

丁巳/2/15/14

## 前 言

本学习材料，是为帮助无条件收看卫星电视教学的广大边远区的师生学习卫星电视教材《分析化学》而编写的。它的主要目的，在于帮助学员掌握分析化学的基本内容，复习好课堂讲的有关理论，深入地领会解题的思路。本书也可作为自修《分析学》的参考材料。

本书的主要内容包括：定性分析、定量分析及光度法。考虑到在职教师学习的特点，在编写时力求简明易懂，对基本内容和重点难点都作了进一步阐述，并尽量与中学化学教材的内容相配合。在计算方面，全部使用国家颁布的法定计量单位，重点阐述了物质的量，物质的质量和摩尔质量的概念及它们之间的关系。

本书除包括卫星电视教材《分析化学》的主要内容外，还附有习题答案，可供参考。另外，我们还编写了各章的自检试题，可由学员自行检查学习效果，并附有自检试题解答。

为了节省书的篇幅，书后没有排印任何常数表，需用时可查教材附录中有关表格。

本书由王明德主编，各章的执笔者分别是：江崇球（第一、二、三章）；王明德（绪论及第四、五章）；顾慰中（第六、七、八、九章）；陈永华（第十及十一章）；并经王明德通读审阅全稿。

由于我们的业务水平有限，敬请读者对错误及不妥当之处给予批评指正。

编者

1987年12月

# 目 录

<b>绪论</b> .....	( 1 )
I. 基本要求 .....	( 1 )
II. 基本内容 .....	( 1 )
§0-1 分析化学的任务 .....	( 1 )
§0-2 分析化学的作用 .....	( 1 )
§0-3 化学分析法与仪器分析法 .....	( 2 )
§0-4 选择分析方法的依据 .....	( 3 )
§0-5 对分析化学实验课的要求 .....	( 3 )
<b>第一章 定性分析的化学原理</b> .....	( 5 )
I. 基本要求 .....	( 5 )
II. 基本内容 .....	( 5 )
§1-1 定性分析概论 .....	( 5 )
§1-2 定性分析中的化学平衡 .....	( 9 )
III. 教材中本章习题答案 .....	( 14 )
<b>第二章 常见阳离子的分析</b> .....	( 16 )
I. 基本要求 .....	( 16 )
II. 基本内容 .....	( 16 )
§2-1 银组离子的分析 .....	( 16 )
§2-2 铜 - 砷组离子的分析 .....	( 21 )
§2-3 铝 - 镍组离子的分析 .....	( 29 )
§2-4 钡组离子的分析 .....	( 35 )
§2-5 钾组离子的分析 .....	( 39 )
III. 教材中本章习题答案 .....	( 40 )
<b>第三章 阴离子分析</b> .....	( 43 )
I. 基本要求 .....	( 43 )
II. 基本内容 .....	( 4 )
§3-1 阴离子的主要分析特性 .....	( 6 )
§3-2 阴离子的初步试验 .....	( 4 )

§3-3 常见阴离子的鉴定反应	(46)
§3-4 一般物质的分析	(46)
III. 教材中本章习题答案	(48)
IV. 定性分析自检试题	(49)
<b>第四章 误差及分析数据的处理</b>	<b>(55)</b>
I. 基本要求	(55)
II. 基本内容	(55)
§4-1 误差及偏差	(55)
§4-2 准确度及精密度	(56)
§4-3 系统误差和偶然误差的特点	(56)
§4-4 总体标准偏差与样本标准偏差	(57)
§4-5 数据取舍的依据	(59)
§4-6 有效数字及其修约规律	(61)
§4-7 有效数字运算规律	(62)
§4-8 提高准确度的方法	(63)
III. 计算示例	(64)
IV. 教材中本章习题答案	(65)
V. 自检试题	(65)
<b>第五章 滴定分析法概论</b>	<b>(67)</b>
I. 基本要求	(67)
II. 基本内容	(67)
§5-1 滴定分析法的化学计量点(Sp)与滴定终点	(67)
§5-2 滴定分析方法的分类	(67)
§5-3 滴定分析法对化学反应的要求	(68)
§5-4 滴定分析法的几种方式	(68)
§5-5 溶液浓度的表示方法	(70)
§5-6 滴定分析结果的计算方法	(72)
§5-7 标准溶液的配制和浓度的标定	(74)
§5-8 计算示例	(75)

