

# Chapter 10

## Gravimetry

# 第一节 概述

## 分类与特点:

### a. 沉淀法

P, S, Si, Ni等测定

### b. 气化法(挥发法)

例 小麦  $\xrightarrow[烘至恒重]{105^{\circ}\text{C}}$  干小麦, 减轻的重量即含水量

或干燥剂吸水增重

### c. 电解法

例  $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow[\text{Pt电极上}]{+2e}$  Cu称量白金网增重

## d.提取法

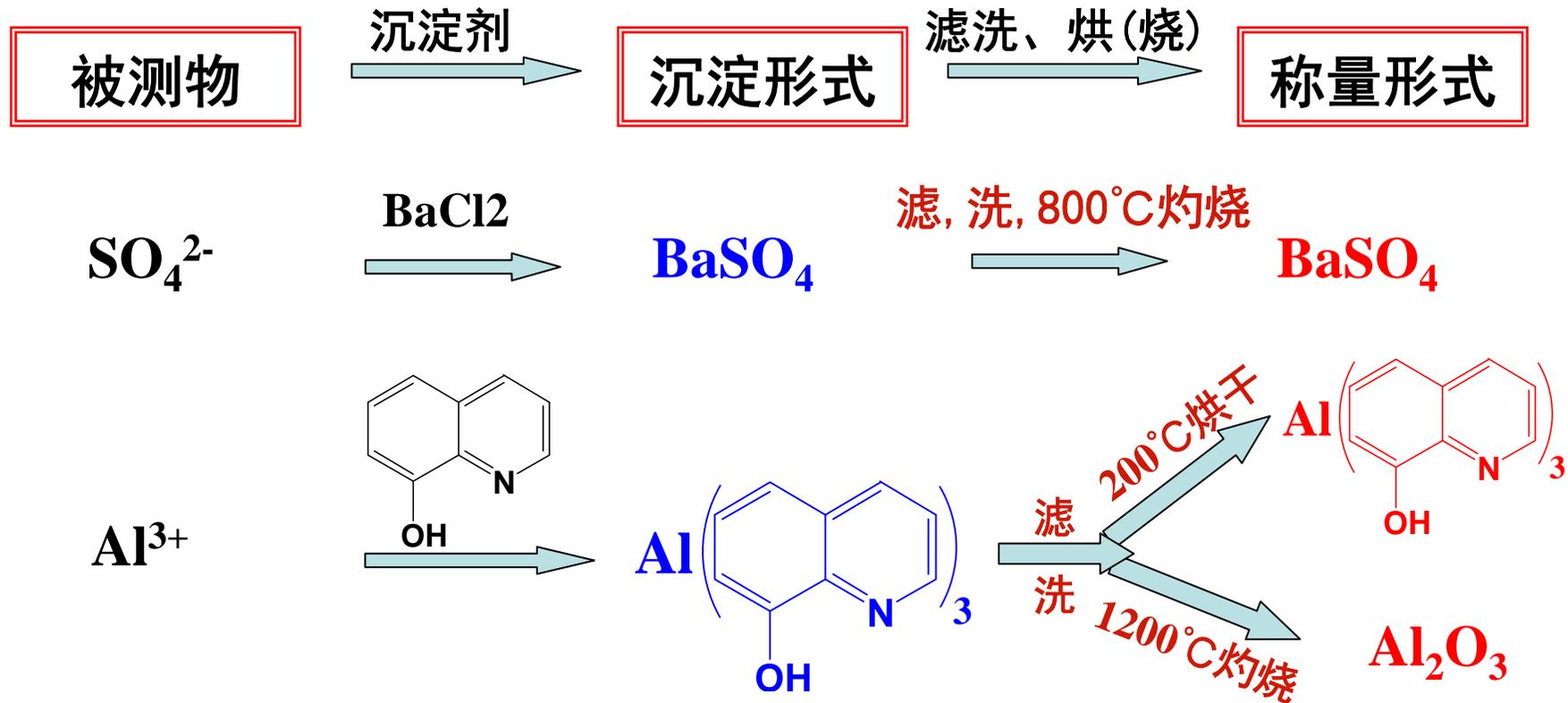
### 特点

**优点：**  $E_r$ : 0.1~0.2%，准，不需标准溶液。

**缺点：** 慢，耗时，繁琐。  
(S, Si, Ni的仲裁分析仍用重量法)

# 沉淀重量法的分析过程和要求

**沉淀重量分析法：**利用沉淀反应，将被测组分以**沉淀形式**从溶液中分离出来，转化为**称量形式**，通过称量其质量测定含量的方法



## 对沉淀形的要求

- ✓ 沉淀的  $s$  小, 溶解损失应  $<0.2\text{mg}$ , 定量沉淀
- ✓ 沉淀的纯度高
- ✓ 便于过滤和洗涤 (晶形好)
- ✓ 易于转化为称量形式

