Гравиметрический анализ

Лекция 1

План лекции

- 1. История и принцип метода
- 2. Классификация методов гравиметрического анализа
- 3. Расчет результатов анализа
- 4. Выбор условий анализа
- 5. Механизмы образования осадка
- 6. Загрязнение осадков и борьба с ним

История и принцип метода

- Гравиметрический анализ классический метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в элементарном виде либо в виде соединения определенного состава.
- Весовой анализ (до середины ХХ века)

Теоретический фундамент

• закон сохранения массы веществ (А. Лавуазье, 1789);

закон эквивалентов
 (И. Рихтер, 1792);

• **закон постоянства состава** (Ж. Пруст, 1801).

Йенс Якоб Берцелиус

(1779-1848)

- Основатель гравиметрического метода анализа.
- Определил атомные массы 46 элементов.
- Установил процентный состав более 2000 соединений.



Классификация методов гравиметрического анализа

- метод выделения
- метод отгонки
- метод осаждения
- I. В методе выделения пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде, т.е. в виде осадка простого вещества, который промывают, высушивают и взвешивают.

Пример 1. Анализ горных пород на содержание золота.

$$Au + 2HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO \uparrow + 2H_2O$$

 $2[AuCl_4]^- + 3H_2O_2 = 2Au \downarrow + 3O_2 \uparrow + 8Cl^- + 6H^+$

Пример 2. Определение серебра, меди и некоторых других металлов.

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{f} 2Cu^0 \downarrow + 2O_2 \uparrow + 4HNO_3$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

II. В методе отгонки пробу нагревают или обрабатывают кислотами, при этом определяемый компонент выделяется в виде газообразного вещества.

Разновидности метода отгонки:

1. Прямой метод отгонки основан на измерении массы отгоняемого газообразного соединения по привесу сосуда, содержащего поглотитель — реагент, взаимодействующий с улавливаемым летучим соединением.

• Пример 1.

Определение карбонатов

- 1) $CaCO_3 \rightarrow CO_2 \uparrow + CaO$
- 2) $CO_2\uparrow$ + CaO = $CaCO_3\downarrow$

Абсорбент: натронная известь (смесь NaOH и CaO).

• Пример 2.

Элементный анализ органических соединений (СН-анализ)

- 1) Навеску вещества сжигают в токе кислорода.
- 2) Продукты сгорания поступают в последовательно расположенные поглотительные трубки.
- 3) Массу углерода С и водорода Н в навеске рассчитывают по привесу поглотителей.

2. Косвенный метод отгонки основан на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента.

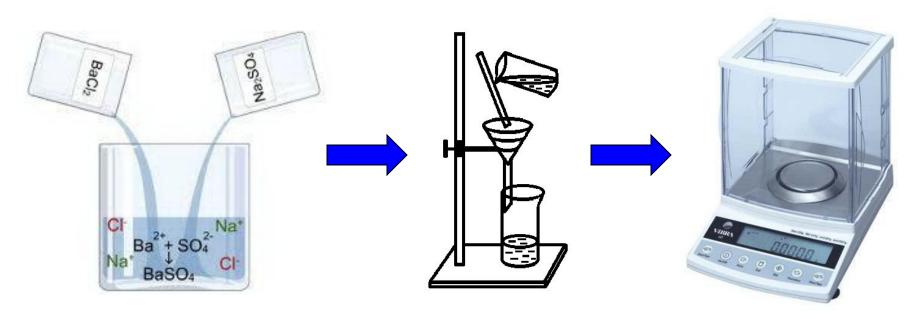
• Пример 1.

Для определения влажности почвы пробу взвешивают до и после нагревания и по разности этих величин, отнесенных к массе пробы, находят процентное содержание влаги в почве.

• Пример 2.

Косвенный метод отгонки используют для определения кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

III. В методе осаждения определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с осадителем, образуя малорастворимый продукт, который отделяют и взвешивают на аналитических весах.



Основные операции гравиметического анализа по методу осаждения

- Взвешивание пробы (взятие навески);
- Растворение навески;
- Добавление осадителя (получение осаждаемой формы определяемого вещества);
- Созревание осадка;
- Фильтрование и промывание осадка;
- Высушивание и прокаливание осадка
- (перевод осаждаемой формы в гравиметрическую форму);
- Взвешивание гравиметрической формы.

