

化学分析与操作训练



项目六 称量分析法和沉淀滴定法

- 任务一 称量分析法概述
- 任务二 沉淀的溶解度及其影响因素
- 任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程
- 任务四 影响沉淀纯度的主要因素
- 任务五 沉淀条件的选择
- 任务六 称量分析中的换算因数及计算
- 任务七 沉淀滴定法及应用

任务一 称量分析法概述

一、称量分析法的分类和特点

称量分析法：将试样中的待测组分从试样中分离出来，然后用准确称量的方法测定待测组分含量的一种定量分析方法。

1.方法分类（按分离方法不同）

（1）气化法

又称挥发法，利用被测组分具有挥发性或将其转化为挥发性物质来进行组分含量测定的方法。

（2）电解法

利用电解的方法，控制适当的电位，使待测金属离子在电极上析出，称重，电极增加的质量即为样品中金属的质量。

(3) 沉淀法

利用沉淀反应，将待测组分转化成难溶物，以沉淀形式从溶液中分离出来，经过过滤、洗涤、烘干或灼烧成“称量形式”，根据称量形式的质量计算其含量的方法。

(4) 萃取法

利用萃取剂把被测组分萃取出来，蒸发除去萃取剂，称出萃取物的质量，从而确定被测组分含量，又称提取法。

2. 方法特点：

称量分析法直接通过称量而获得分析结果，不需要与标准试样或基准物质进行比较，也没有由于器皿引起的误差，具有准确度高的优点。

操作较繁琐、费时，对低含量组分的测定误差较大。

二、称量分析对**沉淀形式**与**称量形式**的要求

沉淀的化学组成称为**沉淀形式**。沉淀经处理(过滤、洗涤、烘干或灼烧)后，供最后称量的化学组成称为**称量形式**。

沉淀形式与称量形式可以相同，也可以不同。

1.对沉淀形式的要求

(1)沉淀的溶解度要小。

沉淀的溶解度必须很小，才能使被测组分沉淀完全。根据一般分析结果的误差要求，沉淀的溶解损失不应超过分析天平的称量误差，即0.2毫克。

(2)沉淀应易于过滤和洗涤。

(3)沉淀必须纯净。

沉淀应该是纯净的，不应混杂质沉淀剂或其他杂质，否则不能获得准确的分析结果。

(4)应易于转变为具有固定组成的称量形式。

2.对称量形式的要求

- (1) 称量形式必须有确定的化学组成。
- (2) 要有足够的化学稳定性。
- (3) 应具有尽可能大的摩尔质量。

称量形式的摩尔质量大,可增大称量形式的质量,减少称量误差,提高分析的准确度。

项目六 称量分析法和沉淀滴定法

任务一 称量分析法概述

任务二 沉淀的溶解度及其影响因素

任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程

任务四 影响沉淀纯度的主要因素

任务五 沉淀条件的选择

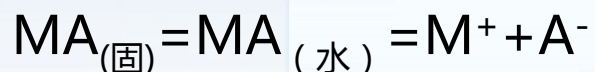
任务六 称量分析中的换算因数及计算

任务七 沉淀滴定法及应用

任务二 沉淀的溶解度及其影响因素

一、溶解度和固有溶解度

当水中存在难溶化合物MA时，则MA将有部分溶解，当其达到饱和状态时，即建立如下平衡关系：



固体MA的溶解部分，以M⁺、A⁻状态和MA分子状态存在。M⁺和A⁻之间也可能由于静电引力的作用，互相缔合成为M⁺A⁻离子对状态而存在。

根据沉淀平衡：

$$K_1 = a_{\text{MA (水)}} / a_{\text{MA (固)}}$$

由于 $a_{\text{MA (固)}} = 1$ ，且中性分子的活度系数近似为1，则

$$K_1 = a_{\text{MA (水)}} = S^0$$

S^0 称为物质的分子溶解度或固有溶解度。

当溶解达到平衡时，则MA的溶解度 S ：

$$S = S^0 + [\text{M}^+] = S^0 + [\text{A}^-]$$

如果 $MA_{(水)}$ 接近完全离解，则在计算溶解度时，固有溶解度可以忽略不计。

由于许多沉淀的固有溶解度比较小，所以计算溶解度时，一般可以忽略固有溶解度的影响。

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

二、活度积和溶度积

$$K_2 = a_{M^+} a_{A^-} / a_{MA(\text{水})},$$

$$\text{得: } a_{M^+} a_{A^-} = K_2 S^0 = K_{sp}^0$$

K_{sp}^0 称为活度积常数，简称活度积。

$$a_{M^+} a_{A^-} = \gamma_{M^+} [M^+] \gamma_{A^-} [A^-] = K_{sp}^0$$

$$[M^+][A^-] = K_{sp}^0 / \gamma_{M^+} \gamma_{A^-} = K_{sp}$$

K_{sp} 称为溶度积常数，简称溶度积，它的大小随着溶液中离子强度而变化。如果溶液中电解质的浓度增大，则离子强度增大，活度系数减小，于是溶度积便增大，因而沉淀的溶解度也会增大。

