

# pH 对金属难溶物沉淀生成的影响

黑龙江省大庆实验中学 163316 王峰 高晶

## 一、问题的提出

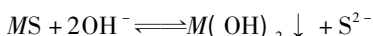
在学到沉淀溶解平衡一节时,对于金属硫化物、金属碳酸盐沉淀的生成,学生总是有这样的疑问: pH 增大会不会使金属离子生成氢氧化物沉淀? 达到什么条件会使金属硫化物转化成氢氧化物沉淀?

向  $M^{2+}$  中通入  $H_2S$ , 溶液中的  $H^+$  浓度较大, 游离的  $S^{2-}$  浓度较低, 所以只能沉淀出  $K_{sp}$  较小的金属硫化物; 向  $M^{2+}$  中通入  $CO_2$  ( $H_2CO_3$ ), 溶液中游离的  $CO_3^{2-}$  浓度虽然较  $S^{2-}$  浓度大, 但金属碳酸盐的  $K_{sp}$  普遍较大, 所以不能使金属离子生成碳酸盐沉淀。

欲使  $S^{2-}$  和  $CO_3^{2-}$  浓度增大, 需要提高溶液的 pH, 此时可能伴随有氢氧化物沉淀生成。那么, pH 对金属难溶物沉淀的生成到底有多大影响呢? 下面以 pH 对  $M^{2+}$  生成硫化物和碳酸盐沉淀的影响为例来说明。

## 二、问题的理论解释

### 1. 金属硫化物能否转化为氢氧化物沉淀



$$K = \frac{c(S^{2-})}{c^2(OH^-)} = \frac{K_{sp}(MS)}{K_{sp}[M(OH)_2]}$$

根据平衡常数的意义:  $K > 10^5$ , 该金属硫化物能完全转化为氢氧化物沉淀;  $K < 10^{-5}$ , 该金属硫化物不能转化为氢氧化物沉淀;  $K$  在二者之间, 可以转化, 但不能完全。

工业上经常用  $Na_2S$  作沉淀剂,  $0.1 \text{ mol/L}$   $Na_2S$  溶液的 pH 约为 13, 以 pH = 13 和 pH = 14 两种条件为例, 计算溶液 pH 增大对金属硫化物的生成有什么影响。

根据  $K = \frac{c(S^{2-})}{c^2(OH^-)} = \frac{K_{sp}(MS)}{K_{sp}[M(OH)_2]}$ , 推导出

$$c(S^{2-}) = \frac{K_{sp}(MS) \cdot c^2(OH^-)}{K_{sp}[M(OH)_2]} = K \cdot c^2(OH^-);$$

根据  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ ,  $K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$ , 推导出

$$c(H_2S) = \frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{K_1};$$

根据  $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ ,  $K_2 = 7.1 \times 10^{-15}$ , 推导出  $c(HS^-) =$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{K_2}.$$

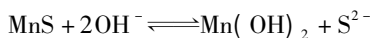
计算出溶液中硫元素的总浓度, 判断金属硫化物转化为氢氧化物沉淀的程度。

以  $K_{sp}$  较大的  $MnS$  和  $K_{sp}$  较小的  $HgS$  为例进行计算(数据见表 1)。

表 1

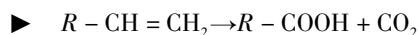
难溶物	MnS	Mn(OH) <sub>2</sub>	HgS	Hg(OH) <sub>2</sub>
$K_{sp}$	$2.0 \times 10^{-15}$	$4.0 \times 10^{-14}$	$4.0 \times 10^{-53}$	$4.2 \times 10^{-22}$

### 反应

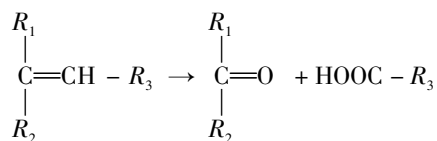


$$K = \frac{K_{sp}(MnS)}{K_{sp}[Mn(OH)_2]} = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{4.0 \times 10^{-14}} = 0.05$$

$K$  值在  $10^{-5}$  和  $10^5$  之间, 说明  $MnS$  可以转化为  $Mn(OH)_2$ 。



(条件:  $KMnO_4/H^+$ )



(条件:  $KMnO_4/H^+$ )

