

第5章 重量沉淀法和沉淀滴定法

教学目的：重量分析法是化学分析法中准确度很高的一种方法。掌握沉淀形成的理论，考虑平衡的影响，得到理想的沉淀，在分离和测定中应用。

教学重点：溶解度的计算，如何获得可重现的沉淀。

教学难点：沉淀形成的理论用经验公式解释，不能量化。

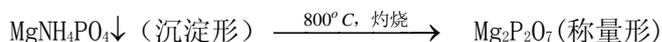
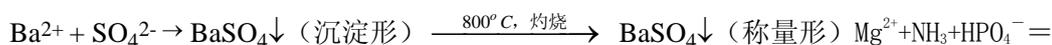
通过称量物质的重量进行测定的方法。利用沉淀反应作滴定的方法。

5.1 重量分析法概述

5.1.1 重量分析法的分类和特点

1. **分类** 根据被测组分与其他组分分离方法的不同可分为三类

(1) **沉淀法：**利用沉淀反应使待测组分沉淀出来，再转化为称量形式。



(2) **挥发法：**利用待测组分的挥发性，通过加热的方法使其从试样中挥发逸出。

例：测定湿存水或结晶水，加热烘干至恒重，试样减轻的质量或用干燥剂吸收水汽后增加的质量来确定水的质量。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(3) **电解法：**

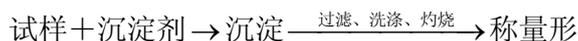
使待测金属离子在电极上还原析出，然后称重，电极增加的重量即为金属质量。

2. 特点

优点：直接称量得到分析结果，不用基准物质比较，准确度高， $\text{RE} < 0.1 - 0.2\%$ 。

缺点：操作繁琐，程序长，费时多。

5.1.2 重量分析法的分析过程和对沉淀的要求



1. 对沉淀形的要求

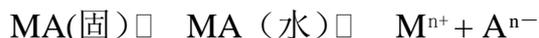
- 溶解度小，沉淀完全；
- 沉淀形便于过滤，洗涤
- 纯度高
- 易转化为称量形

2. 对称量形的要求

有确定的化学组成；
稳定，不受空气中水分， CO_2 和 O_2 的影响
摩尔质量大，减小称量误差。

5.2 沉淀的溶解度及其影响因素

5.2.1 溶解度、溶度积和条件溶度积



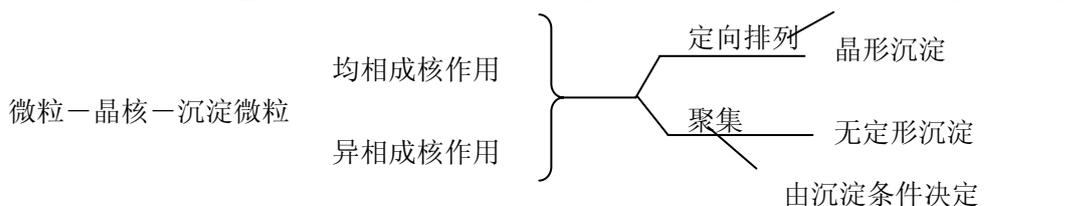
$$\frac{a_{\text{MA}(\text{固})}}{a_{\text{MA}(\text{水})}} = s^0 \quad a_{\text{MA}(\text{水})} = s^0 \quad s^0 \text{—固有溶解度, 大多数电解质 } s^0 \text{ 小, 可忽略不计}$$

$$a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{A}^{n-}} = K_{sp}^0 \text{—活度积} \quad K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}] = \frac{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{A}^{n-}}}{\gamma_{\text{M}^{n+}} \gamma_{\text{A}^{n-}}} = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{\text{M}^{n+}} \gamma_{\text{A}^{n-}}} \text{—溶度积}$$

$$s = [\text{M}] = [\text{A}], \quad s^2 = [\text{M}][\text{A}] = K_{sp}$$

$$\text{有副反应时, } s^2 = K_{sp}' = [\text{M}'][\text{A}'] = K_{sp} \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{A}} \quad K_{sp}' \text{—条件溶度积}$$

5.3.2 沉淀的形成过程



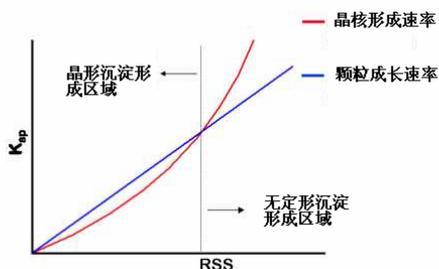
槐氏 (Von Weimarn) 经验公式： $\text{分散度} = K \times \frac{c_0 - s}{s} c_0$ —加入沉淀剂瞬间沉淀物质的浓度； s —沉淀的溶解度； $(c_0 - s)$ —过饱和度 $(c_0 - s)/s$ —相对过饱和度

分散度即晶核形成速度，或沉淀初始浓度，结晶、成核与相对过饱和度 (RSS) 有关， c_0 小，成核较慢，可得到大颗粒沉淀。RSS 大，易形成无定形沉淀甚至胶体，RSS 小，晶形沉淀。

