

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 XX 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

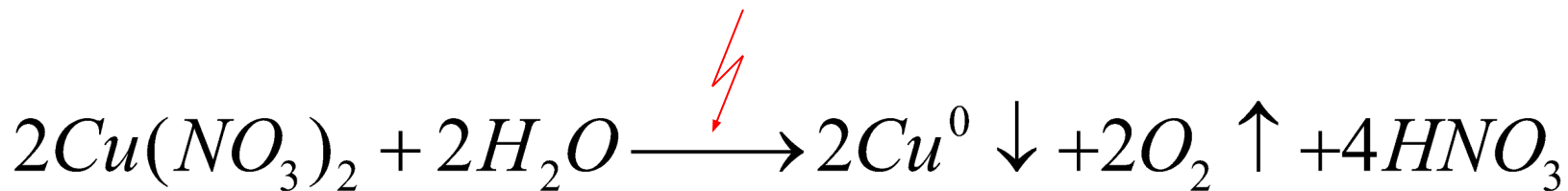
- метод выделения
- метод отгонки
- метод осаждения

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.



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



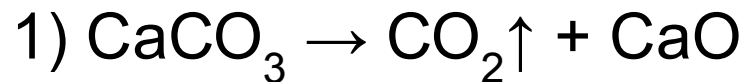
II. В методе отгонки пробу нагревают или обрабатывают кислотами, при этом определяемый компонент выделяется в виде газообразного вещества.

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



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.