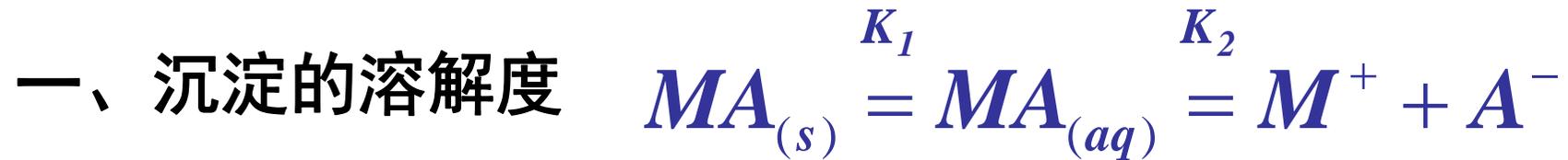
## 对称量形的要求

- ✓ 确定的化学组成, 恒定---定量基础
- ✓ 稳定---称量准确
- ✓ 摩尔质量大---减少称量误差

## 沉淀形式与称量形式关系

- 可能相同，也可能不同。
- $\text{BaSO}_4$ ----- $\text{BaSO}_4$
- $\text{CaCO}_3$ ----- $\text{CaO}$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ----- $\text{CaO}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ----- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ -----  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

## 第二节 沉淀的溶解度及其影响因素



1) 固有溶解度  $S^0$   $[MA] \quad [M^{+'}] = [A^{-'}]$

$$S^0 = [MA] = a_{MA} = K_1 \quad S^0 \quad \text{只与 } T \text{ 有关}$$

2) 溶解度  $S$

$$S = S^0 + [M^{+'}] \approx [M^{+'}]$$

3) 活度积  $K_{ap}$  —— 只与  $T$  有关

$$K_{ap} = a_{M^+} a_{A^-} = K_2 a_{MA} = K_2 S^0$$

4) 溶度积  $K_{sp}$  ——与  $T, I$  有关

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

5) 条件溶度积  $K'_{sp}$  ——与  $T, I$  和副反应有关

$$K'_{sp} = [M^{+'}][A^{-'}] = [M^{+'}]^2$$

**S、 $[M^+]$  和  $[M^{+'}]$**

有副反应

$$\longrightarrow S = [M^{+'}] = \sqrt{K'_{sp}}$$

无副反应

$$\longrightarrow S = [M^+] = \sqrt{K_{sp}}$$

$K_{ap}$ 、 $K_{sp}$ 和 $K'_{sp}$

查表可得

$$a_{M^+} = \gamma_{M^+} [M^+] = \gamma_{M^+} \frac{[M^+ ']}{\alpha_{M^+}}$$

$$a_{A^-} = \gamma_{A^-} [A^-] = \gamma_{A^-} \frac{[A^- ']}{\alpha_{A^-}}$$

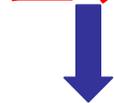
$$K_{ap} = a_{M^+} a_{A^-}$$

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

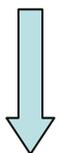
$$= \gamma_{M^+} \gamma_{A^-} \frac{[M^+ '][A^- ']}{\alpha_{M^+} \alpha_{A^-}} = \frac{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}{\alpha_{M^+} \alpha_{A^-}} K'_{sp}$$

# MA溶解度的计算

查表



$K_{ap}$



$$S = [M^+'] = \sqrt{K'_{sp}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\alpha_{M^+} \alpha_{A^-} K_{ap}}{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}}$$