Схема 1. Примеры гравиметрического определения по методу осаждения

Определяемый компонент	\longrightarrow	Осаждаемая форма	\xrightarrow{t}	Гравиметри- ческая форма
Fe^{2+} —	$+NH_3$	$Fe(OH)_3$	\xrightarrow{t}	Fe_2O_3
SO_4^{2-} —	$+BaCl_2$ \rightarrow	$BaSO_4$	\xrightarrow{t}	$BaSO_4$
Mg^{2+} $\xrightarrow{+N}$	$NH_4H_2PO_4$	NH_4MgPO	$O_4 \stackrel{t}{\longrightarrow}$	$Mg_2P_2O_7$

Расчет результатов анализа

- Аналитическим сигналом в гравиметрическом анализе является масса гравиметрической формы $m(\Gamma\Phi)$ определяемого вещества, измеренная на аналитических весах.
- Масса определяемого вещества, точно соответствующая 1 грамму гравиметрической формы называется гравиметрическим фактором *F*.

$$F_{X/\Gamma\Phi} = \frac{M(X)}{M(b)} \cdot \frac{a}{b}$$

- **F**_{X/**Г**Ф} гравиметрический фактор определяемого вещества X по гравиметрической форме ГФ;
- *М (ГФ)* молярная масса гравиметрической формы;
- *M (X)* молярная масса определяемого вещества;
- **а** и **b** коэффициенты пропорциональности, обеспечивающие равенство числа атомов элементов в определяемом веществе X и в гравиметрической форме ГФ.

Пример 1.

Определить гравиметрический фактор железа Fe по оксиду железа (III) Fe₂O₃.

Решение:

$$2Fe - Fe_2O_3$$

 $a = 2$; $b = 1$

$$F_{Fe/Fe_2O_3} = \frac{M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot \frac{2}{1} = \frac{55,849 \cdot 2}{159,695} = 0,6995$$

Ответ:

$$F_{Fe/Fe_2O_3} = 0,6995.$$

Пример 2.

Определить гравиметрический фактор смешанного оксида железа $Fe_2O_3 \cdot FeO$ (Fe_3O_4) (II-III) по оксиду железа (III) Fe_2O_3 .

Решение:

$$2Fe_3O_4 - 3Fe_2O_3$$

 $a = 2$; $b = 3$

$$F_{Fe_3O_4/Fe_2O_3} = \frac{M(Fe_3O_4)}{M(Fe_2O_3)} \cdot \frac{2}{3} = \frac{231,543 \cdot 2}{159,695 \cdot 3} = 0,9666$$

Ответ:

$$F_{Fe_3O_4/Fe_2O_3} = 0,9666.$$

- **Точность** вычисления величины *F* гравиметрического фактора и результата анализа должна соответствовать точности взвешивания.
- Расчет всегда ведут с использованием точных значений молярных масс, без округления.
- Примечание:
 - Молярная масса указывается до трех знаков после запятой,
 - Гравиметрический фактор до четырех знаков после запятой.

Масса определяемого компонента вычисляется по формуле:

$$m\Phi X) = m() \cdot _{K\Phi}$$

Результат анализа – массовая доля определяемого компонента X в анализируемой пробе. Массовую долю можно рассчитать по формуле:

$$\omega\%(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\% = \frac{m\Phi}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\%$$

Выбор условий анализа



Схема 1. Основные операции гравиметического анализа по методу осаждения

Необходимые условия выполнения анализа

- Расчет массы навески;
- Выбор осадителя;
- Расчет количества осадителя;
- Расчет величины рН в процессе осаждения;
- Оценка полноты осаждения осадка;
- Оценка потерь осадка;
- Выбор температуры высушивания или прокаливания осадка.

Расчет массы навески

- При получении кристаллического осадка оптимальная масса гравиметрической формы составляет ≈ 0,5 г;
- При получении аморфного осадка масса гравиметрической формы должна составлять ≈ 0,1 г.
- Оптимальную массу навески рассчитывают:

$$m_{\text{навески}} = \frac{M\Phi}{\omega\%(X)} \cdot 100\%$$

Выбор осадителя

- Осадитель должен быть селективным реагировать только с определяемым компонентом.
- Осадитель должен образовывать с определяемым компонентом малорастворимое соединение (осаждаемую форму). Осадок будет выпадать из раствора в том случае, если произведение концентраций ионов в растворе будет превышать ПР при заданной температуре.
- Осадитель должен **легко удаляться**, не загрязняя осадок. *Например*, легко отмываться малым количеством растворителя, разлагаться при прокаливании или быть летучим.