沉淀的溶解度： $S=[M^+]=[A^-]=K_{sp}^{1/2}$

在纯水中MA的溶解度很小，如果其他电解质的浓度不大，则可以不考虑离子强度引起的活度系数的减小。由各种难溶化合物的溶度积，可以计算出它们的溶解度。

对于类型 M_mA_n 的沉淀：

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

当伴随副反应发生时，假设M、A各型体的总浓度分别为 c_M 及 c_A ，则有：

$$K_{sp} = [M][A] = c_M / \alpha_M \cdot c_A / \alpha_A$$

$$K_{sp}' = c_M c_A = K_{sp} \alpha_M \alpha_A$$

K_{sp}' 称为条件溶度积。因为 α_M 、 α_A 均大于1，

故 $K_{sp}' > K_{sp}$ 。

$$S = c_M = c_A = K_{sp}'^{1/2} > S_{\text{理论}} = [M] = [A] = K_{sp}^{1/2}$$

三、影响沉淀溶解度的因素

1、同离子效应

当沉淀反应达到平衡后，加入过量的含有某一构晶离子的试剂或溶液，沉淀的溶解度减小，这一效应，称为同离子效应。

2 盐效应

加入强电解质使沉淀溶解度增大的现象称为盐效应。
强电解质的浓度增大时则离子强度增大，由于离子强度增大，而使活度系数减小，在一定温度下 K_{sp} 是一个常数，当活度系数增大，即沉淀的溶解度增大。

3、酸效应

溶液的酸度给沉淀溶解度带来的影响，称为酸效应。

当酸度增大时，组成沉淀的阴离子与 H^+ 结合，降低了阴离子的浓度，使沉淀的溶解度增大。当酸度降低时，则组成沉淀的金属离子可能发生水解，形成带电荷的氢氧络合物如 $Fe(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 降低了阳离子的浓度而增大沉淀的溶解度。

4、配位效应

由于沉淀的离子参与了络合反应而使沉淀的溶解度增大的现象，称为配位效应。

5、影响沉淀溶解度的其它因素

(1) 温度

溶解反应一般是吸热反应，因此。沉淀的溶解度一般是随着温度的升高而增大。

(2) 溶剂

无机物沉淀多为离子型晶体，所以它们在极性较强的水中的溶解度大，而在有机溶剂中的溶解度小。有机物沉淀则相反。

(3) 沉淀颗粒大小的影响

同一种沉淀，其颗粒越小则溶解度越大。

(4) 沉淀结构的影响

许多沉淀在初生成时的亚稳态型溶解度较大，经过放置之后转变成为稳定晶型的结构，溶解度大为降低。例如初生成的亚稳定型草酸钙的组成为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，经过放置后则变成稳定的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此过程称为陈化，陈化使溶解度降低。

(5) 形成胶体溶液的影响

进行沉淀反应特别是无定形沉淀反应时，如果条件掌握不好，常会形成胶体溶液，甚至使已经凝聚的胶体沉淀还会因“胶溶”作用而重新分散在溶液中。

将溶液加热和加入大量电解质，对破坏胶体和促进胶凝作用甚为有效。

项目六 称量分析法和沉淀滴定法

任务一 称量分析法概述

任务二 沉淀的溶解度及其影响因素

任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程

任务四 影响沉淀纯度的主要因素

任务五 沉淀条件的选择

任务六 称量分析中的换算因数及计算

任务七 沉淀滴定法及应用

任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程

一、沉淀的类型

晶形沉淀：颗粒直径 $0.1-1\mu\text{m}$ 。沉淀内部，离子按晶体结构有规则的排列，结构紧密，容易沉降于容器底部。

凝乳状沉淀：颗粒直径 $0.02-0.1\mu\text{m}$ 。

无定形沉淀：颗粒直径在 $0.02\mu\text{m}$ 以下。沉淀内部离子排列杂乱无章，结构疏松，难以沉降。

二、沉淀的形成过程

包括晶核的生成和沉淀颗粒的生长两个过程，

1、晶核的生成过程

均相成核

异相成核

2、沉淀颗粒的成长过程

晶核形成以后，溶液中其他构晶离子又陆续沉积在晶核周围，使晶核逐渐长大形成沉淀微粒。

沉淀颗粒的大小由聚集速率和定向速率的相对大小所决定。

聚集速率：构晶离子聚集成沉淀晶核，进一步积聚成为沉淀颗粒的速率。

定向速率：构晶离子在晶核上按一定顺序排列于晶格内的速率。

在沉淀过程中，如果聚集速率大，而定向速率小，则得到非晶型沉淀，反之则得到晶形沉淀。

聚集速率主要由溶液的过饱和程度决定。溶液的过饱和程度可用相对过饱和度的大小来量度。

$$V = K(Q - S) / S$$

V : 沉淀生成的初速率 (即聚集速率)