III 教材中本章习题答案	(76)
IV 自检试题	(76)
<b>第六章 酸碱滴定法</b>	(78)
I. 基本要求	(78)
II. 基本内容	(78)
§6-1 酸碱平衡	(78)
§6-2 酸碱的强度	(80)
§6-3 分析浓度与平衡浓度; 物料平衡 与电荷平衡	(83)
§6-4 酸度对酸碱溶液中各种型体的影响	(85)
§6-5 一元酸碱溶液酸度的计算	(89)
§6-6 缓冲溶液	(96)
§6-7 多元酸碱溶液酸碱度的计算	(97)
§6-8 酸碱指示剂	(103)
§6-9 酸碱滴定法	(103)
§6-10 酸碱滴定法应用实例	(109)
III. 教材中本章习题答案	(109)
IV 自检试题	(111)
<b>第七章 络合滴定法</b>	(114)
I 基本要求	(114)
II 基本内容	(114)
§7-1 络合物的组成	(114)
§7-2 络合物在溶液中的平衡作用	(117)
§7-3 氨羧络合剂滴定法	(121)
§7-4 络合滴定法对条件形成常数的要求	(125)
§7-5 金属指示剂	(128)
§7-6 络合滴定曲线	(131)
§7-7 提高络合滴定选择性的方法	(133)
§7-8 络合滴定法的类型和应用	(133)

III. 教材中本章习题答案 .....	(133)
IV. 自检试题 .....	(136)
<b>第八章 氧化还原滴定法 .....</b>	<b>(139)</b>
I. 基本要求 .....	(139)
II. 基本内容 .....	(139)
§8-1 氧化还原反应的实质 .....	(139)
§8-2 原电池 .....	(139)
§8-3 氧化还原反应的方向和进行的程度 .....	(140)
§8-4 影响氧化还原反应速度的因素 .....	(152)
§8-5 氧化还原滴定曲线 .....	(152)
§8-6 氧化还原指示剂 .....	(156)
§8-7 氧化还原滴定前的预处理 .....	(156)
§8-8 高锰酸钾滴定法 .....	(156)
§8-9 重铬酸钾法 .....	(156)
§8-10 碘量法 .....	(156)
§8-11 计算示例 .....	(156)
III. 教材中本章习题答案 .....	(160)
IV. 自检试题 .....	(164)
<b>第九章 沉淀滴定法 .....</b>	<b>(167)</b>
I. 基本要求 .....	(167)
II. 基本内容 .....	(167)
§9-1 概论 .....	(167)
§9-2 沉淀滴定曲线 .....	(167)
§9-3 确定终点的方法 .....	(167)
§9-4 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液 的配制与标定 .....	(171)
§9-5 沉淀滴定法应用示例 .....	(171)
§9-6 计算示例 .....	(171)
III. 教材中本章习题答案 .....	(172)

IV. 自检试题 .....	(174)
<b>第十章 重量分析法</b> .....	(176)
I. 基本要求 .....	(176)
II. 基本内容 .....	(176)
§ 10-1 沉淀的形成 .....	(176)
§ 10-2 对沉淀形式和称量形式的要求 .....	(178)
§ 10-3 影响沉淀溶解度的因素 .....	(179)
§ 10-4 影响沉淀纯度的因素 .....	(186)
§ 10-5 进行沉淀的条件 .....	(187)
§ 10-6 控制沉淀法与均相沉淀法 .....	(188)
§ 10-7 重量分析的计算方法 .....	(188)
§ 10-8 重量分析法应用实例 .....	(190)
III. 典型例题选解 .....	(190)
IV. 教材中本章习题答案 .....	(195)
V. 自检试题 .....	(196)
<b>第十一章 比色及分光光度分析法</b> .....	(200)
I. 基本要求 .....	(200)
II. 基本内容 .....	(201)
§ 11-1 概论 .....	(201)
§ 11-2 光吸收定律 .....	(202)
§ 11-3 比色和分光光度法及使用的仪器 .....	(204)
§ 11-4 显色反应及其影响因素 .....	(205)
§ 11-5 偏离朗伯 - 比耳定律的原因 及测量误差 .....	(208)
§ 11-6 吸光光度法的应用 .....	(210)
III. 典型例题选解 .....	(212)
IV. 教材中本章习题答案 .....	(217)
V. 自检试题 .....	(218)
<b>自检试题答案及题解</b> .....	(221)