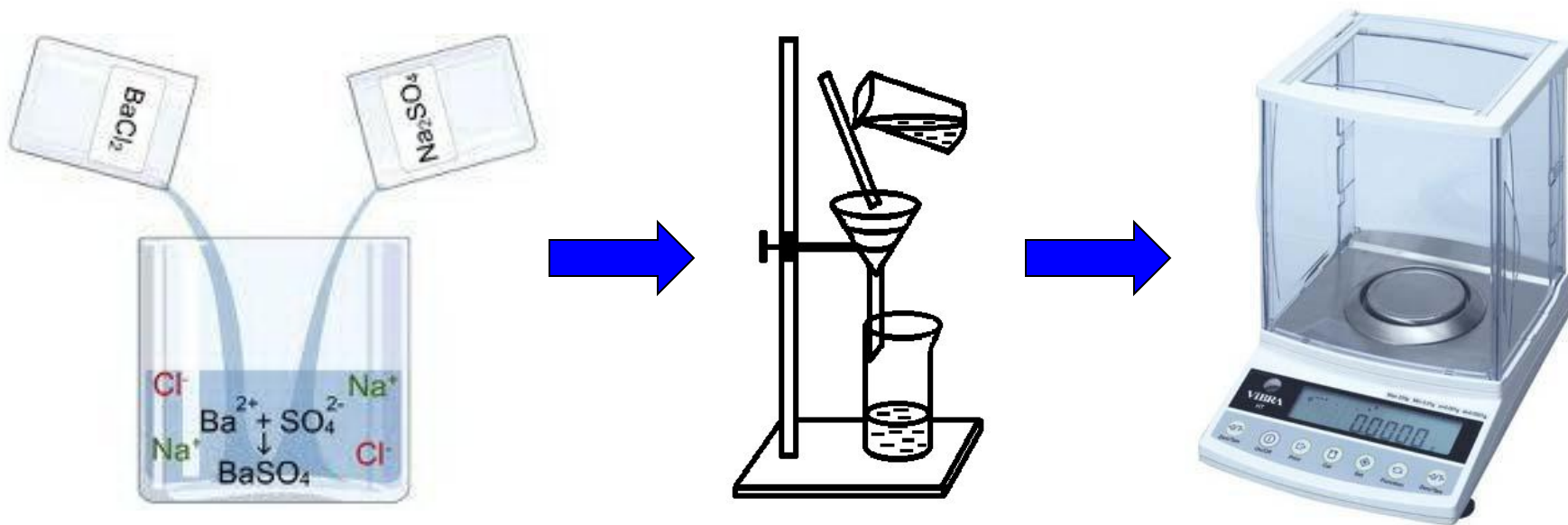
- **Пример 1.**

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	$\xrightarrow{+X}$	Осаждаемая форма	\xrightarrow{t}	Гравиметрическая форма
Fe^{2+}	$\xrightarrow{+NH_3}$	$Fe(OH)_3$	\xrightarrow{t}	Fe_2O_3
SO_4^{2-}	$\xrightarrow{+BaCl_2}$	$BaSO_4$	\xrightarrow{t}	$BaSO_4$
Mg^{2+}	$\xrightarrow{+NH_4H_2PO_4}$	NH_4MgPO_4	\xrightarrow{t}	$Mg_2P_2O_7$

Расчет результатов анализа

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

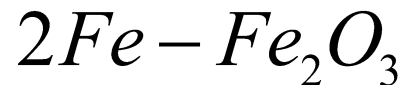
$$F_{X/\Gamma\Phi} = \frac{M(X)}{M(\Gamma\Phi)} \cdot \frac{a}{b}$$

- $F_{X/\Gamma\Phi}$ – гравиметрический фактор определяемого вещества X по гравиметрической форме $\Gamma\Phi$;
- $M(\Gamma\Phi)$ – молярная масса гравиметрической формы;
- $M(X)$ – молярная масса определяемого вещества;
- a и b – коэффициенты пропорциональности, обеспечивающие равенство числа атомов элементов в определяемом веществе X и в гравиметрической форме $\Gamma\Phi$.

Пример 1.

Определить гравиметрический фактор железа Fe по оксиду железа (III) Fe_2O_3 .

Решение:



$$a = 2; b = 1$$

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

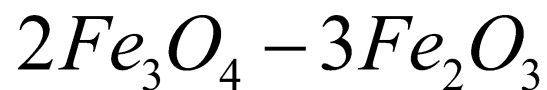
Ответ:

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

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:



$$a = 2; \quad b = 3$$

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

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 **четырёх** знаков после запятой.

Масса определяемого компонента вычисляется по формуле:

$$m(X) = m(\text{навески}) \cdot K_{\Phi}$$

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

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

Выбор условий анализа

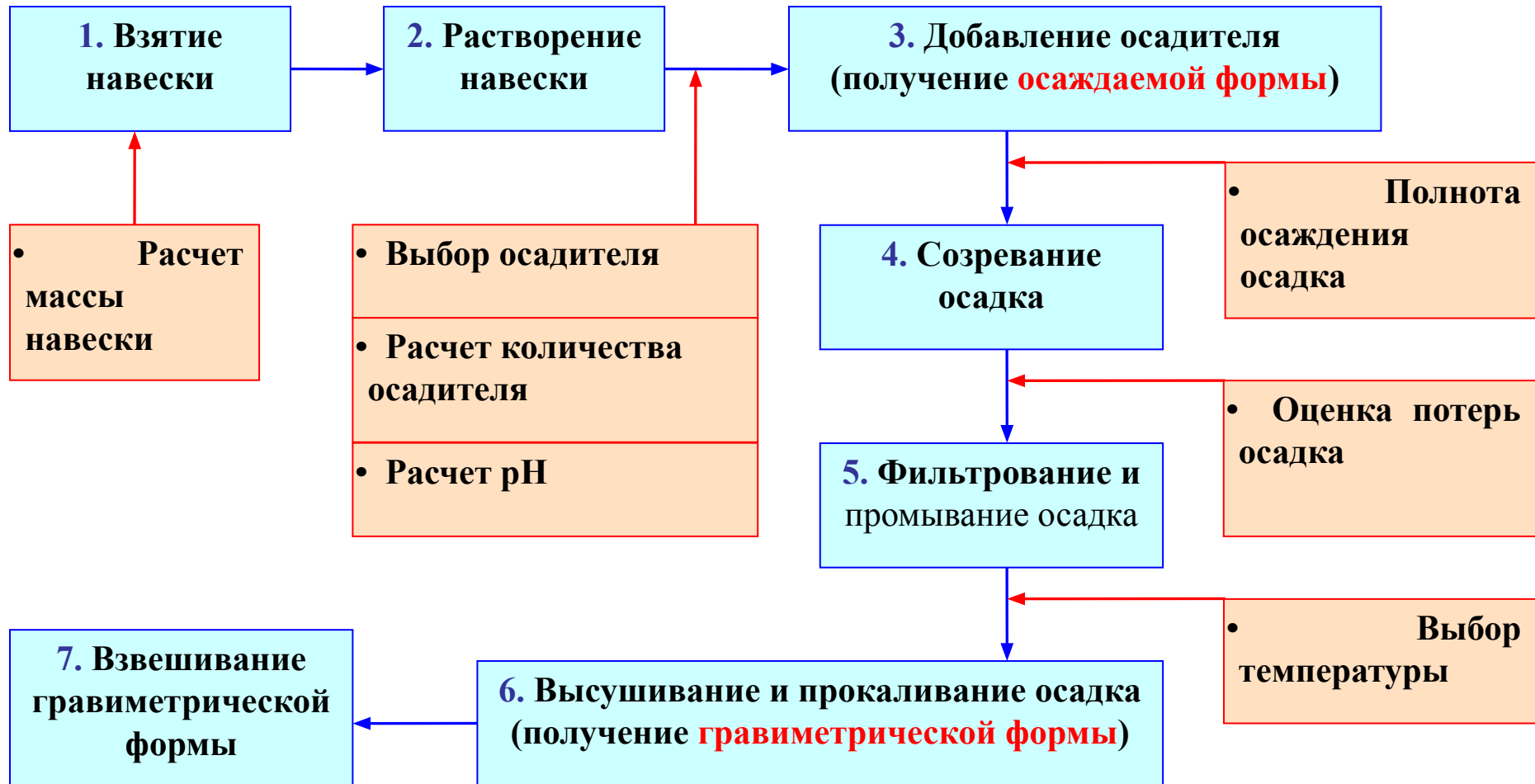


Схема 1. Основные операции гравиметрического анализа по методу осаждения

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 $\approx 0,5$ г;
- При получении **аморфного осадка** масса гравиметрической формы должна составлять $\approx 0,1$ г.
- Оптимальную массу навески рассчитывают:

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

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 $\omega\%(X)$ в пробе и массу исходной навески.
- Для обеспечения полноты осаждения используют **эмпирическое правило**: Применяют двойной избыток нелетучих осадителей (H_2SO_4) и полуторакратный избыток летучих осадителей (водный раствор NH_3) по сравнению с их стехиометрическим количеством.
- **Расчет величины рН Величину рН** для осаждения гидроксидов и солей слабых кислот рассчитывают, исходя из табличных значений P_r 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 $\omega\%(X)$ в пробе,
 - массу исходной навески.
- **Эмпирическое правило** для обеспечения **полноты осаждения**: «Применяется **двойной** избыток нелетучих осадителей (H_2SO_4) и **полтора** кратный избыток летучих осадителей (водный раствор NH_3) по сравнению с их стехиометрическим количеством».

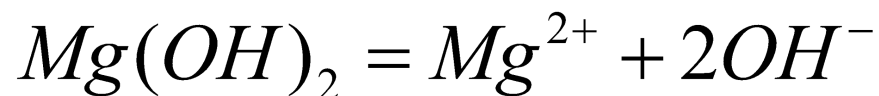
Расчет величины рН

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

Дано:

Решение:

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



Найти:

pH = ?