不考虑离子强度

$\alpha = [ ]$

$$S = \sqrt{\alpha_{M^+} \alpha_{A^-} K_{ap}}$$

无副反应

$$S = [M^+] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{ap}}{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}}$$

$$S = \sqrt{K_{ap}}$$

提问： $M_m A_n$ 型化合物的溶解度如何计算？

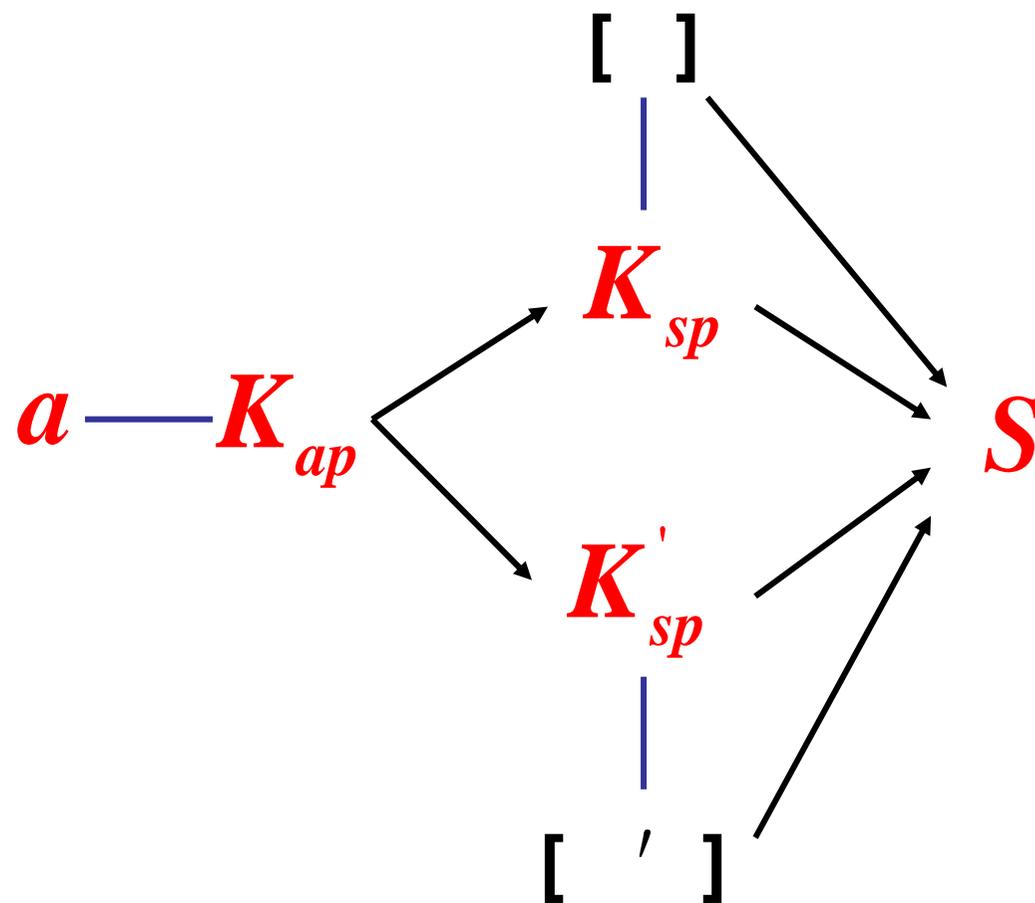


$$K_{ap} = a_M^m a_A^n = \gamma_M^m \gamma_A^n K_{sp} = \frac{\gamma_M^m \gamma_A^n}{\alpha_M^m \alpha_A^n} K_{sp}'$$

$$S = \frac{[M']}{m} = \frac{[A']}{n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}'}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{\alpha_M^m \alpha_A^n K_{ap}}{m^m n^n \gamma_M^m \gamma_A^n}}$$

该计算方法适用于无同离子效应的情况！！

总结:



## 二、影响沉淀溶解度的因素

1) 同离子效应  $\sim [ ] \sim Q_{sp}$

2) 盐效应  $\sim \gamma \sim K_{sp}$

3) 酸效应  $\sim \alpha \sim K'_{sp}$

4) 络合效应  $\sim \alpha \sim K'_{sp}$

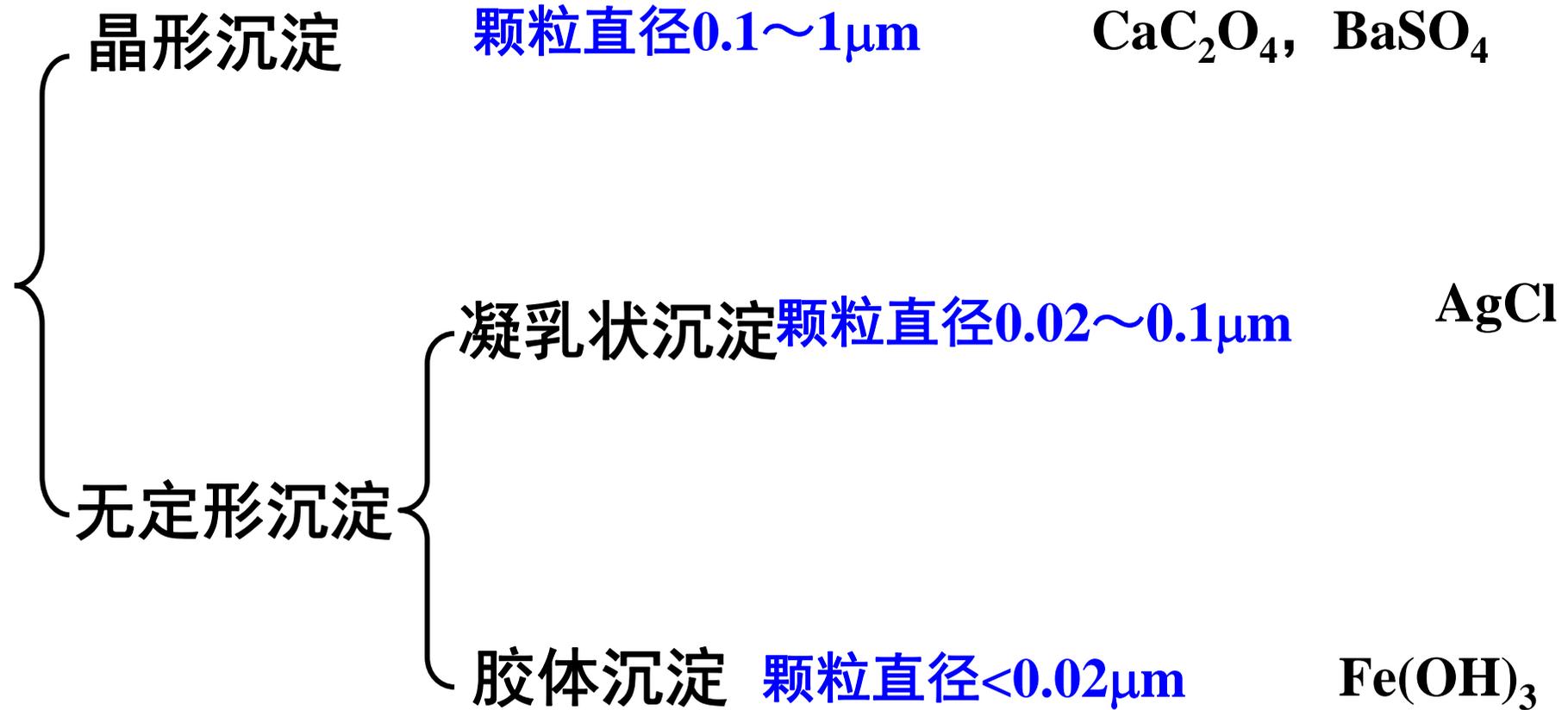
5) 其他因素

温度, 溶剂  $\sim K_{ap}$

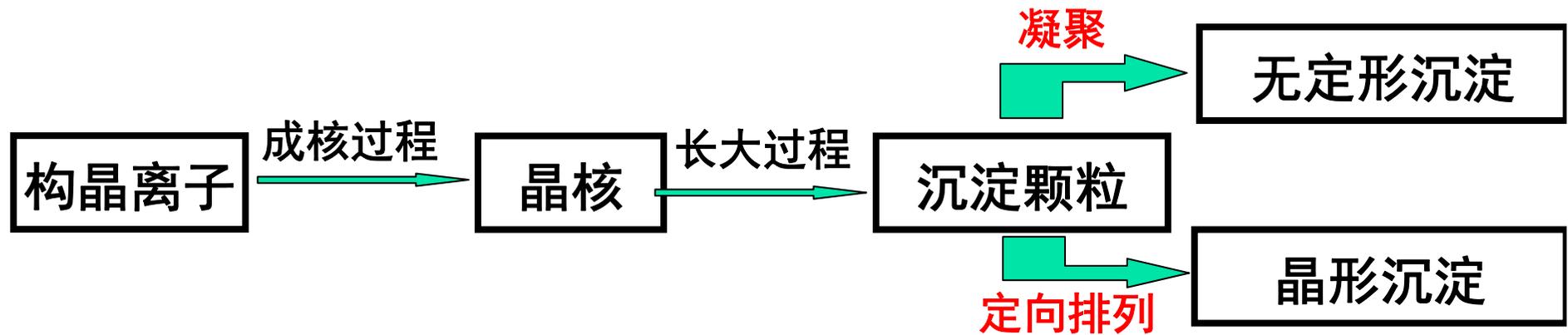
沉淀颗粒大小, 沉淀结构

## • 第三节 沉淀的类型与沉淀的形成机理

### 一、沉淀的类型



## 2、沉淀形成过程及影响沉淀类型的因素



**均相成核：** 构晶离子自发形成晶核  
如 $\text{BaSO}_4$ ，8个构晶离子形成一个晶核

**异相成核：** 溶液中的微小颗粒作为晶种

**聚集速度：** 构晶离子聚集成晶核后进一步堆积成沉淀微粒的  
速度

**定向速度：** 构晶离子以一定顺序排列于晶格内的速度

# Von Weimarn 经验公式

$$v = K \frac{Q - s}{s}$$

$s$ : 晶核的溶解度

$Q$ : 加入沉淀剂瞬间溶质的总浓度

$Q - s$ : 过饱和度

$K$ : 常数, 与沉淀的性质、温度、  
介质等有关

晶核形成速度

相对过饱和度

成核过程	长大过程	沉淀类型
异相成核作用	$v_{\text{凝聚}} > v_{\text{定向}}$	无定形沉淀
均相成核作用	$v_{\text{定向}} > v_{\text{凝聚}}$	晶形沉淀