- Расчет количества осадителя необходимого для анализа проводят по уравнению реакции. При этом необходимо знать ориентировочное содержание ω%(X) в пробе и массу исходной навески.
- Для обеспечения полноты осаждения используют эмпирическое правило: Применяют двойной избыток нелетучих осадителей (H₂SO₄) и полуторакратный избыток летучих осадителей (водный раствор NH₃) по сравнению с их стехиометрическим количеством.
- Расчет величины рН Величину рН для осаждения гидроксидов и солей слабых кислот рассчитывают, исходя из табличных значений ПР этих соединений. Необходимо учитывать, что растворимость образующегося в ходе анализа осадка не должна превышать 10-6 моль/л.

Расчет количества осадителя

- Расчет количества осадителя необходимого для анализа проводят по уравнению реакции. Необходимо знать:
 - ориентировочное содержание ω %(X) в пробе,
 - массу исходной навески.
- Эмпирическое правило для обеспечения полноты осаждения: «Применяется двойной избыток нелетучих осадителей (H₂SO₄) и полуторакратный избыток летучих осадителей (водный раствор NH₃) по сравнению с их стехиометрическим количеством».

Расчет величины рН

- Величину рН для осаждения гидроксидов и солей слабых кислот рассчитывают, исходя из табличных значений ПР этих соединений.
- Растворимость образующегося в ходе анализа осадка не должна превышать 10⁻⁶ моль/л.
- Пример 3.
- Вычислить pH, при котором происходит полное осаждение ${\rm Mg(OH)}_2$, $\Pi P_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$

Дано:

Решение:

$$\Pi P_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$$

$$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2OH^{-}$$

Найти:

$$pH = ?$$

$$\Pi P_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 = 6 \cdot 10^{-10}$$

Полное осаждение будет при условии:

$$C_{Mg(OH)_2} < 10^{-6} \, Monb / \pi \Rightarrow C_{Mg^{2+}} < 10^{-6} \, Monb / \pi$$

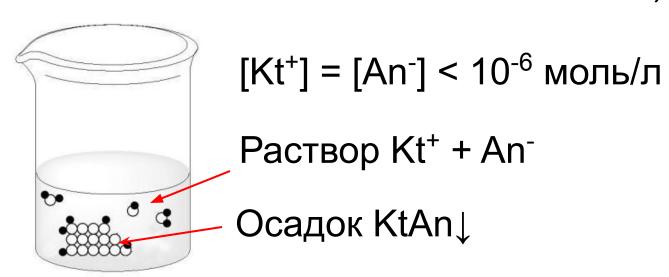
$$[\mathcal{O}bh\bar{b}] \neq \sqrt{\frac{\Pi P_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-2}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(2,45 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 2,45 = 1,61$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,61 = 12,39$$
er: pH = 12,39.

Оценка полноты осаждения осадка

- Допустимая концентрация определяемого вещества в растворе над осадком должна быть меньше, чем 10⁻⁶ моль/л.
- Потери определяемого вещества не должны превышать 0,0002 г (погрешность взвешивания на аналитических весах).



Оценка полноты осаждения осадка

• Если осаждаемая форма — ионный осадок бинарного типа KtAn, а избыточная концентрация осадителя равна 10⁻² моль/л, то осаждаемая форма должна отвечать условию ПР < 10⁻⁸.

$$KtAn \downarrow = Kt^+ + An^ C(KtAn) < 10^{-6} \text{ моль / л}$$
 $C_{ocadumens}(Kt^+ \text{ или } An^-) = 10^{-2} \text{ моль / л}$

 $\Pi P(KtAn) = [Kt^+] \cdot [An^-] = 10^{-6} \cdot 10^{-2} = 10^{-8}.$

Оценка потерь осадка

- Осаждение можно считать полным, а потери не превышающими допустимый уровень, если масса потерянной гравиметрической формы не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах (10⁻⁴ г).
- А) Полноту осаждения (на стадии 3) и полноту удаления примесей из осадка при его промывании (на стадии 5) проверяют с помощью подходящих качественных реакций.
- Б) Промытый на фильтре осадок высушивают и прокаливают вместе с фильтром до тех пор, пока масса не перестанет уменьшаться и остается постоянной.