# 绪 论

## I 基本要求

- (一) 明确分析化学的任务和作用;
- (二) 了解分析方法的分类和分类的依据;
- (三) 了解选择分析方法的原则。

## II 基本内容

### §0-1 分析化学的任务

分析化学一般包括定性分析和定量分析两大部分。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些组分(如元素、离子、原子等)所组成;定量分析的任务是测定物质中各组分的相对含量。例如,要鉴定钢样中是否含有 Cr 和 Mn,这就是定性分析的问题;如要测定它们的含量,这就是定量分析的任务。

分析未知物时,一般是先作定性分析,只有弄清试样的定性组成后,才能考虑定量分析应采用的方法。因为试样组分含量不同,虽然测定同一种组分,采用的方法就可能不同。例如,测定铁矿石中的含铁量常用重铬酸钾滴定法;测定化学试剂中微量杂质铁的含量时,一般用光度法。

### §0-2 分析化学的作用

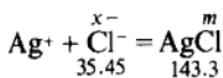
分析化学对科学研究、工农业生产及化学教育工作都非常重

要。对中学化学教学来说，化学教师通过学习分析化学及分析化学实验，特别是通过理论与实践的密切结合，能深入理解和掌握基本理论、基本知识以及提高基本操作技能，从而能提高教学质量和教学效果。因此学好分析化学课，能为教好中学化学课打下基础。

### §0-3 化学分析法与仪器分析法

以化学反应为依据的分析方法，称为化学分析法，这是分析化学的基础；在定量分析方面它主要包括重量法和滴定分析法。

例如，在含有氯化物的试液中，加入过量的  $\text{AgNO}_3$  溶液，就生成  $\text{AgCl}$  沉淀，经过滤、洗涤、烘干及称重后，就可以根据  $\text{AgCl}$  的质量 ( $m$ ) 算出氯的含量 ( $x$ )。按



$$x = \frac{35.45}{143.3} \times m$$

这种把被测定组分形成沉淀分离出来，再根据沉淀的质量计算被测组分含量的方法，称为重量分析法。

如果用滴定管逐滴将标准  $\text{AgNO}_3$  溶液加到试液中，也同样发生上述反应。从反应式可知， $1\text{mol Cl}^-$  恰好与  $1\text{mol Ag}^+$  反应，这就是  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Ag}^+$  反应的化学计量比（即 1:1）。加入  $\text{AgNO}_3$  的物质的量恰好符合它与  $\text{Cl}^-$  的化学计量关系时，此点称为化学计量点 (Sp)。根据  $\text{AgNO}_3$  溶液的物质的量浓度（符号为  $c$ ，常用单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）及加入  $\text{AgNO}_3$  溶液的体积  $V(\text{mL})$ ，按照下式就可以算出试样中含氯的质量 ( $m_{\text{Cl}}$ )：

$$m_{\text{Cl}}/\text{g} = (c_{\text{AgNO}_3}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})(V_{\text{AgNO}_3}/\text{L}) M_{\text{Cl}}/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上式中， $M_{\text{Cl}}$  代表  $\text{Cl}$  的摩尔质量。这个公式在后面还要详细讨论，在这里不作深入讨论。由于这个方法是用滴定的方式，并且根据标准  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度及滴加的体积计算被测组分的含量，

所以称为滴定分析法，也叫容量分析法。

利用物质的物理性质或物理化学性质进行分析的方法称为物理和物理化学分析法。由于这些分析方法一般都要借助分析仪器才能进行，所以又称为仪器分析法。它主要包括：光学分析法、电学分析法及色谱分析法等。

由于近代科学技术的飞速发展，不断丰富了分析化学的内容，从而使化学分析及仪器分析均有较大的进展，特别是大型仪器的联用，提高了分析效率和使用范围。目前化学分析法仍是分析化学的基础，因此分析化学作为一门基础课还是应当从化学分析学起。本课程主要学习化学分析法。

### §0-4 选择分析方法的依据

分析方法选择得是否合适，会直接影响分析结果的准确程度。选择分析方法时，主要应从试样中是否含有干扰物质及试样的用量和被测组分含量的多少来考虑。如果有干扰物质存在，应先将它分离除去，或加入掩蔽剂将它掩蔽。若测定试样的主要常量组分，一般采用重量法或滴定分析法；对试样中的微量杂质，应使用光度法或其它仪器分析法测定。

### §0-5 对分析化学实验课的要求

分析化学实验是一门理论密切联系实际的课程。学员应当能亲自动手做实验。但是由于目前卫星电视条件的限制，只能选出部分实验配合讲课作演示。为此要想得到较好的效果，要求学员做到：

