

化学分析

下 册

武汉大学分析化学教研室编

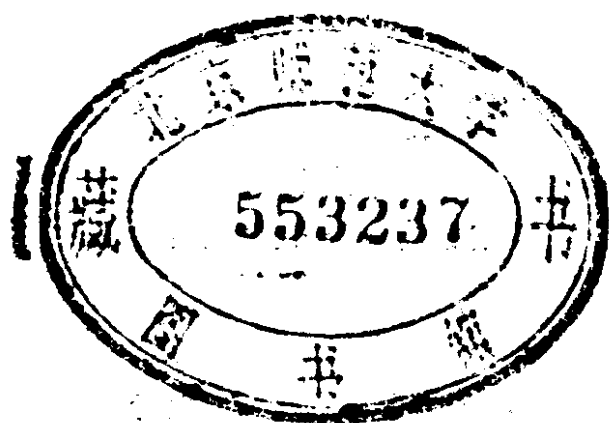
人民教育出版社

化 学 分 析

下 册

武汉大学分析化学教研室编

JY1/215/12



人民教育出版社

1977 · 北京

化 学 分 析

(下 册)

武汉大学分析化学教研室编

*

人 民 教 育 出 版 社 出 版

新华书店北京发行所发行

人 民 教 育 出 版 社 印 刷 厂 印 装

*

1977年7月第1版 1978年2月第1次印刷

书号 13012·047 定价 1.10 元

目 录

第八章 沉淀反应、沉淀滴定和重量分析法

§ 8-1	溶度积原理	1
§ 8-2	影响沉淀完全的因素	5
§ 8-3	影响沉淀纯净的因素	14
§ 8-4	沉淀条件的选择	18
§ 8-5	沉淀滴定法	26
§ 8-6	重量分析法	37

第九章 氧化还原反应和氧化还原滴定法

§ 9-1	氧化还原反应的基本概念	56
§ 9-2	氧化还原反应方程式的配平	62
§ 9-3	电极电位	68
§ 9-4	氧化还原反应的方向和程度	78
§ 9-5	氧化还原反应的速度	87
§ 9-6	氧化还原当量	98
§ 9-7	氧化还原滴定	102
§ 9-8	高锰酸钾法	113
§ 9-9	重铬酸钾法	120
§ 9-10	碘量法	125
§ 9-11	其它氧化还原滴定方法	135
§ 9-12	重要氧化剂、还原剂及其应用	139

第十章 比色分析法

§ 10-1	概述	148
§ 10-2	光的吸收定律	153
§ 10-3	比色分析方法和测量条件	162
§ 10-4	显色剂和显色条件	177
§ 10-5	比色分析法的应用	190
§ 10-6	分光光度法	206

第十一章 动力催化分析法

§ 11-1 动力学基础知识·····	220
§ 11-2 动力催化分析法·····	231

第十二章 元素的定量分离方法

§ 12-1 沉淀分离法·····	247
§ 12-2 萃取分离法·····	258
§ 12-3 离子交换分离法·····	278
§ 12-4 其它分离方法·····	301

第十三章 复杂物质的分析

§ 13-1 试样的制备和分解·····	310
§ 13-2 钢铁分析·····	321
§ 13-3 硅酸盐分析·····	345
§ 13-4 肥料分析·····	353

附 录

一 酸、碱的电离常数·····	364
二 络合物的稳定常数($\log K_{\text{稳}}$)·····	368
三 难溶化合物的溶度积·····	378
四 标准电极电位·····	382
五 酸碱指示剂·····	389
六 式量表·····	392
七 原子量表·····	397
八 对数表·····	398

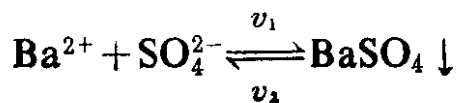
第八章 沉淀反应、沉淀滴定和重量分析法

在化学分析中,无论是定性分析、元素分离、容量分析或重量分析,都广泛地用到沉淀反应。在这些分析方法中,沉淀反应愈完全,则定性分析的灵敏度愈高,元素分离的效果愈好,容量或重量分析的结果愈准确。在许多分析工作中,特别是元素分离和重量分析中,还要求沉淀尽可能纯净,因此,沉淀是否完全和沉淀是否纯净,是沉淀反应中的基本问题。