Оценка потерь осадка

• Потери осадка рассчитывают по формуле:

$$m_{nomeps} S = VM() \cdot$$

- M(ΓΦ) молярная масса гравиметрической формы (г/моль);
- S растворимость осадка (моль/л);
- V объем раствора, из которого проводили осаждение (л).

Выбор температуры прокаливания осадка

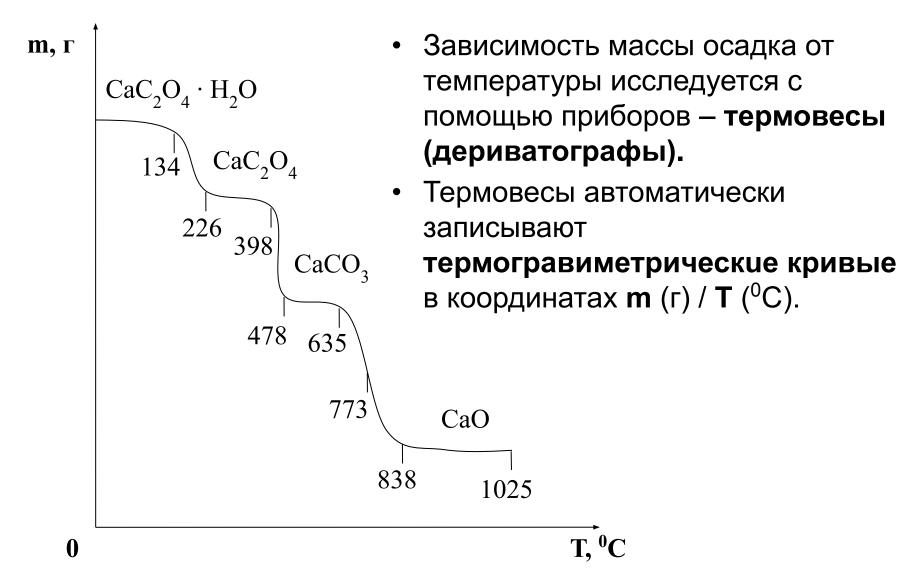


Рис 1. Термогравиметрическая кривая разложения оксалата кальция.

Требования к осаждаемой форме

- Осадок должен быть **малорастворимым**, концентрация вещества в надосадочной жидкости не должна превышать величину 10⁻⁶ моль/л.
- Осадок должен быть **чистым**, не должен содержать никаких примесей.
- Осадок должен **количественно**, без потерь, превращаться в гравиметрическую форму постоянного состава.
- Необходимо быстрое отделение осадка от раствора.

- Осадки легко фильтруются, если они образуются в крупнокристаллической форме.
- **Крупные кристаллы** имеют малую поверхность, слабо адсорбируют примеси из раствора и легко отмываются от них.
- **Мелкокристаллические осадки** частично проходят через поры фильтра и трудно отмываются от примесей.
- **Аморфные осадки** легко адсорбируют примеси, очень медленно фильтруются и трудно отмываются от примесей.

Требования к гравиметрической (весовой) форме

- Постоянный состав, строго соответству-ющий определенной химической формуле.
- Химическая устойчивость по отношению к кислороду воздуха и водяным парам.
- Большая величина молярной массы (малая величина гравиметрического фактора F). В этом случае уменьшается погрешность результата анализа. Для этого в качестве осадителей часто используют органические вещества с большой молярной массой.