一、按进度表做好讲课前预习工作，包括预习配合讲课的演示实验的基本要求和基本内容。

二、充分重视分析化学实验的基本操作，要求逐渐达到正确熟练的程度。

三、理论联系实际，必须把实验内容及讲课内容密切结合起

来，弄懂各步实验的原理、注意事项，要做到心中有数，切忌按方抓药。

#### 四、作好实验记录，培养独立工作能力。

## 第一章 定性分析的化学原理

I 基本要求

- (一) 了解定性分析反应进行的条件。  
 (二) 了解鉴定反应的灵敏度和选择性的意义，并掌握灵敏度的计算方法。  
 (三) 了解分别分析和系统分析的特点及使用范围。  
 (四) 能运用化学平衡理论，解释定性分析有关的现象。

II 基本内容

## §1-1 定性分析概论

## 一、名词术语

正确理解以下术语的含义，是学好定性分析的前提。

## 1. 手法分析

干法分析是取固体试样或固体试样与固体试剂进行反应的分析方法。如焰色反应、熔珠反应等。或玻璃试管中的加热反应

## 2. 湿法分析

先将试样制成溶液，再加入适当的试剂，依据溶液中发生的化学反应来确定物质组成的分析方法，称为湿法分析。

### 3. 鉴定反应

根据试样和试剂发生化学反应所显示的明显外部特征，判断有何种离子存在的化学反应，称为鉴定反应。

#### 4. 敏感反应

如果某一定性分析反应能够检出含量极少的物质，或在极稀的溶液中也能检出该物质，这一反应称为敏感反应，所用的试剂称为敏感试剂。

#### 5. 选择性反应

在许多离子存在的条件下，某种试剂能与其中某几种离子起反应，这样的反应称为选择性反应，试剂称为选择性试剂。

#### 6. 特效反应

若加入的试剂在一定条件下，只与某一种离子起反应产生特殊的现象，这种反应称为特效反应，该试剂称为特效试剂。

#### 7. 过度检出

由于试剂、水、器皿或其它原因引进了痕量的某种离子，被误认为试样中有该离子存在，这种情况叫过度检出。或实验

#### 8. 空白试验

为了检查试剂或去离子水中是否含有被鉴定的离子，常用去离子水代替试液，采用与检测被鉴定离子同样的方法进行试验，称为空白试验。

#### 9. 对照试验

为了检查试剂是否失效及反应条件是否合适，常用已知溶液代替试液，采用与检测被鉴定离子同样的鉴定反应进行试验，称为对照试验。

### 二、定性分析反应进行的条件

定性分析反应只有在一定的条件下才能进行。如果条件不合适，就可能不发生反应或反应的现象不明显，就得不出可靠的结论。因此，应当认真理解并创造适宜的条件，使反应能顺利进行。反应条件主要包括：反应物的浓度，溶液的酸度、干扰离子的影响、温度及溶剂的种类等。

### 三、反应的灵敏度和选择性

#### 1. 反应的灵敏度

它表示鉴定反应灵敏的程度，是实验观察的结果，不是理论计算的数据。一般常用相互联系的两个量“检出限量”和“最低浓度”表示。

检出限量  $m$ : 指在一定条件下，某鉴定反应所能检出离子的最小质量，常以( $\mu\text{g}$ )为单位来表示。

最低浓度: 指在一定条件下，某鉴定反应检出离子仍能得到肯定结果时，该离子的最小浓度，常用  $1:G$  或 ppm 表示。

$1:G$  中“ $G$ ”表示含有 1 份质量的被检离子的溶液的质量(或体积)份数。

ppm: 1ppm 相当于  $10^6$  份重的试样中含有 1 份重的被检出离子，也即每毫升试液中待检离子的质量(以  $\mu\text{g}$  为单位)。

设将  $1:G$  变为 ppm 表示时，则

$$1:G = x : 10^6$$

$$x = \frac{10^6}{G} \text{ ppm}$$

因此，检出限量和最低浓度之间，有如下关系：

$$m = x \cdot V = \frac{10^6}{G} \cdot V$$

例题 1-1 配制  $0.2 \text{ mg/mL}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  试液，边稀释边取  $0.05 \text{ mL}$  于点滴板上，用  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  法鉴定。当稀释至 200 倍时，反应仍有明显现象，再稀释，反应变得不可靠。求此鉴定反应的检出限量和最低浓度。