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

Полное осаждение будет при условии:

$$C_{Mg(OH)_2} < 10^{-6} \text{ моль / л} \Rightarrow C_{Mg^{2+}} < 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \quad /$$

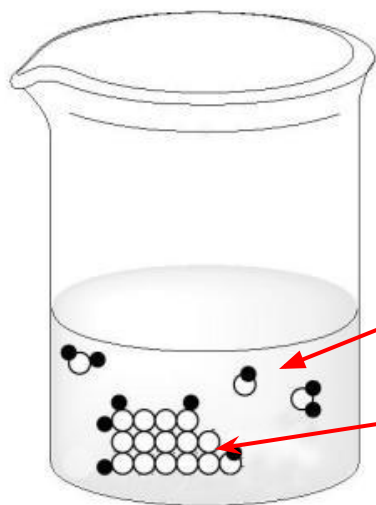
$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(2,45 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 2,45 = 1,61$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,61 = 12,39$$

Ответ: 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).

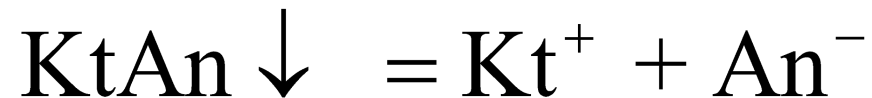


Раствор $Kt^+ + An^-$

Осадок $KtAn \downarrow$

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 $PR < 10^{-8}$.



$$C(KtAn) < 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{осадителя}}(Kt^+ \text{ или } An^-) = 10^{-2} \text{ моль / л}$$

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

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.