Таблица 1. Гравиметрическое определение катионов металлов

Осадитель	Определяемые катионы	Осаждаемая форма	Гравиметричес кая форма
NH ₃ (водный р-р)	Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Sn ⁺⁴	$Me_xO_y \cdot nH_2O$	$Me_{x}O_{y}$
H_2SO_4	Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺	$MeSO_4$	MeSO ₄
HC1	Ag^+	AgCl	AgCl
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ca ²⁺	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	CaO
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺	NH ₄ MePO ₄ · nH ₂ O	$Me_2P_2O_7$
тетрафенилборат натрия $(C_6H_5)_4$ BNa	NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺	$MeB(C_6H_5)_4$	MeB(C ₆ H ₅) ₄
8-оксихинолин (R–H)	Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺	MeR ₂ или MeR ₃	MeR ₂ или MeR ₃

Механизмы образования осадков

- На полноту осаждения влияют:
 - концентрация раствора осадителя;
 - скорость прибавления к анализируемому раствору;
 - температура раствора при осаждении.

«Правила Тананаева»

- 1. Кристаллические осадки следует получать, медленно добавляя горячий разбавленный раствор осадителя к горячему разбавленному раствору пробы. Полученный осадок перед фильтрованием выдерживают несколько часов в маточном растворе.
- 2. Аморфные осадки следует получать из концентрированных горячих растворов, быстро смешивая их, и сразу же фильтровать полученный осадок.

Кристаллические осадки

• Для малорастворимого соединения:

$$MeAn_{(me)} = Me^+ + An^-$$

выполняется правило: $\Pi P_{MeAn} = [Me^+][An^-]$

$$[Me^{+}] = [An^{-}] = S_{MeAn}$$

 S_{MeAn} – молярная растворимость

• Если
$$C_{MeAn}$$
, ут. \mathbf{S}_{MeAn} $C_{MeAn} > \sqrt{\Pi P_{MeAn}}$

то вещество МеАп выпадет в осадок.

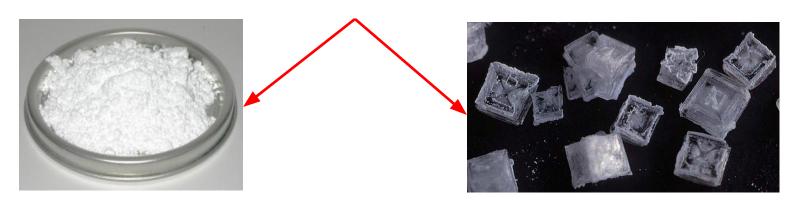
$$Me^+ + An^- \rightarrow MeAn \downarrow$$

• Осадок часто не выпадает из насыщенного раствора, образуется пересыщенный раствор. Концентрация в пересыщенном растворе повышается до тех пор, пока не достигает некоторого предела S* (сверхрастворимость), который обычно в несколько раз выше, чем равновесная молярная растворимость, вычисленная по величине ПР.

$$S^* > S$$

- S* сверхрастворимость, S молярная растворимость в насыщенном растворе.
- Если концентрация превышает величину сверхрастворимости, то из пересыщенного раствора выпадает осадок.

- Образование осадка начинается с формирования **центров кристаллизации** (зародышевых кристаллов), состоящих всего из нескольких ионов.
- Пылинки → **мелкодисперсные** осадки;
- Чистая посуда и реагенты → крупные кристаллы.
- После образования центров кристаллизации, дальнейшее формирование осадка может идти двумя разными способами:
 - через образование все новых и новых центров кристаллизации;
 - путем роста ранее возникших зародышевых кристаллов.