由于沉淀的结构不同,沉淀的性质也就不同,主要表现在两个方面:第一、沉淀的溶解度,它对沉淀的完全起决定作用;第二、沉淀的晶形,它对沉淀的纯净起决定作用。一般来说,沉淀的结构是影响沉淀完全和沉淀纯净的内因,沉淀的条件包括溶液的浓度、酸度、温度、沉淀方法等是影响沉淀完全和沉淀纯净的外因。不过,沉淀的条件对沉淀的结构也有一定程度的影响。

§ 8-1 溶度积原理

溶度积原理是沉淀反应的基本原理。根据这一原理,可以判断沉淀反应能否进行以及反应是否完全。例如,生产上常采用重量分析法测定硫的含量,就是根据 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 的沉淀反应:



反应达到平衡状态时, 溶液中的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 仍不断地在 BaSO_4 晶体的表面上析出, 同时 BaSO_4 晶体表面上的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 也在不断地转到溶液中。前者是沉淀生成的过程, 后者是沉淀溶解的过程, 而沉淀的生成和溶解, 是一对矛盾的两个方面, 双方共处于一个统一体中。

实验证明, 在一定温度下, 沉淀生成的速度 v_1 , 与晶体的表面积 s 及溶液中 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度的乘积成正比, 即

$$v_1 \propto [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]s$$

或
$$v_1 = k_1 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]s$$

沉淀溶解的速度 v_2 , 与晶体的表面积成正比, 即

$$v_2 \propto s$$

或
$$v_2 = k_2 s$$

达到平衡时, 沉淀生成的速度和沉淀溶解的速度相等, 即

$$v_1 = v_2$$

则
$$k_1 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]s = k_2 s$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{k_2}{k_1}$$

由于 k_1 和 k_2 都是常数, 在一定温度下, 两个常数的比值也是常数, 可用 K_{sp} 表示, 所以

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$$

K_{sp} 称为溶度积常数, 简称溶度积。它表示难溶电解质的饱和溶液中, 组成沉淀的有关离子浓度的乘积在一定温度下是常数。 K_{sp} 数值的大小与物质的溶解度有关, 它反映了难溶化合物的溶解能力。

不同难溶化合物的溶度积有很大的差别(见附录)。溶度积的大小主要决定于沉淀的结构(如离子间的引力大小、键的极性和沉淀的晶形等), 温度对溶度积略有影响。

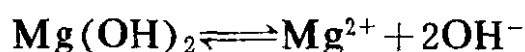
如果是未饱和溶液, 这时 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度的乘积即离子积小于其溶度积; 如果是过饱和溶液, 离子积就大于其溶度积。过饱和溶液不稳定, 过量的部分很容易以沉淀的形式析出来, 直至溶液中 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$ 时, 沉淀反应又达到了新的平衡。因此, 根据溶液中离子积的大小, 利用溶度积可以判断沉淀的生成和溶解。

当 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < K_{sp}$ 时 未饱和溶液(无沉淀析出)

当 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{sp}$ 时 过饱和溶液(有沉淀析出)

当 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$ 时 饱和溶液(处于平衡状态)

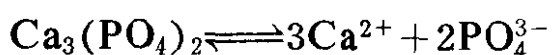
以上讨论的是 1:1 型沉淀 (即正离子和负离子的化合比为 1:1) 的情况, 在 25°C 时, BaSO_4 的 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$ 。对于其它类型的沉淀, 例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀的溶度积表示式如下:



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5 \times 10^{-12}$$



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3.8 \times 10^{-38}$$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2.0 \times 10^{-29}$$

应该指出, 溶度积是指难溶电解质饱和溶液中有关离子浓度的乘积, 严格地说, 应以离子活度的乘积(简称活度积)来表示。例如, BaSO_4 的活度积是:

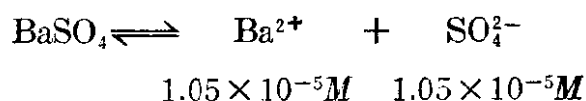
$$\begin{aligned} a_{\text{Ba}^{2+}} \times a_{\text{SO}_4^{2-}} &= [\text{Ba}^{2+}] \times f_{\text{Ba}^{2+}} \times [\text{SO}_4^{2-}] \times f_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= K_{sp} \times f_{\text{Ba}^{2+}} \times f_{\text{SO}_4^{2-}} \end{aligned}$$

在稀溶液中, 离子强度不大, $f_{\text{Ba}^{2+}}$ 和 $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ 都近似等于 1, 此时离子浓度的乘积 K_{sp} 就近似地等于它的活度积, 在一般计算中, 其差别可以忽略不计。

利用溶度积原理, 可以进行溶解度和溶度积的相互换算, 预计沉淀能否生成或溶解, 现举例于下:

例 1 25°C 时 BaSO_4 在纯水中的溶解度为 $1.05 \times 10^{-5} M$, 求其溶度积。

解 因为纯水中每溶解 1 个 BaSO_4 分子, 溶液中就有 1 个 Ba^{2+} 和 1 个 SO_4^{2-} 离子, 则

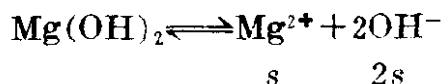


$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.05 \times 10^{-5} M$$

$$\therefore K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.05 \times 10^{-5})^2 = 1.1 \times 10^{-10}$$

例 2 已知 25°C 时, 氢氧化镁的溶度积为 5×10^{-12} , 求它在纯水中的溶解度。

解 设氢氧化镁的溶解度为 s , 则



$$[\text{Mg}^{2+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 2s$$

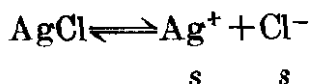
$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \times (2s)^2$$

$$= 4s^3 = 5 \times 10^{-12}$$

$$\therefore s = 1.1 \times 10^{-4} M$$

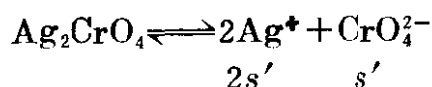
例 3 在 25°C 时, 氯化银的溶度积为 1.8×10^{-10} , 铬酸银的溶度积为 1.1×10^{-12} , 试问那一种物质的溶解度大?

解 设氯化银的溶解度为 s , 铬酸银的溶解度为 s' , 则



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore s = 1.4 \times 10^{-5} M$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s')^2 \times s' = 4s'^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$\therefore s' = 6.5 \times 10^{-5} M$$

可见 Ag_2CrO_4 的溶解度比 AgCl 的溶解度大。

例 4 将 50 毫升 0.02M 的氯化钡溶液与 50 毫升 0.02M 的硫酸混合后, 问有无硫酸钡沉淀生成?

解 两溶液等体积混合后的一瞬间, 它们的浓度各减少至原来的一半, 此时

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.02 \times 50/100 = 0.01M$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.02 \times 50/100 = 0.01M$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \times 0.01 = 1 \times 10^{-4}$$

已知 BaSO_4 的 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$, 由于这时 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度的乘积大于 BaSO_4 的溶度积, 所以有 BaSO_4 沉淀生成。

例 5 将含有 $0.2M \text{NH}_3$ 的 $0.2M \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液与等体积的 $0.2M \text{KCl}$ 溶液混合, 是否有 AgCl 沉淀生成?

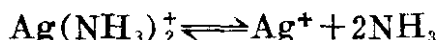
解 两溶液等体积混合后的一瞬间, 有关物质的浓度为

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.1M$$

$$[\text{NH}_3] = 0.1M$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1M$$

设混合瞬间溶液的 $[\text{Ag}^+] = x$, 由下述平衡关系式:



$$0.1M \qquad \qquad x \qquad 0.1M$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x(0.1)^2}{0.1} = 5.8 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 5.8 \times 10^{-7}M$$

这时 Ag^+ 和 Cl^- 浓度的乘积为

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5.8 \times 10^{-7} \times 0.1 = 5.8 \times 10^{-8}$$