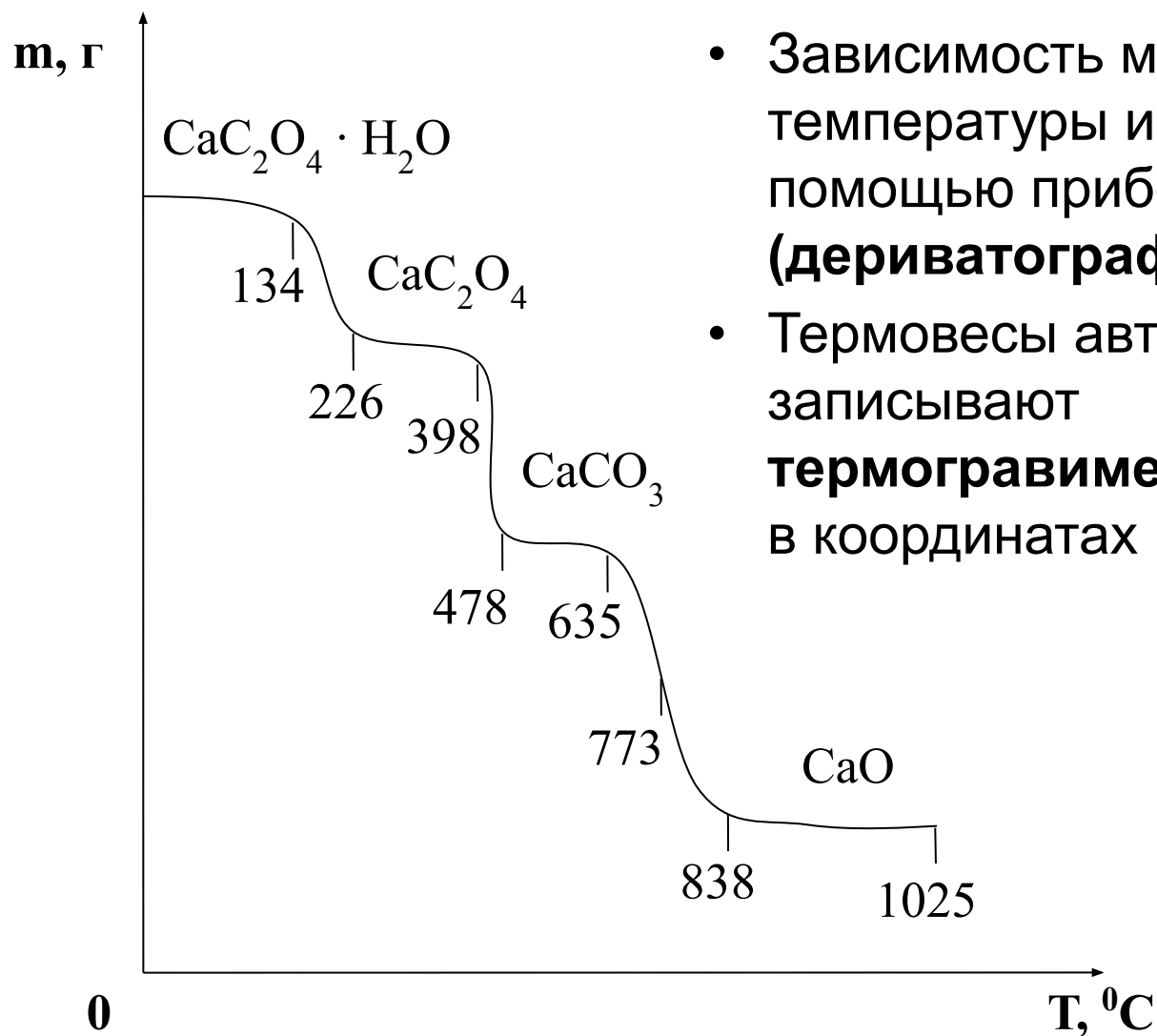
Оценка потерь осадка

- Потери осадка рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{потерь}} = VM(S) \cdot \dots$$

- $M(\text{ГФ})$ – молярная масса гравиметрической формы (г/моль);
- S – растворимость осадка (моль/л);
- V – объем раствора, из которого проводили осаждение (л).

Выбор температуры прокаливания осадка



- Зависимость массы осадка от температуры исследуется с помощью приборов – **термовесы (дериватографы)**.
- Термовесы автоматически записывают **термогравиметрические кривые** в координатах m (г) / T (°C).

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 соответствующий 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	Гравиметрическая форма
NH_3 (водный р-р)	Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{+4}	$\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Me_xO_y
H_2SO_4	Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}	MeSO_4	MeSO_4
HCl	Ag^+	AgCl	AgCl
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}	$\text{NH}_4\text{MePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7$
тетрафенилборат натрия $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+	$\text{MeB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{MeB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
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

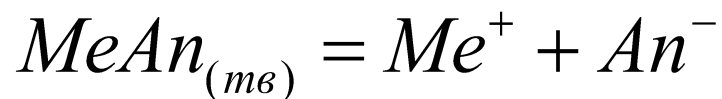
- На полноту осаждения влияют:
 - концентрация раствора осадителя;
 - скорость прибавления к анализируемому раствору;
 - температура раствора при осаждении.

«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:



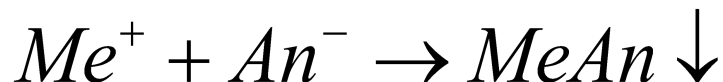
выполняется правило: $ПП_{MeAn} = [Me^+][An^-]$

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

S_{MeAn} – молярная растворимость

$$SIP_{MeAn} = \sqrt{PP_{MeAn}}$$

- Если $C_{MeAn} > S_{MeAn}$ или $C_{MeAn} > \sqrt{ПП_{MeAn}}$
то вещество $MeAn$ выпадет в осадок.

