

Chapter 7 重量分析法和沉淀滴定法

7.1 重量分析概述

7.2 重量分析对沉淀的要求

7.3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素

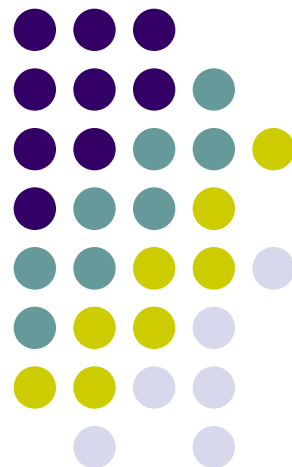
7.4 影响沉淀纯度的因素

7.5 沉淀的形成与沉淀的条件

7.6 重量分析的计算和应用示例

7.7 沉淀滴定法的概述

7.8 银量法滴定终点的确定





7.1 重量分析概述

重量分析法：

通过称量被测组分的质量来确定被测组分百分含量的分析方法。

用适当的方法先将试样中的待测组分与其他组分分离，然后用称量的方法测定该组分的含量。

分类：

沉淀法---利用沉淀反应，使待测组分生成难溶化合物沉淀下来

挥发法---利用物质的挥发性，用加热和蒸馏的方法使被测组分转化为挥发性物质逸出



特点:

准确度高, 费时, 繁琐, 不适合微量组分

概念:

沉淀重量法:

利用沉淀反应将待测组分以难溶化合物形式沉淀下来, 经过滤、洗涤、烘干、灼烧后, 转化成具有确定组成的称量形式, 称量并计算被测组分含量的分析方法。

沉淀形式:

沉淀的化学组成

称量形式:

沉淀经烘干或灼烧后, 供最后称量的化学组成





7.2 重量分析对沉淀的要求

对沉淀式的要求

- (1) 溶解度小
- (2) 易过滤和洗涤
- (3) 纯净，不含杂质
- (4) 易转化成称量形式

对称量形式的要求：

- (1) 有确定的化学组成
- (2) 性质稳定
- (3) 有较大的摩尔质量

沉淀剂的选择

具有较好的选择性、易挥发灼烧除去、摩尔质量大



7.3 沉淀完全的程度与影响溶解度的因素

沉淀平衡 溶度积

难溶化合物MA在饱和溶液中的平衡



在一定温度下MA的活度积 K_{ap} 是常数:

$$(a_{M^+}) \times (a_{A^-}) = K_{ap}$$

$$a_{M^+} = (\gamma_{M^+})[M^+]$$

$$a_{A^-} = (\gamma_{A^-})[A^-]$$

$$[M^+][A^-](\gamma_{M^+})(\gamma_{A^-}) = K_{ap}$$



溶度积：

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

溶度积 K_{sp} 只在一定条件下是一个常数，它除了受温度影响，还与溶液的离子强度有关（活度系数 γ ）



$$K_{sp} = K_{ap} = [M^+] \times [A^-] = S_0 \times S_0$$



影响沉淀溶解度的因素

同离子效应

当沉淀反应达到平衡后，向溶液中加入含有某一构晶离子的试剂使沉淀溶解度减小的现象。

在重量分析中，利用同离子效应可以大大降低沉淀的溶解度，保证沉淀趋于完全。

例7.1:

以 BaSO_4 重量法测定 SO_4^{2-} 时，如果加入相同物质的量的沉淀剂 Ba^{2+} ；则 BaSO_4 的溶解度为：

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8.7 \times 10^{-11}} = 9.3 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$



在200mL溶液中BaSO₄的溶解损失为:

$$9.3 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 200 \text{ mL} \times 233.4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.4 \text{mg}$$

★注意:

对重量分析来说, 沉淀溶解的损失量不超过0.2mg

加入过量的BaCl₂

沉淀达平衡时过量的[Ba²⁺]=0.01mol·L⁻¹

则BaSO₄的溶解度为:

$$8.7 \times 10^{-11} / 0.01 = 8.7 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在200mL溶液中BaSO₄的溶解损失为:

$$8.7 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 200 \text{ mL} \times 233.4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0004 \text{mg}$$

★注意:

沉淀剂并非加得越多越好。

如果不易挥发, 过量20%~50%; 若易挥发, 则可以过量100%。



盐效应

在难溶电解质的饱和溶液中，加入其他强电解质。会使溶解度比同温度时在纯水中的溶解度增大，此效应为盐效应。

例如：在 KNO_3 强电解质存在的情况下， AgCl , BaSO_4 的溶解度比在纯水中大，而且溶解度随电解质的浓度增大而增大。当溶液中 KNO_3 浓度由0增到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， AgCl 的溶解度由 $1.28\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $1.43\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

注：

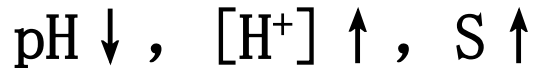
沉淀溶解度很小时，常忽略盐效应；沉淀溶解度很大，且溶液离子强度很高时，要考虑盐效应的影响。



酸效应

溶液的酸度对沉淀的影响

酸度对强酸型沉淀物的溶解度影响不大，但对弱酸型或多元酸型沉淀物的溶解度影响较大



因为酸度变化，构晶离子会与溶液中的 H^+ 或 OH^- 反应，降低了构晶离子的浓度，使沉淀溶解平衡移向溶解，从而使沉淀溶解度增大。

例7.2:



试比较 $\text{pH} = 2.0$ 和 $\text{pH} = 4.0$ 的条件下 CaC_2O_4 的沉淀溶解度。

$$\text{已知 } K_{SP(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 4 \times 10^{-9}, \quad K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}, \quad K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$$

$$\because \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{1}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

$$\Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = S'$$



$$\because K'_{SP} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]}{\delta_{C_2O_4^{2-}}} = \frac{K_{SP}}{\delta_{C_2O_4^{2-}}} = K_{SP} \cdot \alpha_{C_2O_4^{2-}} = S'^2$$

$$\Rightarrow S' = \sqrt{\frac{K_{SP}}{\delta_{C_2O_4^{2-}}}} = \sqrt{K_{SP} \cdot \alpha_{C_2O_4^{2-}}}$$

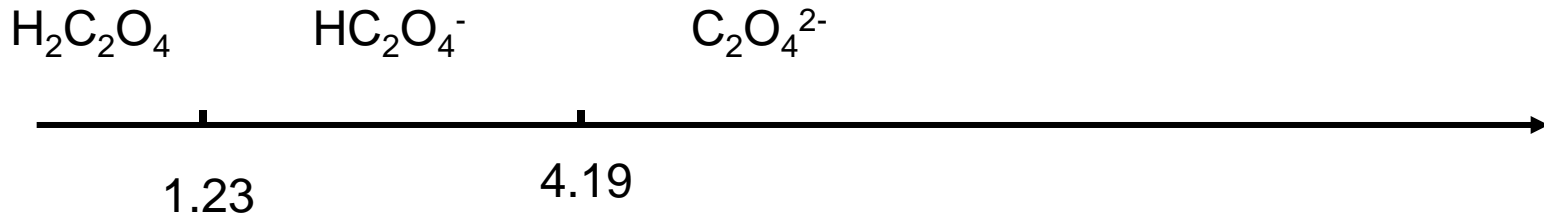
$$pH = 2.0 \Rightarrow \delta_2 = 0.0054, \quad S' = 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = 4.0 \Rightarrow \delta_2 = 0.39, \quad S' = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



另解:

$$\text{p}K_{a1}=1.23, \quad \text{p}K_{a2}=4.19$$



$$\begin{aligned} K'_{sp} &= [\text{Ca}^{2+'}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-'}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \\ &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \\ &= K_{sp} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \end{aligned}$$

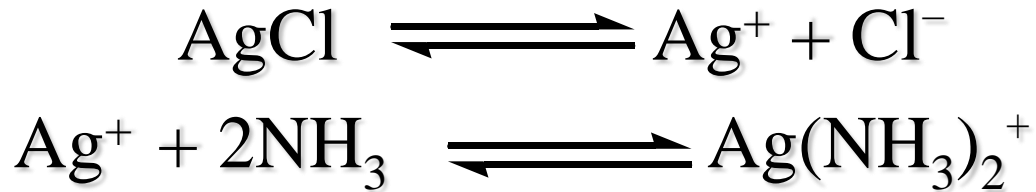
已知 $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 1$, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-(\text{H}^+)}} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2$