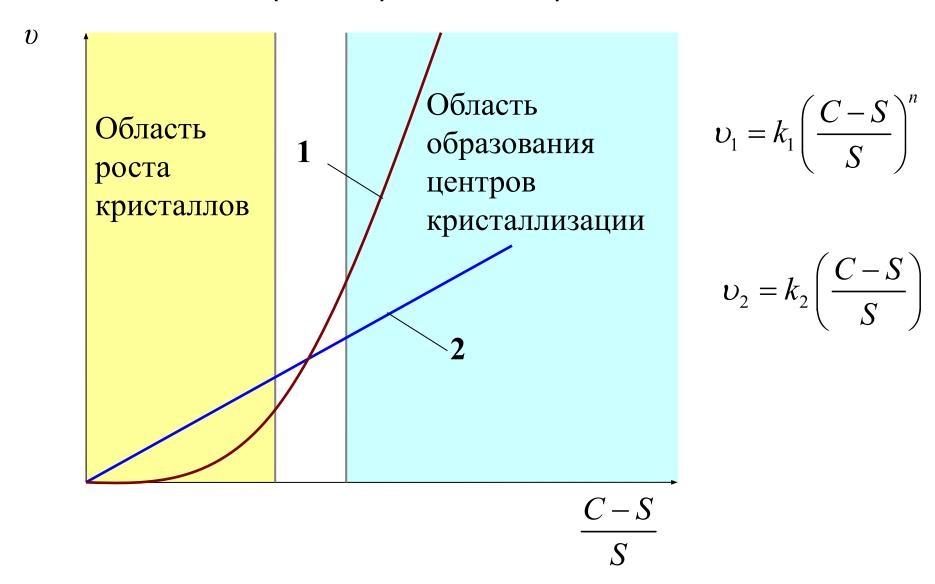


• Скорость образование осадка зависит от относительного пересыщения:

$$\upsilon_1 = k_1 \left(\frac{C - S}{S}\right)^n \qquad \qquad \upsilon_2 = k_2 \left(\frac{C - S}{S}\right)$$

- **U**₂ скорость образование осадка путем роста зародышевых кристаллов;
- k_1 и k_2 константы, причем $k_1 < k_2$;
- C концентрация растворенного вещества в пересыщенном растворе;
- **S** равновесная растворимость;
- *n* показатель степени n ≈ 4;
- $\frac{C-S}{S}$ величина относительного пересыщения.

Рисунок 2. Влияние относительного пересыщения на скорость кристаллообразования.



Для образования крупнокристаллического осадка необходимо уменьшить величину относительного пересыщения, для этого:

- повысить растворимость осадка (S) через:
 - повышение температуры,
 - снижение рН,
 - добавление маскирующих лигандов.
- снизить концентрацию пересыщенного раствора (C) через:
 - разбавление анализируемого раствора и раствора осадителя. При этом осадитель добавляют медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании.

При старении осадка протекают следующие процессы:

- Мелкие кристаллы растворяются, за их счет растут более крупные кристаллы.
- Формируется правильная структура осадка.
- Примеси, захваченные путем соосаждения, частично переходят в маточный раствор.
- Менее устойчивые кристаллические модификации переходят в более устойчивые.



Осадки, с низкими значениями ПР, получить в крупнокристаллической форме очень трудно.

Метод возникающих реактивов

(метод осаждение из гомогенного раствора)

- Реагент-осадитель образуется в растворе в результате химической реакции, медленно протекающей во всем объеме раствора.
- Пример: гидролиз диметилсульфата:
- $(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H^+$
- Постепенно образующиеся в растворе ионы SO_4^{2-} становятся осадителем для ионов Ba^{2+} .
- $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$.
- Формируется более крупнокристаллический осадок BaSO₄, чем при обычном сливании двух растворов.

Аморфные осадки

В аморфном состоянии осаждаются:

- вещества с очень низким значением ПР: гидроксиды, сульфиды тяжелых металлов и др.;
- вещества, у которых сверхрастворимость мало отличается от растворимости S* ≈ S, т. е. уровень сверхрастворимости легко превысить.
- Например,
- $\Pi P (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ $S^* (BaSO_4) = 30 \cdot S$
- $\Pi P (AgCI) = 1.8 \cdot 10^{-10}$ $S^* (AgCI) = 2 \cdot S$
- осадок BaSO₄ обычно получают в кристаллической форме, а осадок AgCl аморфный.

- Образование аморфных осадков происходит через стадию образования коллоидных растворов, в результате их коагуляции.
- **Коллоиды** образуются, если при добавлении осадителя возникает очень много центров кристаллизации. Частицы коллоидной системы, имеют размер 1-100 нм.
- Коагуляция коллоидов усиливается в присутствии электролитов. В этом случае заряд коллоидных частиц уменьшается, происходит их слипание и образование аморфного осадка. Действие электролита тем сильнее, чем выше заряды его ионов и их концентрация.
- Коагуляции способствует нагревание раствора.

Аморфные осадки имеют большую удельную поверхность и сильно загрязняются примесями.

Уменьшению адсорбции примесей способствует:

- повышение температуры;
- уменьшение поверхности осадка более плотные осадки получают при быстром осаждении из концентрированных растворов;
- снижение концентрации примеси в растворе к полученному осадку приливают большой объем горячей воды, при этом происходит десорбция.