由于离子浓度的乘积大于 AgCl 的 $K_{sp} (1.8 \times 10^{-10})$, 所以有 AgCl 沉淀生成。

§ 8-2 影响沉淀完全的因素

在化学分析中应用沉淀反应时, 一般是希望沉淀愈完全愈好。沉淀是否完全, 通常可以根据沉淀反应达到平衡时, 溶液中剩余的构成晶体离子(简称构晶离子)的浓度来衡量。但是, 在不同情况下, 对沉淀完全的要求不一样, 例如, 根据分析的允许误差, 如果重量分析称量沉淀的允许误差为 ± 0.2 毫克, 则溶液中剩余沉淀的量小于 0.2 毫克时, 就可认为沉淀实际完全。

沉淀是否完全主要决定于沉淀的溶解度。影响沉淀溶解度的因素很多,除温度条件外,同离子效应能够减小沉淀的溶解度,而酸效应、络合效应和盐效应能够增大沉淀的溶解度。因此,通常利用同离子效应使沉淀完全,同时注意克服各种增大沉淀溶解度的因素。

同离子效应

在 BaSO_4 的饱和溶液中,加入 SO_4^{2-} 后,由于溶液中离子积超过了沉淀的溶度积,就会有 BaSO_4 沉淀析出,直至达到新的平衡。此时,溶液中 Ba^{2+} 的浓度比它原来的浓度显著降低了,这种因加入含有共同离子的电解质,而使沉淀溶解度降低的效应,就是沉淀反应中的同离子效应。

例如, 25°C 时 BaSO_4 的溶解度为 $1.05 \times 10^{-5} M$, 在此饱和溶液中, Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度为:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.05 \times 10^{-5} M$$

若在这种饱和溶液中加入 SO_4^{2-} 至 $0.1 M$, 溶液中 SO_4^{2-} 的浓度就大大增加,如果不考虑离子强度,这时 Ba^{2+} 的浓度为:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-9} M$$

计算说明, 由于加入了 SO_4^{2-} 至 $0.1 M$, 就会析出一部分 BaSO_4 沉淀, 使溶液中 Ba^{2+} 的浓度从原来的 $1.05 \times 10^{-5} M$ 降低到 $1.1 \times 10^{-9} M$, 即减少了大约一万倍。

在实际工作中, 通常利用同离子效应, 即适当加大沉淀剂的用量, 使欲测组分沉淀完全。

例如, 用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时, 如果加入等当量的沉淀剂, 使溶液和洗涤液的总体积为 200 毫升, 则 BaSO_4 沉淀在溶液中溶解而损失的重量为

$$1.05 \times 10^{-5} \times 200 \times 233 \approx 0.5 \text{ 毫克}$$

一般分析天平允许的称量误差为 0.2 毫克, 现 BaSO_4 沉淀在溶液中损失了 0.5 毫克, 当然达不到重量分析的要求。

如果加入过量的沉淀剂, 使溶液中过量 H_2SO_4 的浓度为 $0.1M$, 即 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1M$, 则

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-9}M$$

此时 BaSO_4 沉淀在 200 毫升溶液中损失的重量约为

$$1.1 \times 10^{-9} \times 200 \times 233 \approx 0.00005 \text{ 毫克}$$

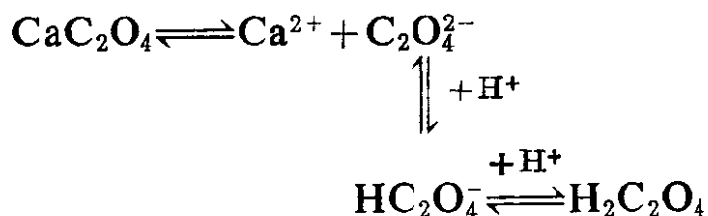
这样小的损失量可以忽略不计, 故认为 Ba^{2+} 已沉淀完全。

因此, 为了使沉淀完全, 需加入过量的沉淀剂, 利用同离子效应来减小沉淀的溶解度。但是, 沉淀剂过量要适当, 如用 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时, 沉淀剂可以过量 50~100%, 而用 BaCl_2 测定 SO_4^{2-} 时, 沉淀剂只应过量 10~20%。因为沉淀剂加得过多时, 往往会产生一些副反应, 如络合效应、盐效应等, 反而使沉淀的溶解度增大。