链烃中, 只要含有双键或者三键, 就可以使溴水和酸性高锰酸钾溶液褪色。芳香烃中, 如果侧

链上有含有  $\alpha-C$  (也就是和苯基相连的 C 有 H) 的烃基, 那么可以被酸性高锰酸钾氧化为羧基。醇类或醛类也能使酸性高锰酸钾褪色。

如果侧链上有含有双键和三键的烃基, 那么可以使酸性高锰酸钾溶液和溴水褪色。醇类也是要有双键和三键。注意: 一般的烯醇(双键旁边加个羟基)是不稳定的, 容易变成酮类。

(收稿日期: 2015-12-25)

pH = 13 时, 将  $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{MnS}$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$  带入上述公式中, 计算出  $c(\text{S}^{2-}) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HS}^-) = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。

当溶液 pH 增大至 14 时, 用同样方法可计算出  $c(\text{S}^{2-}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HS}^-) = 0.07 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。计算结果说明, 增大溶液的 pH, 会使  $\text{MnS}$  显著的转化为  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , 也就是说, 通过增大溶液 pH 使  $\text{MnS}$  沉淀生成时, 会伴随有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀的生成。

而反应

$$\text{HgS} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{S}^{2-}$$

$$K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{HgS})}{K_{\text{sp}}[\text{Hg}(\text{OH})_2]} = \frac{4.0 \times 10^{-53}}{4.2 \times 10^{-22}} = 9.5 \times 10^{-32} < 10^{-5}$$

即  $\text{HgS}$  不能转化为  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 。当溶液的 pH 增大到 14 时,  $c(\text{S}^{2-}) = 9.5 \times 10^{-32} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-31} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-38} \text{ mol/L}$ 。硫元素总浓度几乎为 0! 由计算结果可知, 即使增大溶液的 pH, 也不能使  $\text{HgS}$  转化为  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 。

2. 金属碳酸盐能否转化为氢氧化物沉淀

$$\text{MCO}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$$

$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]}$$

$K$  值越大, 该金属碳酸盐越容易转化为氢氧化物沉淀。沉淀剂饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的 pH 在 13 左右, 以  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  为例, 计算 pH 由 13 增大到 14, 金属碳酸盐转化的情况(有关数据见表 2)。

表 2

难溶物	$\text{CdCO}_3$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{FeCO}_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
$K_{\text{sp}}$	$2.5 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-14}$	$3.2 \times 10^{-11}$	$8.0 \times 10^{-16}$

$$\text{CdCO}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$$

$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]} = \frac{2.5 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-14}} = 1$$

$\text{CdCO}_3$  可以部分转化为  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 。溶液中溶出的含碳粒子浓度计算方法和上述硫元素计算式相同。pH = 13 时, 将  $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ ,  $\text{CdCO}_3$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$  带入得:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]}$$

$$= K \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{K_2}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-13} \times 0.01}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{K_2}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-13} \times 1.79 \times 10^{-5}}{4.2 \times 10^{-7}} = 4.29 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

将溶液 pH 增大至 14 时, 用同样方法可计算出  $c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HCO}_3^-) = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。计算结果表明, 增大溶液的 pH, 会使  $\text{CdCO}_3$  显著地转化为  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 。也就是说, 通过增大溶液 pH 使  $\text{CdCO}_3$  沉淀生成时, 会伴随有  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀的生成。

$$\text{FeCO}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$$

$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]} = \frac{3.2 \times 10^{-11}}{8.0 \times 10^{-16}} = 4.0 \times 10^4$$

$K$  接近  $10^5$ ,  $\text{FeCO}_3$  可以大量转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀。

因为平衡常数很大, 根据上述计算方法可知, 即使不增大溶液的 pH, 仅在  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 (pH = 12.38) 中,  $\text{FeCO}_3$  就能完全转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀。

三、结论

1. 若  $K_{\text{sp}}(\text{MS})$  与  $K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]$  相差不大时, 调节 pH 使金属离子生成硫化物沉淀的同时, 可能伴随有金属氢氧化物沉淀, 如增大 pH,  $\text{MnS}$  会部分转化为  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。其他绝大多数  $K_{\text{sp}}(\text{MS})$  都很小, 故一般金属硫化物沉淀生成时不会伴随有金属氢氧化物沉淀。

2. 由于  $K_{\text{sp}}(\text{MCO}_3)$  都大于或者等于  $K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]$  (个别金属碳酸盐或氢氧化物不存在), 即  $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]} \geq 1$ , 故在  $\text{MCO}_3$  沉淀生成时, 增大 pH 会同时生成  $\text{M}(\text{OH})_2$ , 有些几乎完全生成  $\text{M}(\text{OH})_2$ 。

3. 可以利用  $K = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]}$  计算 pH 增大时, 是否会出现氢氧化物沉淀以及转化得到氢氧化物沉淀的量。