不同沉淀均相成核所需相对过饱和度不同，有个极限值，称临界 c_0/s 值。一种沉淀的临界值越大，表明该沉淀不易均相成核。不同的沉淀，其临界值不同，如表 5-5。临界值越大，越易形成晶形沉淀；反之，易形成颗粒小的凝乳状沉淀或无定形沉淀。

重量分析中，为得到大颗粒晶体，最好控制溶液的过饱和度在临界值以下。

5.3.3 晶形沉淀与无定形沉淀的生成



- 沉淀反应最终是形成晶形沉淀还是无定形沉淀，是由晶核形成速率与颗粒成长速率的相对大小决定。如右图。
- 晶核形成速率和颗粒成长速率都与溶液的过饱和度 (RSS) 成正比
- 当颗粒成长速率 > 晶核形成速率时，易形成晶形沉淀；反之，易形成无定形沉淀。
- 重量分析中，目标是能形成晶形沉淀，因此，应尽可能减少相对过饱和度。

5.4 影响沉淀纯度的主要因素

5.4.1 共沉淀现象

本身不能单独析出沉淀的物质能随同另一种沉淀析出现象，称为共沉淀现象。

1. 表面吸附共沉淀

表面有剩余电荷，吸附构晶离子，形成吸附层，再吸附相反电荷离子 (称抗衡离子)，形成扩散层，组成了双电层。

吸附层吸附规律：优先吸附构晶离子。

抗衡离子的吸附：a. 与构晶离子形成溶解度、离解度最小的化合物。

b. 离子浓度越大，越易被吸附。

c. 离子电荷高的优先吸附。

影响因素：

a. 颗粒小，比表面积大，吸附杂质多。

b. 吸附是放热过程，温度升高，吸附杂质质量减少。

防止：洗涤 (电解质水，易挥发的沉淀剂)

2. 混晶或固溶体

与构晶离子半径相近，形成的晶体结构相近的离子代替构晶离子形成混晶，不能洗去，应在沉淀前进行分离。如 BaSO_4 和 PbSO_4 ， BaSO_4 和 KMnO_4

3. 吸留和包夹

表面吸附的抗衡离子在沉淀生长时被覆盖包藏在里面不能洗去，陈化可减小，严重时，需重沉淀。

5.4.2 继沉淀现象

某组分析出沉淀后，另一种难于析出沉淀的物质在沉淀表面上析出沉淀的现象。

例： MgC_2O_4 可形成稳定的过饱和溶液而不沉淀，但用草酸盐沉淀分离 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} ，析出 CaC_2O_4 沉淀表面有 MgC_2O_4 析出。放置时间越长，继沉淀现象越严重。类似现象常见于金属硫化物的沉淀分离中。

避免或减少继沉淀的主要方法是**缩短沉淀和母液共置时间**。沉淀玷污对分析结果的影响
测 Ba^{2+} ，包藏了 BaCl_2 —；吸附 H_2SO_4 无影响

SO_4^{2-} ，包藏了 BaCl_2 +；吸附 H_2SO_4 —

5.4.3 减少沉淀玷污的方法

- 1) **选择适当分析步骤** 测少量组分含量时，首先沉淀含量少的组分
- 2) **改变易被吸附杂质的存在形式，降低其浓度** 分离除去，或掩蔽。如将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}
- 3) **选择合适的沉淀剂** 选用有机沉淀剂可有效减少共沉淀
- 4) **改善沉淀条件** 温度，浓度，试剂加入次序或速度，是否陈化
- 5) **再沉淀** 有效减小吸留或包埋的共沉淀及后沉淀现象

5.5 沉淀条件的选择

5.5.1 晶形沉淀（稀、热、慢、搅、陈）

使其颗粒大，减少包藏，关键是控制相对过饱和度。例： BaSO_4 沉淀

- a. 在稀、热溶液中沉淀；
- b. 在酸性介质（ HCl ）中；c. 慢加，快搅；d. 陈化

5.5.2 无定形沉淀（浓、热、电、不陈）

溶解度小，不可能减小相对过饱和度。关键是加速凝聚，防止胶溶，减少吸附。

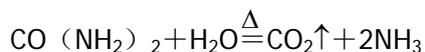
例： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀

- a. 在浓的热溶液中沉淀；b. 在电解质存在下沉淀，中和胶粒电荷；
- c. 立即用热水稀释；d. 趁热过滤。

5.5.3 均匀沉淀法（对无定形沉淀而言）

避免局部过饱和现象。通过缓慢的化学反应，使沉淀剂由溶液中慢慢地、均匀地产生。

例如：沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$



控制温度可控制尿素水解速度，控制 $[\text{OH}^-]$ 产生的速度。

优点：得到的沉淀，颗粒较大，表面吸附杂质少，易滤，易洗缺点：仍不能避免后沉淀和混晶共沉淀现象

5.6 有机沉淀剂

有机沉淀剂的特点：

- 1. **试剂种类多**
- 2. **选择高**。有机沉淀剂在一定条件下，与单个离子起沉淀反应。
- 3. **沉淀的溶解度小**。由于有机沉淀的疏水性强，所以溶解度较小，有利于沉淀完全。
- 4. **沉淀吸附无机杂质少**，因为沉淀表面不带电荷，所以吸附杂质离子易获得纯净的沉淀。
易于过滤洗涤
- 5. **沉淀的摩尔质量大**，被测组分在称量形式中占的百分比小，有利于提高分析的准确度
- 6. **有些简化了重量分析操作**