解：(1) 先求检出限量。依题意，稀释至 200 倍时，达到最小浓度  $c$ ：

$$c = 0.2 \text{ mg/mL} \times \frac{1}{200} = 0.001 \text{ mg/mL} = 1 \mu\text{g/mL}$$

再求出  $0.05 \text{ mL}$  试液中所含  $\text{Fe}^{3+}$  的量，就是检出限量：

$$m = \frac{0.05 \text{ mL} \times 1 \mu\text{g}}{1} \cdot \text{mL}^{-1} = 0.05 \mu\text{g}$$

(2) 再求最低浓度 根据  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度是  $1 \mu\text{g/mL}$ ，求出多少毫升试液(由于溶液很稀， $1 \text{ mL}$  溶液按  $1 \text{ g}$  计) 中含有  $1 \text{ g Fe}^{3+}$ ，就是最低浓度  $1:G$

$$1 \times 10^{-6} : 1 = 1 : G$$

$$G = \frac{1 \times 1}{1 \times 10^{-6}} = 10^6 \quad \text{即} \quad 1 : G = 1 : 10^6$$

或由

$$m = x \cdot V \quad \text{求得}$$

$$x = \frac{m}{V} = \frac{0.05 \mu\text{g}}{0.05 \text{ mL}} = 1 \text{ ppm}$$

**例题 1-2** 取含 Sn 试样 0.25g 制成 100mL 试液。取此试液 0.05mL 用  $\text{HgCl}_2$  法鉴定，能得到肯定结果。再稀释，仍取 0.05mL 鉴定，反应已不可靠。已知此鉴定反应的检出限量 1 $\mu\text{g}$ ，最低浓度 20 ppm。求此试样中 Sn 的百分含量。

解：依据题意，0.05mL 试液中含有 1 $\mu\text{g}$  Sn，则 100mL 试液中含有 Sn 的质量 W 应等于：

$$0.05 : 1 = 100 : W$$

$$W = \frac{1\mu\text{g} \times 100 \text{ mL}}{0.05 \text{ mL}} = 2000 \mu\text{g} = 2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

故

$$\% \text{ Sn} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ g}}{0.25 \text{ g}} \times 100 = 0.80$$

2. 反应的选择性 (见教材 §1-1)。

#### 四、分别分析和系统分析

##### 1. 分别分析

当多种离子共存时，不经系统分离，利用特效反应，或创造适当条件利用选择性反应直接检出某种离子的方法，称为分别分析法。

##### 2. 系统分析

按照一定的顺序和步骤，将离子分组分离，然后进行鉴定的分析方法，称为系统分析法。本教材采用硫化氢系统分析方法，详见教材表 1-2。

$\text{H}_2\text{S}$  系统分析的分组与元素在元素周期表中的位置有密切的关系，除个别元素外都有一定的规律。

(1) 位于周期表中 I A 及 II A 元素的离子，具有 8 电子层结

构，极化和变形作用都很小，不能形成硫化物沉淀。第五组阳离子除  $Mg^{2+}$  外都在 IA，第四组阳离子，都在 II A。

(2) 位于周期表中右方的元素及第五、六周期中部的 IB II B 元素的离子，具有 18 或  $18+2$  电子层结构，具有很强的极化能力和明显的变形性，与  $H_2S$  作用生成的硫化物不溶于水，也不溶于稀盐酸，它们属于阳离子第一、二组。

(3) 位于第三周期中部活泼的过渡元素的离子，具有未充满的  $d$  轨道，其极化及变形作用介于上述两种情况之间，与  $S^{2-}$  作用生成的硫化物不溶于水，但溶于酸。它们属于阳离子第三组。

## § 1-2 定性分析中的化学平衡

判断一个定性分析反应能否向着要求的方向进行及进行的程度，应首先考虑反应的平衡常数。平衡常数越大，说明反应进行得越完全，这是内在的因素；另一方面就是反应的条件，如酸度、络合剂、浓度等，也能影响反应是否能进行及进行的程度，这是外因。