所以酸浓度越高，副反应越大，条件溶度积越大，沉淀的溶解度增大。



配位效应

溶液中存在配位剂，能与生成沉淀的离子生成配合物，使沉淀溶解度增大的现象。



在进行沉淀反应时，对无配位反应的强酸盐沉淀，应主要考虑同离子效应和盐效应；对弱酸盐或难溶盐，多数情况应主要考虑酸效应；在有配位反应，尤其在能形成较稳定的配合物，而沉淀的溶解度又不太小时，则主要考虑配位效应。



例7.3: 计算 AgI 在 0.01mol/L 的 NH_3 中的溶解度

解:

已知 $K_{SP}(\text{AgI}) = 9.0 \times 10^{-7}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg K_1 = 3.2, \lg K_2 = 3.8$

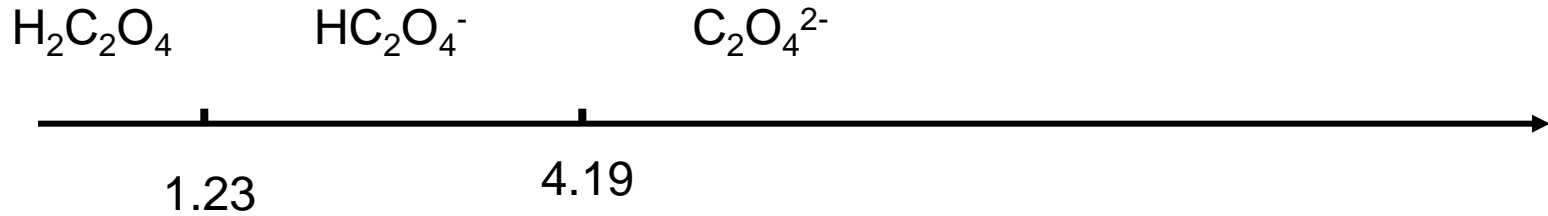
$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^{+'}] = S'$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{Ag}^{+'}]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 = 1.0 \times 10^3$$

$$S' = \sqrt{K_{SP} \cdot \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = \sqrt{9.0 \times 10^{-17} \times 1.0 \times 10^3} = 3.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$



例7.4: 在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 存在下, 不同 pH 条件下 CaC_2O_4 的溶解度变化。 $\text{pK}_{a1}=1.23$, $\text{pK}_{a2}=4.19$, $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$



$$K'_{sp} = [\text{Ca}^{2+'}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-'}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{sp} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

已知 $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-(\text{H})}} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2$, 在高酸度, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-(\text{H})}}$ 起决定作用。

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+(\text{Y})}} = 1 + \beta_{\text{CaY}}[\text{Y}], \quad \text{而} [\text{Y}] = \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$$

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+(\text{OH})}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2$$

$\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \alpha_{\text{Ca}^{2+(\text{Y})}} + \alpha_{\text{Ca}^{2+(\text{OH})}} - 1$, 在低酸度, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ 起主要作用。

其它因素



A. 温度:

$T \uparrow$, $S \uparrow$, 溶解损失 \uparrow (合理控制)

B. 溶剂极性:

溶剂极性 \downarrow , $S \downarrow$, 溶解损失 \downarrow (加入有机溶剂)

C. 沉淀颗粒度大小:

同种沉淀, 颗粒 \uparrow , $S \downarrow$, 溶解损失 \downarrow (粗大晶体)

D. 胶体形成:

“胶溶”使 $S \uparrow$, 溶解损失 \uparrow (加入大量电解质可破坏之)