酸效应

酸度对沉淀溶解度的影响就是沉淀反应中的酸效应。溶液的酸度对沉淀的溶解度常有不同程度的影响, 当沉淀是强酸盐 (如 BaSO_4 、 AgCl 等) 时, 溶液的酸度对沉淀溶解度的影响不大, 因为酸度变化时, 溶液中强酸的阴离子浓度, 没有显著变化。当沉淀是弱酸盐 (如 CaC_2O_4 、 ZnS 等) 时, 溶液的酸度对沉淀的溶解度就有较大的影响。

现以 CaC_2O_4 为例, 说明沉淀反应中的酸效应。 CaC_2O_4 沉淀在溶液中存在下列平衡:



当溶液中 H^+ 的浓度增大时, 平衡向生成 HC_2O_4^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的方

向移动, 溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度因而减小, 破坏了 CaC_2O_4 的沉淀平衡, 所以 CaC_2O_4 沉淀就会部分溶解, 甚至全部溶解。

为了进一步说明酸效应对沉淀反应的影响, 即溶液的酸度对弱酸盐沉淀溶解度的影响, 可以利用酸效应系数 α 进行计算。

例 试比较 CaC_2O_4 沉淀在 $\text{pH}=4$ 和 $\text{pH}=2$ 的溶液中的溶解度。已知 CaC_2O_4 的 $K_{sp}=2.5 \times 10^{-9}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_1=5.9 \times 10^{-2}$, $K_2=6.4 \times 10^{-5}$ 。

解 设溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HC_2O_4^- 及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的总浓度为 $[\text{C}_2\text{O}_4']$, CaC_2O_4 沉淀在 $\text{pH}=4$ 时的溶解度为 s , 则

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4']$$

在 $\text{pH}=4$ 时, 酸效应系数为

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4']}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_1} \\ &= 1 + \frac{10^{-4}}{6.4 \times 10^{-5}} + \frac{(10^{-4})^2}{6.4 \times 10^{-5} \times 5.9 \times 10^{-2}} \\ &= 2.56\end{aligned}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4']}{\alpha} = \frac{s^2}{\alpha}$$

$$s = \sqrt{K_{sp} \times \alpha} = \sqrt{2.5 \times 10^{-9} \times 2.56} = 8.0 \times 10^{-5} M$$

同理, 设 CaC_2O_4 沉淀在 $\text{pH}=2$ 时的溶解度为 s' , 则酸效应系数为

$$\begin{aligned}\alpha &= 1 + \frac{10^{-2}}{6.4 \times 10^{-5}} + \frac{(10^{-2})^2}{6.4 \times 10^{-5} \times 5.9 \times 10^{-2}} \\ &= 183.6\end{aligned}$$

$$s' = \sqrt{2.5 \times 10^{-9} \times 183.6} \approx 6.8 \times 10^{-4} M$$

可见 CaC_2O_4 沉淀的溶解度在 $\text{pH}=2$ 时比 $\text{pH}=4$ 时约大 $6.8 \times 10^{-4} / 8.0 \times 10^{-5}$ 即 8.5 倍。

因此, 对于弱酸盐沉淀, 如 CaC_2O_4 、 CaCO_3 、 CdS 、 MgNH_4PO_4 等, 为了减小酸度对沉淀溶解度的影响, 通常应尽可能在较低的酸度下进行沉淀。

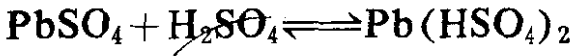
如果沉淀剂是强酸, 在利用同离子效应以减小沉淀的溶解度

时,也应该考虑酸效应和盐效应的影响。例如,室温下用 H_2SO_4 沉淀 Pb^{2+} 时,在不同的 H_2SO_4 浓度下, PbSO_4 沉淀的溶解度不同(见表 8-1)。

表 8-1 H_2SO_4 对 PbSO_4 溶解度的影响

H_2SO_4 浓度(M)	0	0.001	0.025	0.55	4.5	7	18
PbSO_4 溶解度(毫克/升)	44.5	8.0	2.5	1.6	1.2	11.5	400

