

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

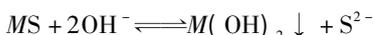
在学到沉淀溶解平衡一节时,对于金属硫化物、金属碳酸盐沉淀的生成,学生总是有这样的疑问: pH 增大会不会使金属离子生成氢氧化物沉淀? 达到什么条件会使金属硫化物转化成氢氧化物沉淀?

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 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 $c(HS^-) =$

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

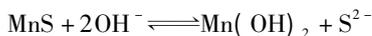
计算出溶液中硫元素的总浓度, 判断金属硫化物转化为氢氧化物沉淀的程度。

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

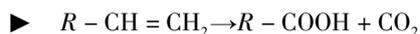
难溶物	MnS	Mn(OH) ₂	HgS	Hg(OH) ₂
K_{sp}	2.0×10^{-15}	4.0×10^{-14}	4.0×10^{-53}	4.2×10^{-22}

反应

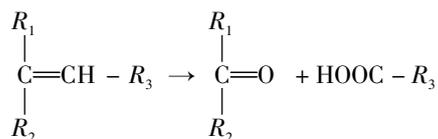


$$K = \frac{K_{sp}(MnS)}{K_{sp}[Mn(OH)_2]} = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{4.0 \times 10^{-14}} = 0.05$$

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 $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ 、 MnS 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 K_{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 MnS 显著的转化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 也就是说, 通过增大溶液 pH 使 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 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 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

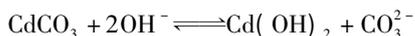


$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]}$$

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 Na_2CO_3 溶液的 pH 在 13 左右, 以 Cd^{2+} 和 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	CdCO_3	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	FeCO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
K_{sp}	2.5×10^{-14}	2.5×10^{-14}	3.2×10^{-11}	8.0×10^{-16}



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

$= 1$, 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 $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, H_2CO_3 的 $K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$, CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 带入得:

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

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

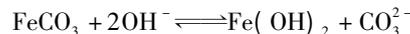
$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{K_2}$$

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

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

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

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 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 CdCO_3 沉淀生成时, 会伴随有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成。



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

$= 4.0 \times 10^4$, K 接近 10^5 , 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 mol/L Na_2CO_3 溶液 (pH = 12.38) 中, 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, 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 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。

(收稿日期: 2015-10-15)