E. 水解作用:

某些沉淀易发生水解反应, 对沉淀造成影响



7.4 影响沉淀纯度的因素

共沉淀

当一种难溶物质从溶液中沉淀析出时，溶液中的某些可溶性杂质会被沉淀带下来而混杂于沉淀中。

表面吸附； 混晶； 吸留和包藏

后沉淀（继沉淀）

表面吸附



吸附共沉淀：沉淀表面吸附引起杂质共沉淀

原因：沉淀表面离子电荷的作用力未完全平衡，容易吸引溶液中的带相反电荷的离子

吸附规则：

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

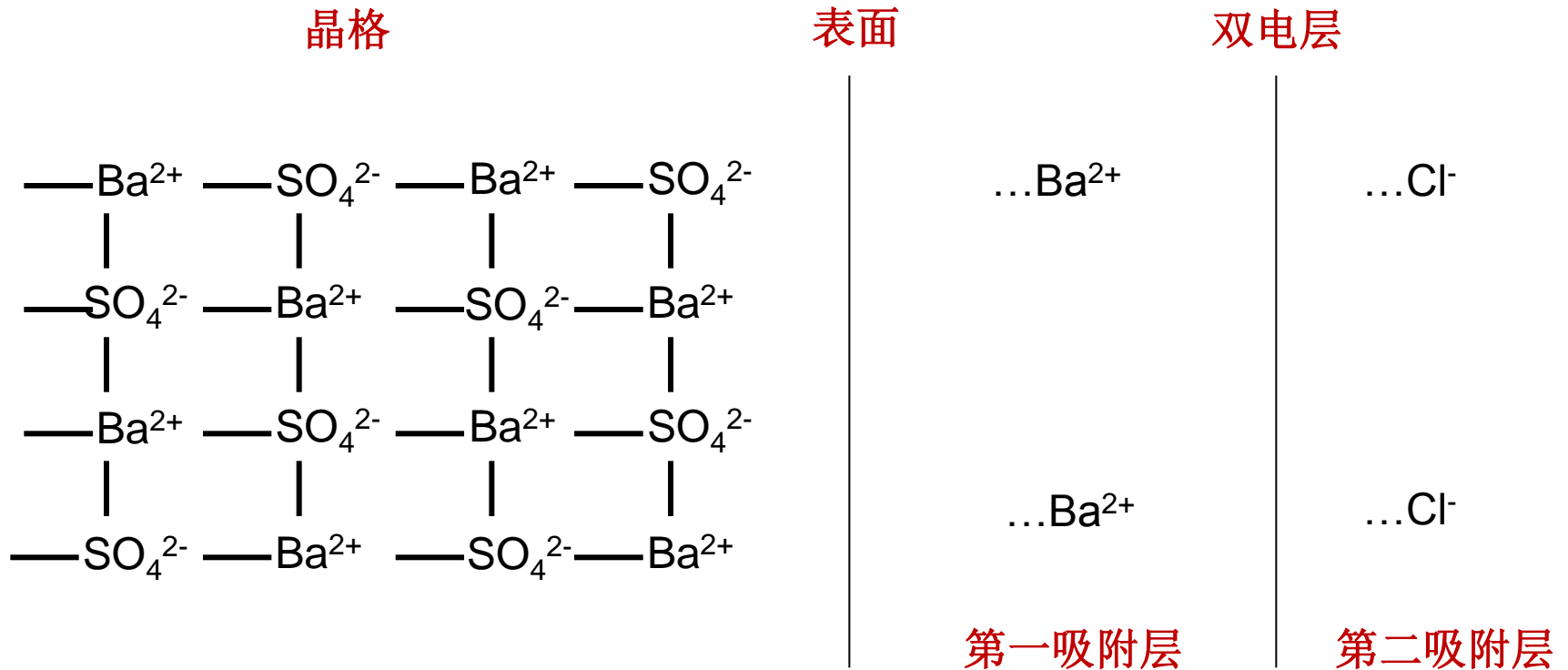
★浓度较高的离子被优先吸附

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



例题：加过量的 BaCl_2 到 H_2SO_4 溶液中。



若体系存在 NO_3^- ，则由于 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度比 BaCl_2 小，则第二层优先吸附 NO_3^- 。



吸附杂质的量与下列因素有关：

沉淀的总表面积——表面积越大，吸附的杂质越多

杂质离子的浓度——浓度越大，吸附现象越严重

温度——吸附是放热过程

减少吸附的方法：

制备大颗粒沉淀或晶形沉淀

适当提高溶液温度

洗涤沉淀，减小表面吸附



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7.5: BaSO_4 与 PbSO_4 ， AgCl 与 AgBr *同型混晶*
 BaSO_4 中混入 KMnO_4 （粉红色） *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。



吸留或包藏：

吸留： 被吸附的杂质机械地嵌入沉淀中。

包藏： 母液机械地包藏在沉淀中。

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为吸留或包藏。

减少或消除方法

改变沉淀条件，重结晶或陈化。



后沉淀（继沉淀）

溶液中被测组分析出沉淀之后在与母液放置过程中，溶液中其他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：继沉淀经加热、放置后会更加严重