## 第四节 影响沉淀纯度的因素

### 一、共沉淀现象

#### (一) 表面吸附：沉淀表面吸附引起杂质共沉淀

✓ **第一吸附层：**先吸附过量的构晶离子，再吸附与构晶离子大小接近、电荷相同的离子，浓度较高的离子被优先吸附。

**第二吸附层：**优先吸附与构晶离子形成的盐溶解度小的离子。离子价数高、浓度大的离子，优先被吸附。

# BaSO<sub>4</sub>晶体表面吸附示意图

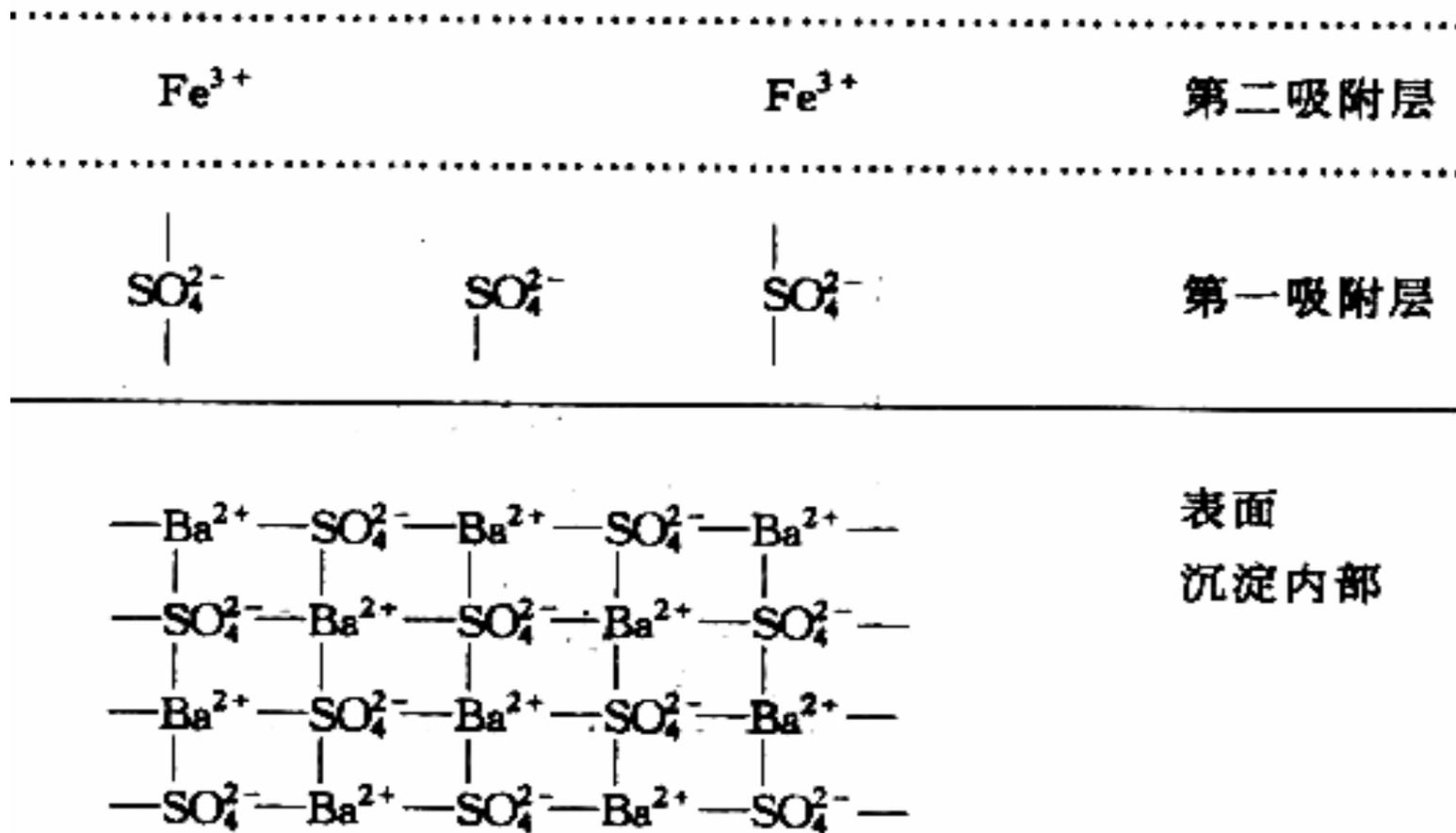


图 3-4 BaSO<sub>4</sub> 晶体表面吸附作用示意图

- 吸附层——吸附剩余构晶离子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- 扩散层——吸附阳离子或抗衡离子Fe<sup>3+</sup>

## 影响表面吸附的因素：

- 1 ) 表面积
- 2 ) 杂质浓度
- 3 ) 溶液温度

## 减少表面吸附的方法：

- ✓ 制备大颗粒沉淀或晶形沉淀.
- 洗涤沉淀，降低表面溶液浓度.
- 适当提高溶液温度.

## (二) 吸留或包夹

- 沉淀速度过快，表面吸附的杂质来不及离开沉淀表面就被随后沉积下来的沉淀所覆盖，包埋在沉淀内部，这种因吸附而留在沉淀内部的共沉淀现象称～

### ➤ 减少或消除方法

改变沉淀条件，重结晶或陈化

### (三) 形成混晶

- 存在与构晶离子晶体构型相同、离子半径相近、电子层结构相同的杂质离子，沉淀时进入晶格中形成混晶。
- ✓ 例：BaSO<sub>4</sub>与PbSO<sub>4</sub>，AgCl与AgBr 同型混晶  
BaSO<sub>4</sub>中混入KMnO<sub>4</sub> 异型混晶
- 减小或消除方法  
将杂质事先分离除去；  
加入络合剂或改变沉淀剂，以消除干扰离子

## 二、后沉淀现象

- ✓ 溶液中被测组分析出沉淀之后在与母液放置过程中，溶液中其它本来难以析出沉淀的组分（杂质离子）在该沉淀表面继续沉积的现象
- ✓ **注：**后沉淀经加热、放置后会更加严重
- ✓ **消除方法**
- ✓ 缩短沉淀与母液的共置时间