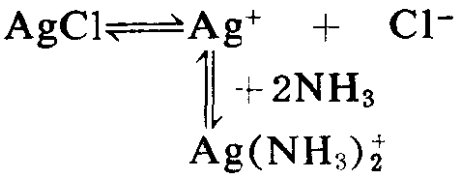
由表 8-1 可见,当溶液中 H_2SO_4 的浓度达到 7M 时, PbSO_4 的溶解度迅速增大,在浓 H_2SO_4 溶液中,其溶解度比在纯水中约大 9 倍,此时酸效应起主要作用,部分 PbSO_4 沉淀转变成可溶性的 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$,其反应式如下:



络合效应

在沉淀反应中,若溶液中存在着络合剂,它能与被沉淀的离子生成络合物时,反应就会向沉淀溶解的方向进行,因而影响沉淀的完全程度,甚至不产生沉淀。

例如,在含有 AgCl 沉淀的溶液中,加入氨水, Ag^+ 就会与 NH_3 生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$,破坏了 AgCl 的沉淀平衡。



结果使 AgCl 沉淀的溶解度增大,甚至完全溶解。

络合效应对沉淀溶解度的影响,与络合剂的浓度及生成络合物的稳定性有关,络合剂的浓度越大,生成的络合物越稳定,沉淀就越容易溶解。

在沉淀反应中,有时沉淀剂本身就是络合剂,这时,反应中既有同离子效应,又有络合效应。如果只加入适当过量的沉淀剂,同

离子效应占优势, 沉淀的溶解度减小; 若沉淀剂过量太多, 络合效应就占优势, 沉淀的溶解度反而增大。例如, 室温时 AgCl 沉淀在不同浓度的 NaCl 溶液中, 其溶解度的变化情况如下(见表8-2):

表 8-2 NaCl 对 AgCl 溶解度的影响

NaCl 浓度(M)	0	0.0039	0.0092	0.036	0.088	0.35	0.5
AgCl溶解度(毫克/升)	2.0	0.10	0.13	0.27	0.52	2.4	4.0

由表 8-2 可知, 当 NaCl 的浓度大于 0.35M 时, AgCl 的溶解度比它在纯水中还大, 所以, 在此情况下, 应该避免加入过量太多的沉淀剂。

为了进一步说明络合效应对沉淀反应的影响, 可以利用络合效应系数 β 进行计算。

例 1 计算 AgCl 在 0.01M 氨水中的溶解度。已知 AgCl 的 $K_{sp}=1.8\times 10^{-10}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K_1=2.1\times 10^3$, $K_2=8.3\times 10^3$ 。

解 AgCl 溶解后, Cl^- 在溶液中全部游离, Ag^+ 形成各级氨络合物及游离 Ag^+ , 其总浓度是 $[\text{Ag}']$, 设 AgCl 的溶解度为 s , 则

$$s=[\text{Ag}']=[\text{Cl}^-]$$

Ag^+ 的络合效应系数为

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{[\text{Ag}']}{[\text{Ag}^+]} = 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \\ &= 1 + 2.1\times 10^3\times 0.01 + 2.1\times 10^3\times 8.3\times 10^3\times (0.01)^2 \\ &= 1765\end{aligned}$$

而
$$K_{sp}=[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{[\text{Ag}'][\text{Cl}^-]}{\beta} = \frac{s^2}{\beta}$$

$$s = \sqrt{K_{sp}\times \beta} = \sqrt{1.8\times 10^{-10}\times 1765} \approx 5.6\times 10^{-4}\text{M}$$

例 2 用容量法测定 SO_4^{2-} 时, 先在溶液中加入过量的 Ba^{2+} 将 SO_4^{2-} 沉淀为 BaSO_4 , 调节 $\text{pH}=10$, 用 EDTA 溶液滴定剩余的 Ba^{2+} 。假定在接近终点时, 溶液中 EDTA 的局部浓度是 0.001M , 计算此时 BaSO_4 的溶解度, 并说明它对滴定有无影响?