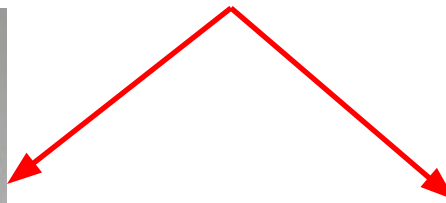


- Осадок часто не выпадает из насыщенного раствора, образуется пересыщенный раствор. Концентрация в пересыщенном растворе повышается до тех пор, пока не достигает некоторого предела S^* (**сверхрастворимость**), который обычно в несколько раз выше, чем равновесная молярная растворимость, вычисленная 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 способами:
 - через образование все новых и новых центров кристаллизации;
 - путем роста ранее возникших зародышевых кристаллов.

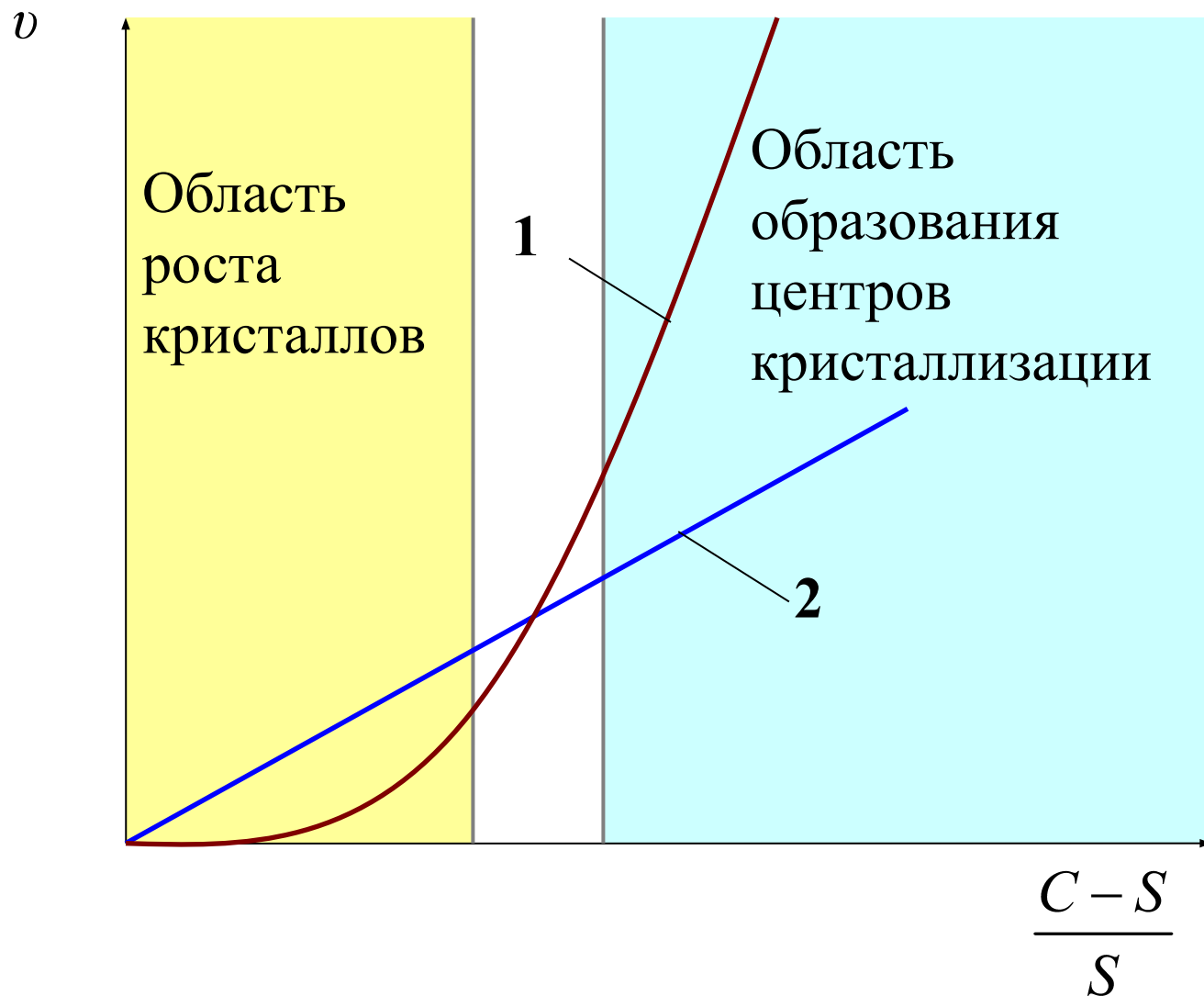


- Скорость образование осадка зависит от **относительного пересыщения:**

$$v_1 = k_1 \left(\frac{C - S}{S} \right)^n \quad v_2 = k_2 \left(\frac{C - S}{S} \right)$$

- u_1 – скорость образование осадка через образование новых центров кристаллизации;
- 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 $n \approx 4$;
- $\frac{C - S}{S}$ – величина относительного пересыщения.

Рисунок 2. Влияние относительного пересыщения на скорость кристаллообразования.



$$v_1 = k_1 \left(\frac{C-S}{S} \right)^n$$

$$v_2 = k_2 \left(\frac{C-S}{S} \right)$$

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

- ПОВЫСИТЬ **растворимость осадка (S)** через:
 - повышение температуры,
 - снижение pH,
 - 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:
- $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- Постепенно образующиеся в растворе ионы SO_4^{2-} становятся осадителем для ионов Ba^{2+} .
- $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$.
- Формируется более крупнокристаллический осадок BaSO_4 , 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 $S^* \approx S$, т. е. уровень сверхрастворимости легко превысить.
- Например,
- ПР (BaSO_4) = $1,1 \cdot 10^{-10}$ $S^* (\text{BaSO}_4) = 30 \cdot S$
- ПР (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10}$ $S^* (\text{AgCl}) = 2 \cdot S$
- осадок BaSO_4 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,

$$PP_{XR} \approx PP_{YR} \quad \left. \begin{array}{l} X \\ Y \end{array} \right\} + R = \left. \begin{array}{l} XR \downarrow \\ YR \downarrow \end{array} \right\}$$

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

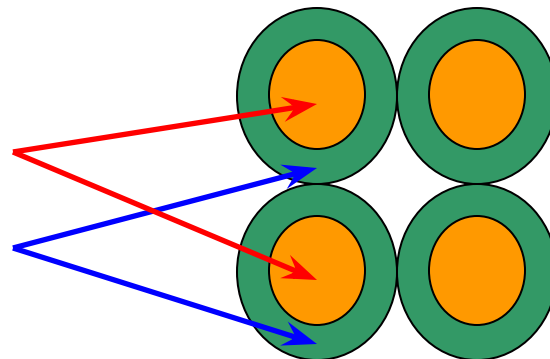
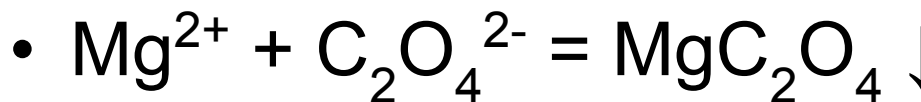
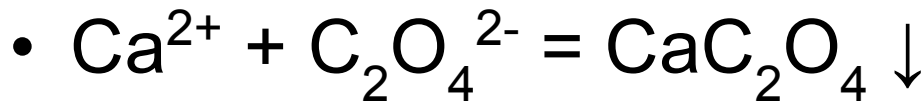
$$[X][Y][R] > PP_{XR} \quad [X][Y][R] > PP_{YR}$$

начинается процесс совместного осаждения осадков $XR\downarrow$ и $YR\downarrow$.

Последующее осаждение

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

• *Например,*



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 IP .

$$[Y][R] < IP$$

Виды соосаждения

- адсорбция,
- окклюзия,
- изоморфная сокристаллизация.