Q : 溶液中混合反应物瞬时产生的物质总浓度

S : 沉淀的溶解度

$(Q - S) / S$: 沉淀开始时的过饱和程度

K : 常数, 它与沉淀的性质、介质、温度等因素有关。

定向速率主要决定于沉淀物质的本性。

项目六 称量分析法和沉淀滴定法

- 任务一 称量分析法概述
- 任务二 沉淀的溶解度及其影响因素
- 任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程
- 任务四 影响沉淀纯度的主要因素
- 任务五 沉淀条件的选择
- 任务六 称量分析中的换算因数及计算
- 任务七 沉淀滴定法及应用

任务四 影响沉淀纯度的主要因素

在称量分析中，要求获得的沉淀是纯净的。但是，沉淀是从溶液中析出的，总会或多或少地夹杂溶液中的其他组分。因此，必须了解沉淀生成过程中混入杂质的各种情况，找出减少杂质混入的方法，以获得符合称量分析要求的沉淀。

一、共沉淀现象

在进行沉淀反应时，某些可溶性杂质同时沉淀下来的现象，叫做共沉淀现象。产生共沉淀现象的原因是由于表面吸附、生成混晶和吸留所造成。其中主要的是表面吸附。

1.表面吸附

表面吸附是在沉淀的表面上吸附了杂质。产生这种现象的原因，是由于晶体表面上离子电荷的不完全平衡所引起的。

例如在测定含有 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液中的 Ba^{2+} 时，加入沉淀剂稀 H_2SO_4 ，则生成 BaSO_4 晶形沉淀。

从静电引力的作用来说，在溶液中任何带相反电荷的离子都同样有被吸附的可能性。表面吸附是有选择性的。

吸附层吸附的选择性是：构晶离子首先被吸附，其次，是与构晶离子大小相近，电荷相同的离子容易被吸附。

扩散层吸附的选择性是：离子的价数越高越容易被吸附,与构晶离子生成难溶化合物或溶解度较小的化合物的离子也容易被吸附。

吸附杂质质量的多少，还与下列因素有关：

沉淀的总表面积

杂质离子的浓度

溶液的温度

2.生成混晶

如果杂质离子与构晶离子的半径相近，电子层结构相同，而且所形成的晶体结构也相同，则它们能生成混晶体。

常见的混晶有 BaSO_4 和 PbSO_4 ， AgCl 和 AgBr ， $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。

用洗涤或陈化的方法净化沉淀，效果不显著。为避免混晶的生成，最好事先先将这类杂质分离除去。

3.吸留和包夹

在沉淀过程中，当沉淀剂的浓度比较大、加入比较快时沉淀迅速长大，则先被吸附在沉淀表面的杂质离子来不及离开沉淀，于是就陷入沉淀晶体内部，这种现象称为吸留。

如留在沉淀内部的是母液，则称为包夹。这种现象造成的沉淀不纯是无法洗去的，因此，在进行沉淀时应尽量避免此种现象的发生。

二、后沉淀现象

溶液中某些组分析出沉淀之后，另一种本来难以析出沉淀的组分，在该沉淀表面继续析出沉淀的现象，称为后沉淀现象。

在含有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子的酸性溶液中，通入 H_2S 时最初得到的 CuS 沉淀中并不夹杂 ZnS 。但是如果沉淀与溶液长时间地接触、则由于 CuS 沉淀表面上从溶液中吸附了 S^{2-} ，而使沉淀表面上 S^{2-} 浓度大大增加，致使 S^{2-} 浓度与 Zn^{2+} 浓度的乘积大于 ZnS 的溶度积常数，于是在 CuS 沉淀的表面上，就析出 ZnS 沉淀。

后沉淀所引入的杂质量比共沉淀要多，且随着沉淀放置时间的延长而增多。因此为防止后沉淀现象的发生，某些沉淀的陈化时间不宜过久。

三、提高沉淀纯度的措施

1. 选择适当的分析步骤
2. 选择适当的沉淀剂
3. 改变杂质的存在形式以降低其浓度
4. 改善沉淀条件
5. 进行再沉淀
6. 选择适当的洗涤剂进行洗涤
7. 及时进行过滤分离，以减少后沉淀

项目六 称量分析法和沉淀滴定法

- 任务一 称量分析法概述
- 任务二 沉淀的溶解度及其影响因素
- 任务三 沉淀的类型和沉淀的形成过程
- 任务四 影响沉淀纯度的主要因素
- 任务五 沉淀条件的选择
- 任务六 称量分析中的换算因数及计算
- 任务七 沉淀滴定法及应用

任务五 沉淀条件的选择

在称量分析中，为了获得准确的分析结果，要求沉淀完全、纯净，易于过滤、洗涤，并减少沉淀的溶解损失。为此，应根据沉淀类型，选择不同的沉淀条件，已获得复合称量分析要求的沉淀。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/648026023057006077>