消除方法——缩短沉淀与母液的共置时间



获得纯净沉淀的措施

1) 选择适当分析步骤

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

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



7.5 沉淀的形成与沉淀的条件

沉淀的类型

晶形沉淀：

颗粒直径 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ ，排列整齐，结构紧密，比表面积小，吸附杂质易于过滤、洗涤

$\text{BaSO}_4\downarrow$ （细晶形沉淀）； $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$ （粗晶形沉淀）

无定形沉淀：

颗粒直径 $< 0.02\mu\text{m}$ 结构疏松比表面积大，吸附杂质多易过滤、洗涤。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow$

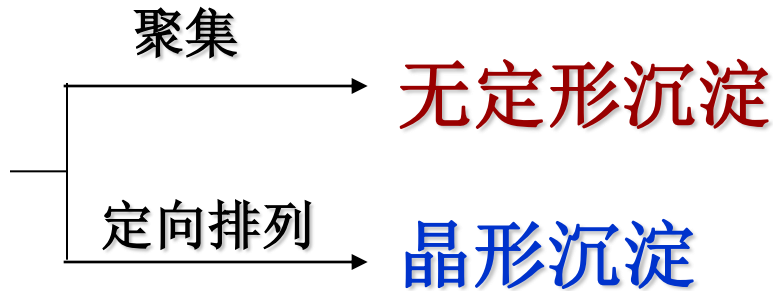
凝乳状沉淀：

颗粒直径介于两种沉淀之间。

$\text{AgCl}\downarrow$



沉淀的形成





晶核的形成

均相成核（自发成核）：

过饱和溶液中，构晶离子通过相互静电作用缔合而成晶核

异相成核：

非过饱和溶液中，构晶离子借助溶液中固体微粒形成晶核

晶核的生长

影响沉淀颗粒大小和形态的因素：

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



聚集速度与溶液的相对过饱和度成正比

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

v ----形成沉淀的初始速度（聚集速度）

Q ----加入沉淀剂瞬间生成沉淀物的速度

S ----沉淀的溶解度

$(Q-S)$ ----沉淀物质的过饱和度

$(Q-S)/S$ ----相对过饱和度

K ----比例常数

沉淀颗粒大小和形态决定于聚集速度和定向速度比率大小

聚集速度 $<$ 定向排列速度 \rightarrow 晶形沉淀

聚集速度 $>$ 定向排列速度 \rightarrow 无定形沉

聚集速度--沉淀条件； 定向速度--物质的本性



沉淀条件的选择

(晶形沉淀)

稀溶液----降低过饱和度，减少均相成核

热溶液----增大溶解度，减少杂质吸附

充分搅拌下慢慢滴加沉淀剂---防止局部过饱和

加热陈化----生成大颗粒纯净晶体

陈化：

沉淀完成后，将沉淀与母液放置一段时间，这一过程称为陈化（加热和搅拌可以缩短陈化时间）



7.6 重量分析的计算和应用示例

重量分析结果的计算

1. 基本公式

$$m_{\text{被测组分}} = m_{\text{称量形式的质量}} \times \frac{aM_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{bM_{\text{称量形式的摩尔质量}}}$$

$$W_{\text{被测组分}} \% = \frac{m_{\text{称量形式的质量}} \times F}{m_{\text{试样的质量}}} \times 100\%$$



2. 换算因数

$$F = \frac{a \times M_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{b \times M_{\text{称量形式的摩尔质量}}}$$

a , b 是使分子和分母中所含预测元素原子个数相等而考虑的系数



例7.6:

待测组分	沉淀形式	称量形式	F
Cl^-	AgCl	AgCl	$M_{\text{Cl}^-} / M_{\text{AgCl}}$
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / 3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
FeS_2 中的 Fe	BaSO_4	BaSO_4	$M_{\text{Fe}} / 2M_{\text{BaSO}_4}$
Na_2SO_4	BaSO_4	BaSO_4	$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / M_{\text{BaSO}_4}$
As_2O_3	Ag_3AsO_4	AgCl	$M_{\text{As}_2\text{O}_3} / 6M_{\text{AgCl}}$



例7.7:

在镁的测定中, 先将 Mg^{2+} 沉淀为 MgNH_4PO_4 , 再灼烧成 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 称量。若 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 质量为0.3515g, 则镁的质量为多少?