### 一、化学平衡和化学平衡常数

反应的可逆性是化学反应的普遍特性。当正、逆两反应的速度相等时，体系所处的状态叫做化学平衡状态。对于任何一个可逆反应，



其平衡常数(浓度平衡常数)表达式为：

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

书写平衡常数表达式时，应注意以下几点：

1. 化学反应的平衡常数与反应历程无关，只根据总的化学方程式，书写平衡常数表达式。

2. 与质量作用定律相似，在多相化学反应的平衡常数表达式中，通常不包括固态或液态纯物质的浓度，也不包括水的浓度。

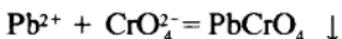
3. 平衡常数的表达式与化学方程式的书写方式有关。例如

Pb CrO<sub>4</sub> 的离解平衡：



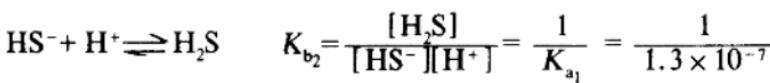
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 2.8 \times 10^{-13}$$

若用生成 PbCrO<sub>4</sub> 沉淀的方程式表达，其形成常数 K<sub>f</sub>



$$K_f = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1}{K_{sp}} = 3.6 \times 10^{12}$$

4. 如果一个反应是几个简单反应的总反应，总反应的平衡常数 K<sub>t</sub> 是几个简单反应平衡常数的乘积。例如：



总反应是  $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$     K<sub>t</sub>

$$K_t = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{a2}} \cdot \frac{1}{K_{a1}}$$
$$= 1.1 \times 10^{21}$$

## 二、化学平衡在定性分析中的应用

化学平衡原理在定性分析中的应用是多方面的，主要包括沉淀的生成和溶解。

### 1. 沉淀的生成

由溶度积原理可知：在难溶化合物的溶液中，如果它们的离子浓度乘积大于在该温度下难溶化合物的溶度积，这种物质就会生成沉淀，否则就不可能生成沉淀。

**例题 1-3** 通过计算说明为什么在 [HCl] = 0.3 mol·L<sup>-1</sup> 溶液中，通入 H<sub>2</sub>S 可使第二组阳离子沉淀完全，而第三组阳离子并不能生成硫化物沉淀。

解：H<sub>2</sub>S 为二元弱酸，其总离解常数是

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = K_{a1} K_{a2} = 9.2 \times 10^{-22}$$

室温下,  $\text{H}_2\text{S}$  饱和水溶液中  $\text{H}_2\text{S}$  的平衡浓度通常按  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  计, 故当  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{9.2 \times 10^{-22} \times 0.1}{0.3^2} = 1.02 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

第二组硫化物溶度积最大的是  $\text{CdS}$ , 其  $K_{sp} = 8 \times 10^{-27}$

第三组硫化物溶度积最小的是  $\text{ZnS}$ , 其  $K_{sp} = 2 \times 10^{-22}$

设  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.1 \times 1.02 \times 10^{-21} = 1.02 \times 10^{-22} > K_{sp, \text{CdS}}$ , 生成  $\text{CdS}$  沉淀。

$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.1 \times 1.02 \times 10^{-21} = 1.02 \times 10^{-22} < K_{sp, \text{ZnS}}$ , 不生成  $\text{ZnS}$  沉淀。

体系中残余的  $[\text{Cd}^{2+}]$  应等于

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{sp, \text{CdS}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{8 \times 10^{-27}}{1.02 \times 10^{-21}} = 8 \times 10^{-6} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以, 可以认为  $\text{Cd}^{2+}$  形成  $\text{CdS}$  沉淀完全。此时, 第二组的其它离子必然早已沉淀完全; 由于  $\text{Zn}^{2+}$  不会生成沉淀, 第三组的其它离子必然都不会生成沉淀, 从而可以将两组离子分离完全。

## 2. 沉淀的溶解

在难溶化合物的饱和溶液中, 加入某种试剂使沉淀离子的浓度降低, 从而使溶液中离子浓度的乘积小于该难溶化合物的溶度积, 这时沉淀将不断溶解, 直至建立起新的平衡为止。常采取的办法有:

(1) 加入络合剂, 生成充分稳定的络合物 加入能与形成沉淀的离子生成稳定络合物的络合剂时, 就能降低体系中该离子的浓度, 导致沉淀平衡向离解方向移动而使沉淀的溶解度增大, 甚至完全溶解。

**例题 1-4** 欲使  $0.1 \text{ mol}$  的  $\text{AgCl}$  或  $\text{AgBr}$  全部溶于  $1 \text{ mL}$  氨水中, 此  $\text{NH}_3$  溶液浓度至少分别为多少  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ?

解: 欲使  $0.1 \text{ mol}$   $\text{AgCl}$  全部溶于氨水, 则因