Загрязнение осадков и борьба с ним

Причины загрязнения осадков:

- Совместное осаждение
- Последующее осаждение
- Соосаждение:
 - адсорбция,
 - окклюзия,
 - изоморфная сокристаллизация

Совместное осаждение

• Если в исследуемом растворе одновременно находятся определяемый компонент X и постороннее вещество Y, $\Pi P_{XR} \approx \Pi P_{YR}$ $X \\ Y \\ + R = \frac{XR}{YR} \downarrow$

• Когда произведение концентраций ионов X и Y и ионов осадителя R становится выше соответствующих величин ΠP_{XR} и ΠP_{YR} ,

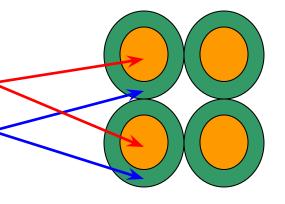
начинается процесс совместного осаждения осадков XR↓ и YR↓.

Последующее осаждение

- Основной компонент XR↓ выпадает в осадок.
- Примесь YR↓ образует устойчивый пересыщенный раствор.
- Осаждение примеси YR
 протекает более медленное и идет на поверхности основного осадка XR
 .
- Например,

•
$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4 \downarrow$$

•
$$Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} = MgC_2O_4 \downarrow <$$



Соосаждение

Соосаждение — это загрязнение осадка примесями, которые в данных условиях сами не образовывали бы осадок, т.к. для них произведение концентраций посторонних ионов Y и ионов осадителя R ниже величины ПР.

Виды соосаждения

- адсорбция,
- окклюзия,
- изоморфная сокристаллизация.

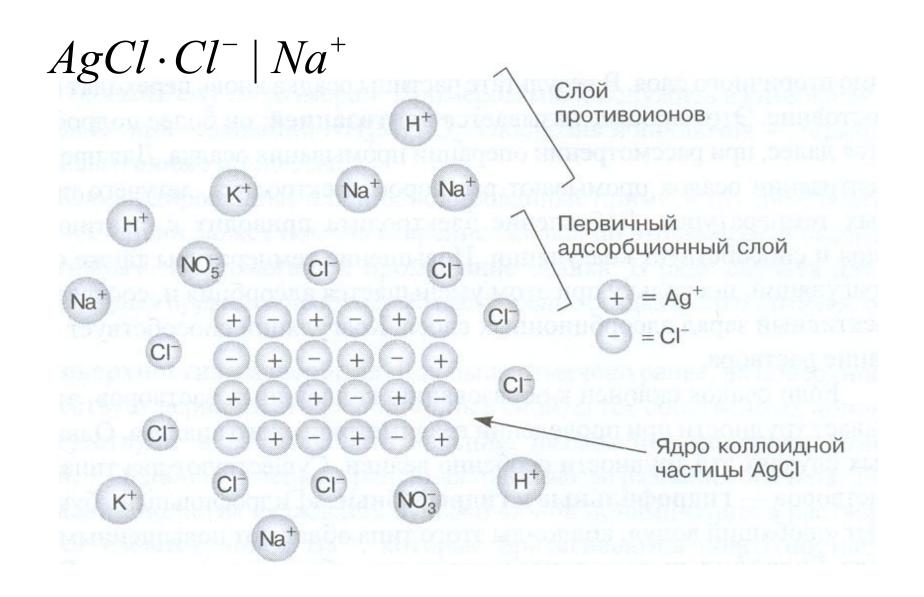
Адсорбция

• **Адсорбция** — это поглощение ионов и молекул поверхностью осадка. Адсорбция характерна для аморфных осадков.

Правила Панета-Фаянса-Гана

• В первую очередь на осадке адсорбируются собственные ионы осадка, которые присутствуют в растворе в избытке. В результате поверхность частиц заряжается и затем из раствора адсорбируются противоионы.

Адсорбция осадка хлорида серебра AgCl



Правила Панета-Фаянса-Гана

- Если в растворе присутствуют разные противоионы, то преимущественно адсорбируются высокозарядные ионы, и те, которые присутствуют в большей концентрации.
- Из ионов равного заряда и равной концентрации преимущественно адсорбируется ион, который образует с ионом кристаллической решетки наименее растворимое соединение или связь с большей степенью ковалентности.
- Сильнее адсорбируются ионы, близкие по размеру к ионам кристаллической решетки.