解 同离子效应、酸效应、络合效应都对沉淀的溶解度有影响,但在接近终点时,溶液中的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度都很小,同离子效应的影响不大;在 $\text{pH}=10$ 时,EDTA 的 $\log \alpha$ 值为 0.45,酸效应的影响也不大。因此计算可以简化,这里只考虑形成 BaY 的络合效应对 BaSO_4 溶解度的影响。

BaY 是 1:1 络合物,只有一级稳定常数:

$$K_{\text{BaY}} = \frac{[\text{BaY}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}]} = 10^{7.76}$$

根据本书上册 431 页的计算方法,则

$$\beta_{\text{Ba}} = \frac{[\text{Ba}']}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1 + K_{\text{BaY}}[\text{Y}]$$

当 $[\text{Y}] = 0.001M$ 时,得到

$$\beta_{\text{Ba}} = 1 + 10^{7.76} \times 0.001 = 1 + 10^{4.76} \approx 10^{4.76}$$

即
$$\beta_{\text{Ba}} = 5.75 \times 10^4$$

设 BaSO_4 的溶解度为 s , 则

$$\begin{aligned} s &= [\text{Ba}'] = [\text{SO}_4^{2-}] \\ K_{sp} &= [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ &= \frac{[\text{Ba}']}{\beta_{\text{Ba}}}[\text{SO}_4^{2-}] \\ &= \frac{s^2}{\beta_{\text{Ba}}} \\ s &= \sqrt{K_{sp} \times \beta_{\text{Ba}}} \\ &= \sqrt{1.1 \times 10^{-10} \times 5.75 \times 10^4} \\ &= 2.5 \times 10^{-3}M \end{aligned}$$

这就说明 BaSO_4 沉淀在少量 EDTA 存在下溶解度较大。如果有 BaSO_4 混在溶液中进行滴定时,将会有一部分沉淀被 EDTA 溶解,以致消耗过多的 EDTA 溶液。因此,应该分离沉淀再进行滴定。另一种办法是,加入足够量的非极性溶剂(如乙醇)以降低沉淀的溶解度,此时不分离沉淀也可滴定。

盐效应

实验证明, PbSO_4 、 AgCl 等沉淀在含有强电解质(如 NaNO_3 、

KNO₃ 等)溶液中的溶解度比在纯水中的溶解度大,并且沉淀的溶解度随着这些强电解质溶液浓度的增加而增大,这种因有强电解质存在而使沉淀溶解度增大的现象,就是沉淀反应中的盐效应。

盐效应的实质是,在难溶盐的溶液中加入强电解质后,溶液中离子的强度增大了,离子的活度系数相应地减小,使原来饱和的难溶盐溶液变为不饱和溶液,沉淀的溶解度因而增大。例如,在 PbSO₄ 的饱和水溶液中,其活度积近似地等于溶度积,即

$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \approx [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$$

加入强电解质后, $f_{\text{Pb}^{2+}}$ 和 $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ 都小于 1, 这时

$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \times f_{\text{Pb}^{2+}} \times f_{\text{SO}_4^{2-}} < K_{sp}$$

溶液变为不饱和,因此沉淀的溶解度增大了。

如果在 PbSO₄ 的饱和水溶液中,加入的强电解质是 Na₂SO₄, 由于 Na₂SO₄ 和 PbSO₄ 都含有共同的 SO₄²⁻, 所以产生同离子效应,使沉淀的溶解度减小,同时也会产生盐效应,使沉淀的溶解度增大,两种效应同时存在,相互抗争。在适当浓度的 Na₂SO₄ 溶液中,同离子效应占优势,但当 Na₂SO₄ 溶液的浓度较高时,盐效应就占优势。室温时在不同浓度的 Na₂SO₄ 溶液中, PbSO₄ 沉淀溶解度的变化情况如下(见表 8-3):

表 8-3 Na₂SO₄ 对 PbSO₄ 溶解度的影响

Na ₂ SO ₄ 浓度(M)	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.10	0.20
PbSO ₄ 溶解度(毫克/升)	45	7.3	4.9	4.2	3.9	4.9	7.0

由表 8 3 可见,当 Na₂SO₄ 溶液的浓度为 0.04M 时, PbSO₄ 沉淀的溶解度最小,说明这时同离子效应最大。此后由于 Na₂SO₄ 溶液浓度的增加,盐效应加强,超过了同离子效应,所以 PbSO₄ 沉淀的溶解度又重新增大。