = (0.01 - S) \times 10^{7.8 - 0.5}$$

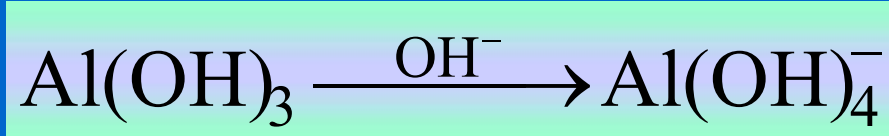
$$S^2 = K_{sp} \alpha_{\text{Ba}(\text{Y})} = (0.01 - S) \times 10^{7.3 - 9.97}$$

解方程可求出 S

L是构晶离子本身



例如



例

例



$$pK_{sp} = 11.7, S^\circ = [\text{AgSCN}] = 10^{-7.0} \text{ mol/L},$$

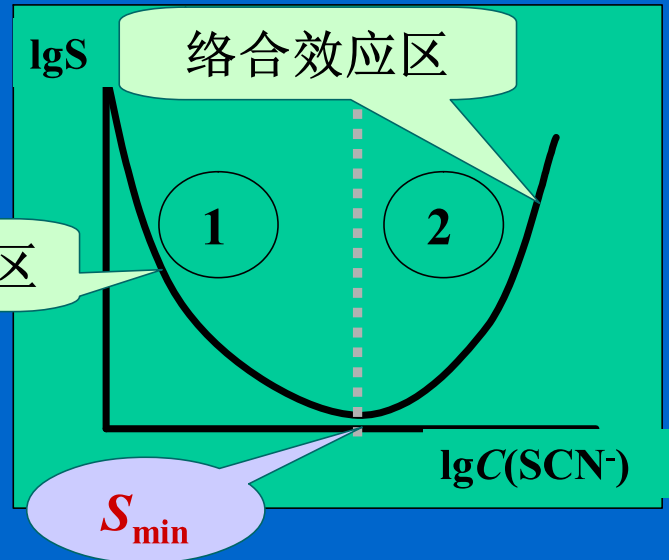
$$\lg \beta_2 \sim \lg \beta_4 = 8.2, 9.5, 10.0$$

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgSCN}] + [\text{Ag}(\text{SCN})_2^-] + [\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}] + [\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}]$$

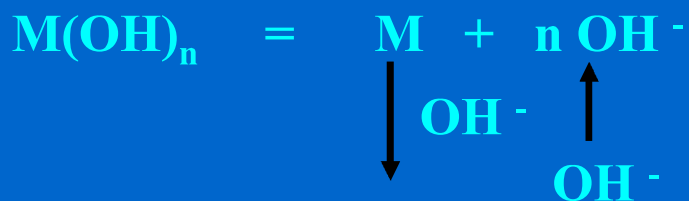
$$S = \frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{SCN}^-]^i \right)$$

$$[\text{SCN}^-] = 10^{-4.1} \text{ mol/L} \quad \text{同离子效应区}$$

$$S_{\min} = 1.27 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$



M(OH)_n在水中的溶解度



$$S = [\text{M}'] \stackrel{?}{=} [\text{OH}^-] / n$$

决定于影响pH值的主导因素

影响溶液pH的两种因素

1) H₂O的离解为主 pH=7.0

TiO(OH)₂ 在纯水中的溶解度

同离子效应和络合效应共存

2) M(OH)_n的溶解为主

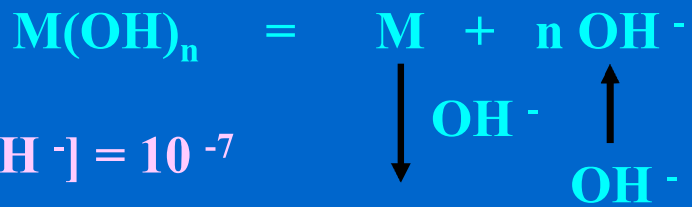
$$[\text{OH}^-] = n S_0$$

逼近法求溶解度

$$S = \frac{K_{sp} \alpha_{\text{M(OH)}}}{[\text{OH}^-]^n}$$

$$S_0 = n+1 \sqrt{\frac{K_{sp}}{n^n}}$$

1) H_2O 的离解为主



$nS_0 < 10^{-7}$, $\text{pH} = 7.0$, $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$