Промывание осадка

Промывать осадки чистой водой не рекомендуется

- Промывка водой кристаллических осадков приводит к растворению части осадка;
- Кристаллические осадки промывают растворами, содержащими ион-осадитель.
- Промывка водой аморфных осадков приводит к вымыванию электролита-коагулянта и переходу осадка в коллоидный раствор;
- Аморфные осадки промывают растворами электролитов.

Промывание осадка

- При промывании на поверхности осадков происходит обменная адсорбция: ранее адсорбированные ионы замещаются ионами из состава промывной жидкости. На практике для промывания осадков часто используют соли аммония или летучие кислоты (уксусную, соляную).
- Метод декантации: осадок перемешивают с промывной жидкостью и дают отстояться; затем сливают прозрачный раствор через фильтр, а осадок остается в стакане. Операцию повторяют несколько раз.

Окклюзия

Окклюзия — загрязнение осадка примесями в процессе роста и объединения кристаллов.

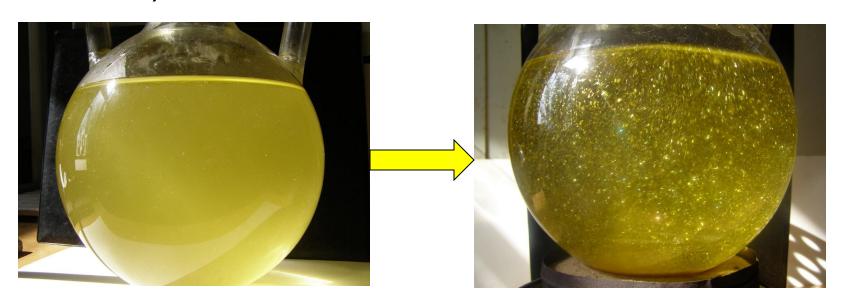
Причины окклюзии

- адсорбция ионов на поверхности растущего кристалла;
- механический захват маточного раствора в полости и трещины осадка (инклюзия).

Окклюдированные осадком примеси при промывании не удаляются!

Уменьшению загрязнения способствует:

- старение осадка при этом значительная часть примесей, адсорбированных и инклюдированных мелкими кристаллами, переходит в маточный раствор.
- переосаждение осадка осадок растворяют в подходящем растворителе (*например*, кислоте), а затем вновь осаждают.



Изоморфная сокристаллизация

Изоморфная сокристаллизация — образование смешанных кристаллов (твердых растворов) за счет замещения ионов кристаллической решетки.

Изоморфная сокристаллизация наблюдается:

- при одинаковых зарядах и близких радиусах иона осадка и иона-примеси;
- при одинаковой симметрии кристаллических решеток.

Например, образование смешанных кристаллов:

PbSO₄ и BaSO₄;

SrSO₄ и RaSO₄;

MgKPO₄ и MgNH₄PO₄;

• ZnNH₄PO₄ и MnNH₄PO₄.

Приемы получения чистых осадков

- При адсорбции (аморфные осадки) промывают осадок и вытесняют нежелательные примеси.
- При **окклюзии** (кристаллические осадки) проводят повторное осаждение или выдерживают полученный осадок в маточном растворе (для перекристаллизации).
- При изоморфной сокристаллизации примесь распределена по всему объему осадка, поэтому промывание и переосаждение неэффективны. Это самый опасный вид соосаждения.

Таблица 2. Условия получения осадков в гравиметрии

Фактор	Кристаллические осадки	Аморфные осадки	
Концентрация раствора	Горячие разбавленные растворы определяемого компонента и осадителя	Горячие кондентрированные растворы определяемого компонента и осадителя	
Скорость добавления осадителя	Медленно, по каплям	Быстро	
Перемешивание	Непрерывное	Непрерывное	
Температура	70-80°C	70-80°C	
Добавляют вещества	Повышающие растворимость	Электролиты - коагулянты	
Фильтрование	После старения осадка	Сразу после осаждения	
Состав промывной жидкости	Летучий разбавленный электролит, содержащий ион-осадитель	Летучий разбавленный электролит-коагулянт	