### 三、提高沉淀纯度的方法

#### 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 $\text{Fe}^{3+}$ 还原成 $\text{Fe}^{2+}$

#### 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

#### 6) 合适的洗涤剂洗涤

#### 7) 及时分离，减少后沉淀

## 第五节 沉淀条件的选择

### 晶形沉淀

控制相对过饱和度小，沉淀陈化

稀

相对过饱和度小，减少均相成核；  
减少杂质吸附量

热

增大溶解度，减少相对过饱和度，减少均相成核；  
增大扩散速度，有利于沉淀长大； 减少吸附

慢

减少均相成核； 有利于沉淀长大

搅

陈

减少包藏； 晶形完整化

## 无定形沉淀

减少水合，使其聚集紧密，便于过滤；减少杂质吸附

热

减少水合，减少吸附，防止胶溶

浓

减少水合。沉淀完后，稀释搅拌，减少杂质吸附

快，搅

减少水合

电解质

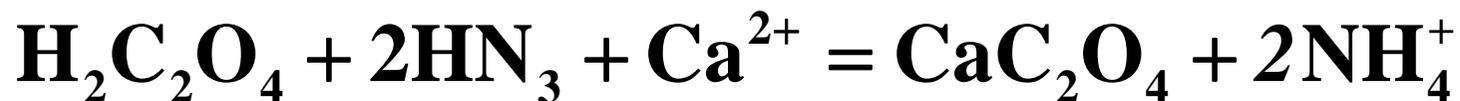
利于凝聚、沉降

不陈化、再沉淀

### 三、均匀沉淀法

通过缓慢的化学过程，逐步地、均匀地在体系中产生沉淀剂，使沉淀在整个溶液中均匀地缓慢的形成，因而生成的沉淀颗粒较大。

例 在酸性介质中沉淀  $\text{CaC}_2\text{O}_4$



# 有机沉淀剂

## 有机沉淀剂的特点

种类多

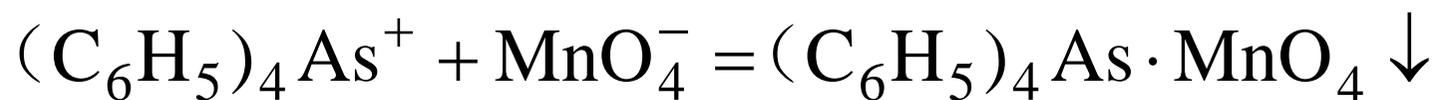
溶解度小

对无机杂质吸附少，干扰少

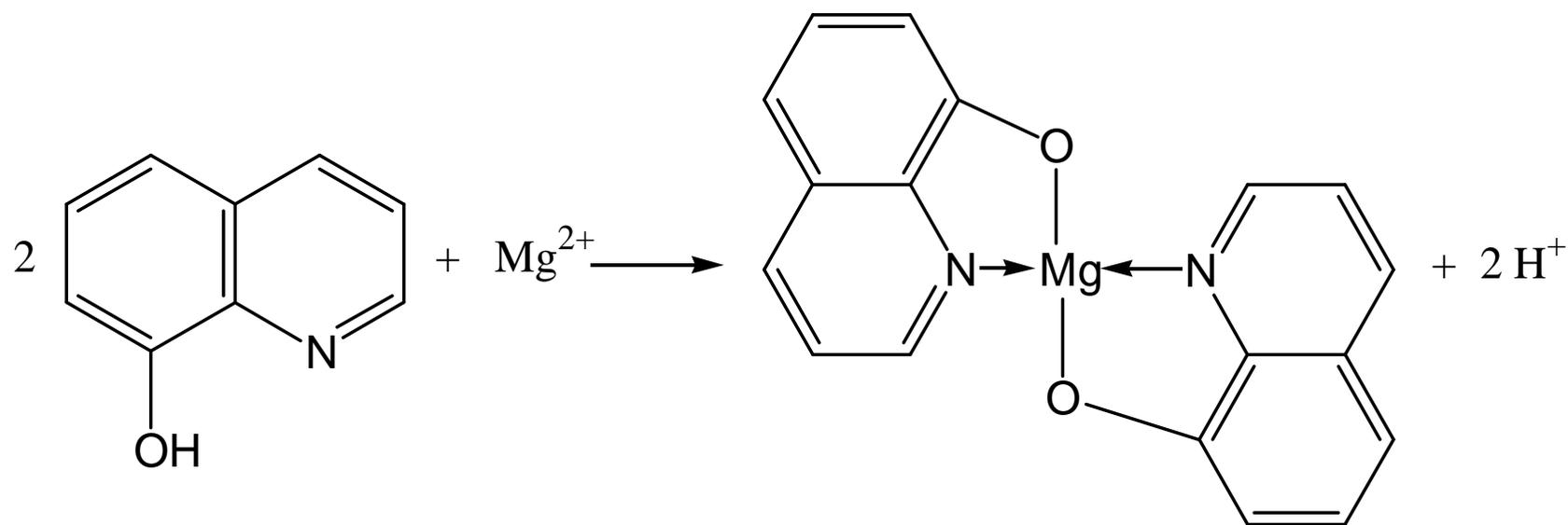
组成恒定，烘干称重

# 有机沉淀剂的分类

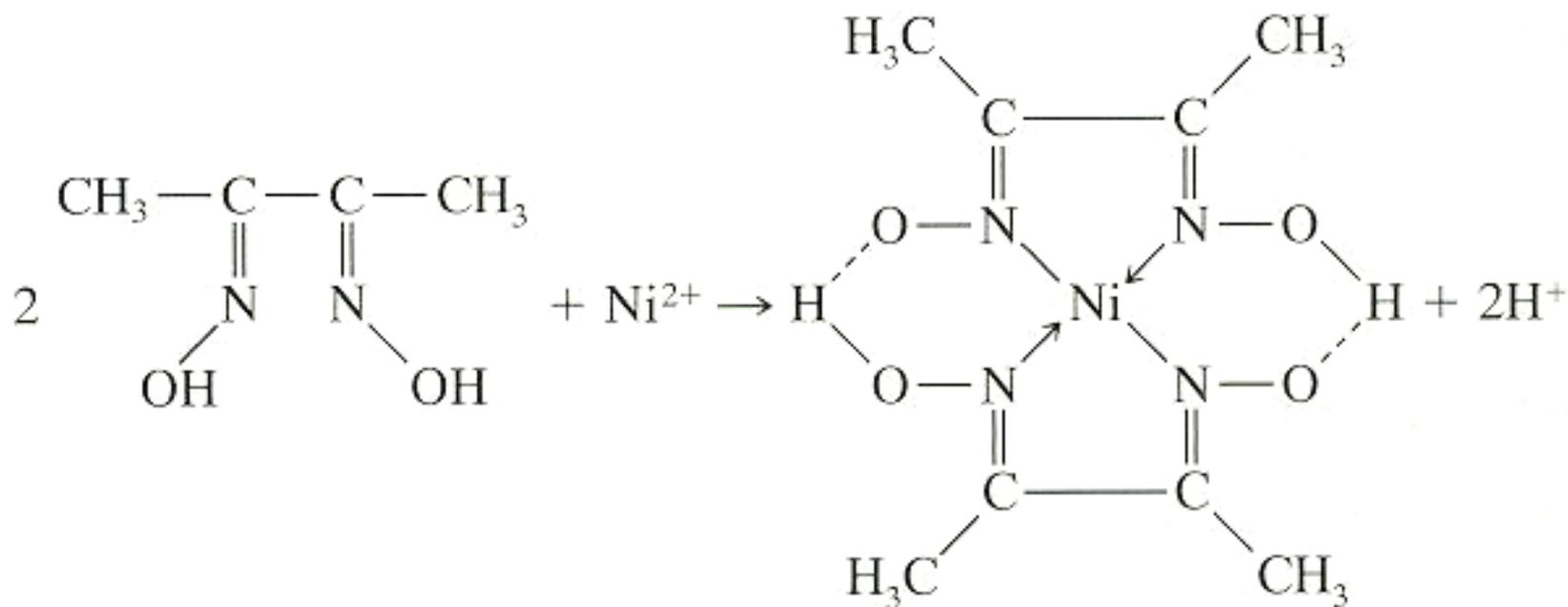
## 离子对沉淀



## 螯合物沉淀



# 丁二酮肟



## 第六节 沉淀重量法的应用

- 一、无机物的测定
- 二、有机物的测定
- 三、重量分析结果的计算

换算因数  $F$

$$m_B = Fm'$$

被测组分  
的质量

称量形式  
的质量