5.6.1 有机沉淀剂的分类 按其作用原理分成两大类。

1. 生成螯合物的沉淀剂

分子中含有-OH, -COOH, -SH, -SO₃H等酸性官能团, 同时含有一NH₂, —NH—等碱性官能团, 能与金属离子形成螯合物。

2. 生成离子缔合物的沉淀剂

含有-OH, -COOH, -SH, -SO₃H, -NH₂, -NH-等官能团, 能与金属离子反应生成难溶盐。

2. 生成离子缔合物的沉淀剂

阴离子和阳离子以较强的静电引力相结合而形成的化合物, 叫做缔合物。相对分子质量较大的有机离子与带相反电荷的酸根离子反应后, 可生成微溶性的离子缔合物沉淀。

5.6.2 有机沉淀剂应用示例 (自学)

5.7 重量分析中的换算因数

$$w_x = \frac{m_x}{m_s} \times 100\% = \frac{m_{\text{称}}}{m_s} \times 100\% \quad \text{换算因子} \quad F = n \frac{Mr(x)}{Mr(\text{称量形})}$$

5.8 沉淀滴定法

用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列几个条件:

1. 生成的沉淀应具有恒定的组成, 而且溶解度必须很小;
2. 沉淀反应必须迅速、定量地进行;
3. 能够用适当地指示剂或其他方法确定滴定地终点。

银量法:

5.8.1 莫尔法 (Mohr) —用铬酸钾作指示剂 AgNO₃滴定NaCl

1. 原理: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ (白色) — 滴定反应

$\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ (砖红色) — 指示剂反应

计量点时: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-4.7} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

2. 指示剂浓度: K₂CrO₄的最佳浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。pH: 最宜范围为 6.5–10.5 (中性或弱碱性)。

4. 适用范围: 直接滴定Cl⁻、Br⁻。

5. 干扰: 凡能与CrO₄²⁻或Ag⁺生成沉淀的离子都干扰测定。如: Ba²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺以及PO₄³⁻、AsO₄³⁻、S²⁻、C₂O₄²⁻等。

5.8.2 佛尔哈德法 (Volhard) —铁铵矾 (NH₄Fe (SO₄)₂) 作指示剂 1. 直接滴定法—在硝酸介质中, 用NH₄SCN标准溶液滴定Ag⁺。(1) 原理: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$ (白) 滴定反应

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ (红) 指示剂反应

(2) 溶液酸度控制在 0.1–1 mol/L 之间

(3) Fe³⁺浓度一般控制在 0.015 mol/L

2. 返滴定法—测定卤素离子

(1) 优点: 选择性高。

(2) 缺点: 终点时, 过量的 SCN⁻易使下列反应发生:

$\text{AgCl} + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$

所以, 溶液出现的红色不稳定, 随着不断地摇动溶液, 红色又逐渐消失, 得不到正确的终点。

解决措施: 分离 AgCl 沉淀 b.用有机溶剂将 AgCl 沉淀表面覆盖, 使其不与溶液接触。

C. 提高Fe³⁺的浓度以减小终点时SCN⁻的浓度, 从而减小滴定误差。

5.8.3 法扬司法 (Fajans) — 吸附指示剂 吸附指示剂是一类有机染料, 当它被吸附在胶粒表面之后, 可能是由于形成某种化合物而导致指示剂分子结构的变化, 因而引起颜色的变化。

AgNO_3 滴定 Cl^- , 用荧光黄作指示剂。 $\text{HFI} = \text{H}^+ + \text{FI}^-$

$\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ + \text{FI}^-$ (黄绿色) $= \text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \text{FI}^-$ (淡红色)

注意:

(1) 应尽量使沉淀的比表面大一些。(2) 被滴定离子的浓度不能太低 (3) 避免在强的阳光下进行滴定。(4) 为使指示剂呈阴离子状态, 溶液酸度要适宜。

(5) 胶体微粒对指示剂的吸附能力, 应略小于对待测离子的吸附能力。卤化银对卤化物和几种吸附指示剂的吸附能力的大小顺序如下: $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$ 。

银量法应用实例:

5.8.4 混合离子的沉淀滴定 在沉淀滴定中, 两种混合离子能否准确进行分别滴定, 取决于两种沉淀的溶度积常数比值的大小。

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} \approx 5 \times 10^{-7} \quad \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{K_{sp}(\text{AgCl})} \approx 3 \times 10^{-3}$$

I^- 和 Cl^- 可分别滴定, 但 I^- 被 AgI 吸附, 有误差; Br^- 和 Cl^- 无法分别滴定, 滴定合量。

5.9 滴定分析小结 (自学)

作业: P₂₁₀ 1, 2, 4 P₂₁₁ 5, 8, 9, 14 P₂₁₂ 20, 21, 22 P₂₁₃ 25, 27, 31