解:

$$m_{\text{被测组分}} = m_{\text{称量形式的质量}} \times \frac{aM_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{bM_{\text{称量形式的摩尔质量}}}$$

$$m_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0.3515 \times \frac{2 \times 24.32}{222.6} = 0.07681 \text{g}$$



例7.8:

测定磁铁矿（不纯的 Fe_3O_4 ）中 Fe_3O_4 含量时，将 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，然后灼烧为 Fe_2O_3 ，称得 Fe_2O_3 为0.1501g，求 Fe_3O_4 的含量。

解:

$$m_{\text{被测组分}} = m_{\text{称量形式的质量}} \times \frac{aM_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{bM_{\text{称量形式的摩尔质量}}}$$

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0.1501 \times \frac{2 \times 231.6}{3 \times 159.7} = 0.1451 \text{g}$$



例7.9:

分析某铬矿（不纯的 Cr_2O_3 ）中的 Cr_2O_3 含量时，把Cr转变为 BaCrO_4 沉淀。设称取0.5000g试样，然后得 BaCrO_4 质量为0.2530g。求此矿中 Cr_2O_3 的质量分数。

解:

$$w_{\text{被测组分}} \% = \frac{m_{\text{称量形式的质量}} \times F}{m_{\text{试样的质量}}} \times 100\%$$

$$F = \frac{a \times M_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{b \times M_{\text{称量形式的摩尔质量}}}$$

$$F = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2 \times M_{\text{BaCrO}_4}}$$

$$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{0.2530}{0.5000} \times \frac{152.0}{2 \times 253.3} \times 100\% = 15.18\%$$

例7.10: 在测定 Ba^{2+} 时, 如果 $BaSO_4$ 中有少量 $BaCl_2$ 共沉淀, 测定结果将偏高还是偏低? 如果有 Na_2SO_4 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $BaCrO_4$ 共沉淀, 它们对测定结果有何影响?

$$m_{Ba} = m_{\text{称量形式的质量}} \times \frac{M_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{M_{\text{称量形式的摩尔质量}}} = m_{BaSO_4} \times \frac{M_{Ba}}{M_{BaSO_4}}$$

影响因素	称量形式的质量	称量形式的摩尔质量	换算因子	结果
$BaCl_2$	不变	M_{BaSO_4} (实际) $> M_{BaCl_2}$ (理论)	变小	偏小
Na_2SO_4	杂质, 变大	不变	不变	偏大
$Fe_2(SO_4)_3$	杂质, 变大	不变	不变	偏大
$BaCrO_4$	不变	M_{BaSO_4} (实际) $< M_{BaCrO_4}$ (理论)	变大	偏大

例7.11: 如果测定 SO_4^{2-} 时, $BaSO_4$ 中含有少量 $BaCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $BaCrO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$, 对测定结果又分别有何影响?

$$m_{SO_4^{2-}} = m_{\text{称量形式的质量}} \times \frac{M_{\text{被测组分的摩尔质量}}}{M_{\text{称量形式的摩尔质量}}} = m_{BaSO_4} \times \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}}$$

影响因素	称量形式的质量	称量形式的摩尔质量	换算因子	结果
$BaCl_2$	杂质, 变大	不变	不变	偏大
Na_2SO_4	不变	M_{BaSO_4} (实际) $> M_{Na_2SO_4}$ (理论)	变小	偏小
$Fe_2(SO_4)_3$	不变	M_{BaSO_4} (实际) $> (1/3)M_{Fe_2(SO_4)_3}$ (理论)	变小	偏小
$BaCrO_4$	杂质, 变大	不变	不变	偏大



应用示例

硫酸根的测定

硫酸钡重量法—用 BaCl_2 将 SO_4^{2-} 沉淀成 BaSO_4 再灼烧、称量（烘干、称量）

硅酸盐中二氧化硅的测定

硅酸盐用碱性溶剂熔融，再加酸处理，脱水或用长碳链季铵盐加十六烷基三甲基溴化铵作沉淀剂。沉淀经高温灼烧后称量。

磷的测定

磷在酸性条件溶液中与钼酸钠和喹啉作用形成磷钼酸喹啉。沉淀经过滤、烘干出去水分后称量。



7.7 沉淀滴定法概述 (自学)

用于沉淀滴法的沉淀反应必须具备的条件

- (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) 能够用适当的指示剂或其他方法确定滴定的终点

常用的沉淀滴定法

银量法：



测定： Cl^- Br^- I^- CN^- SCN^-