$$S = \frac{K_{sp} \alpha_{\text{M(OH)}}}{[\text{OH}^-]^n}$$

例：求 TiO(OH)_2 在纯水中的溶解度

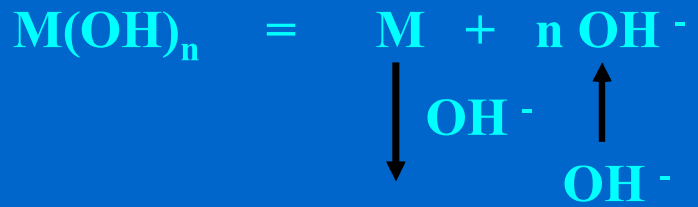
$$K_{sp} (\text{TiO(OH)}_2) = 10^{-29}, \lg K(\text{TiO(OH)}) = 13.7$$

$$2S_0 = 2 \times \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{2^2}} \approx 10^{-10} < 10^{-7}$$

$$S = \frac{K_{sp} \alpha_{\text{TiO(OH)}}}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$S = 10^{-8.3} \text{ mol / L}$$

2) $M(OH)_n$ 的溶解为主



$$nS_0 > 10^{-7}, \quad [OH^-] = nS_0$$

$$S_0 = \sqrt[n+1]{\frac{K_{sp}}{n^n}}$$

据此求 $\alpha_{M(OH)}$

$$S_1 = \sqrt[n+1]{\frac{K_{sp} \alpha_{M(OH)}}{n^n}}$$

又: $[OH^-]' = nS_1$ 据此求 $\alpha'_{M(OH)}$

$$S_2 = \sqrt[n+1]{\frac{K_{sp} \alpha'_{M(OH)}}{n^n}}$$

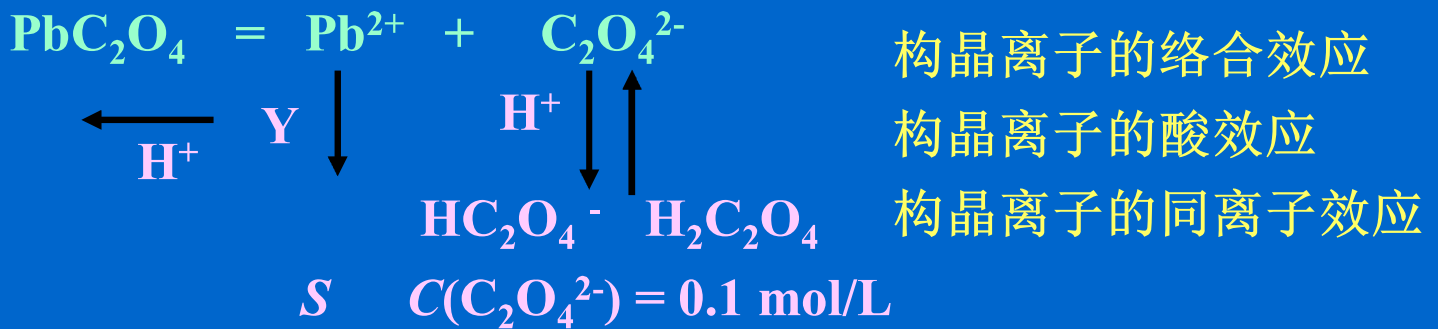
如此循环，直至误差小于所要求的准确度。

例题 已知沉淀与溶解达到平衡后 $\text{pH} = 4.0$, 溶液中总的草酸为 0.1 mol/L , 未与 Pb^{2+} 络合的 EDTA 的浓度为 0.01 mol/L , 计算 PbC_2O_4 的溶解度。

$$\lg K(\text{PbY}) = 18.1, K_{\text{sp}}(\text{PbC}_2\text{O}_4) = 10^{-9.7},$$

$$\text{p}K_{\text{a}1} = 1.22, \text{p}K_{\text{a}2} = 4.19, \text{pH} = 4.0, \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 8.6$$

解



$$S = [\text{Pb}'] \neq [(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})']$$

$$S = \frac{K'_{\text{sp}}}{[(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})']} = \frac{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Pb}} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

5、其它影响因素

温度	一般无机盐沉淀的溶解度，随温度的升高而增大。
溶剂	相似相溶的原则
颗粒大小	对同种沉淀而言，颗粒越小溶解度越大。