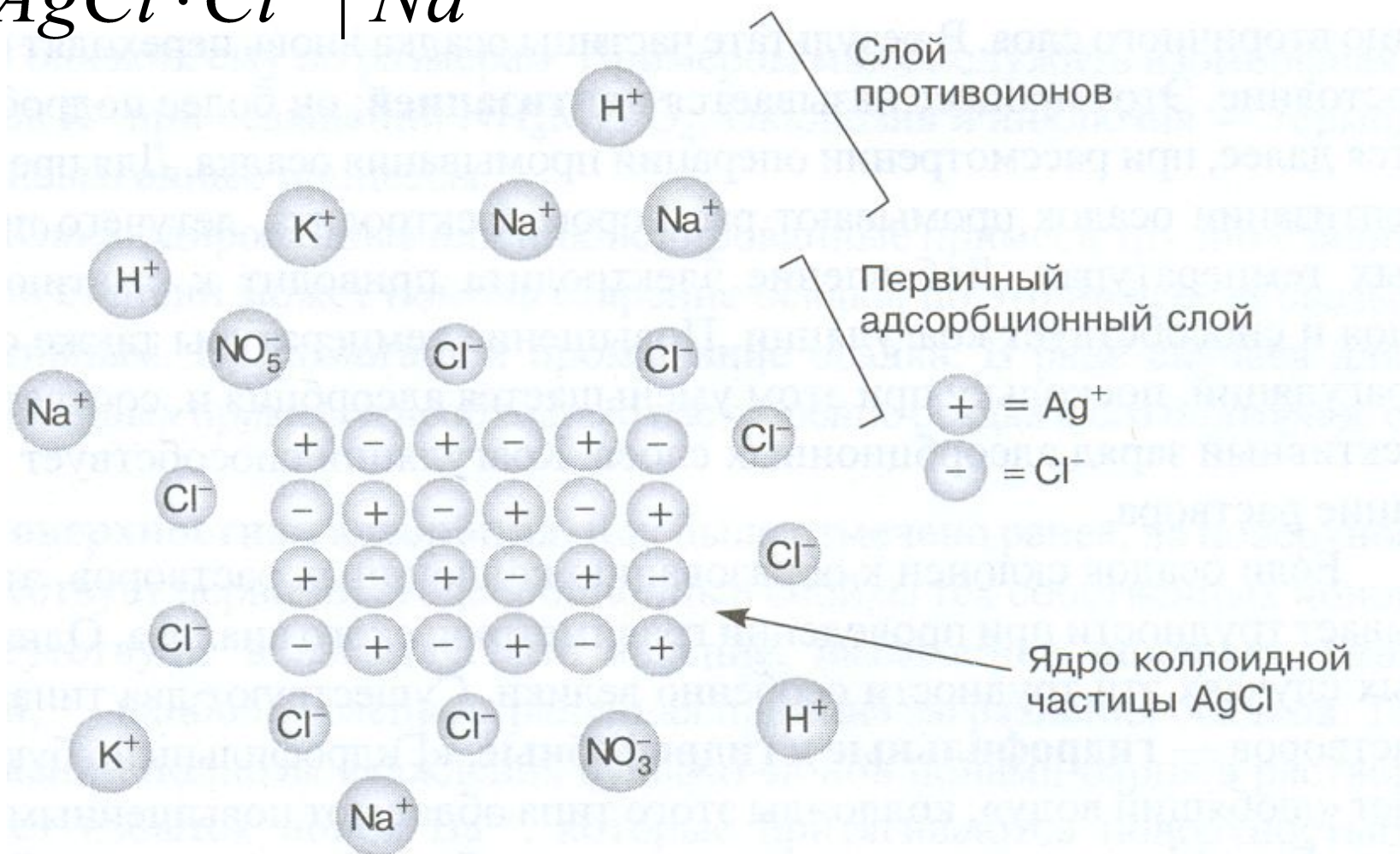
Адсорбция

- **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.

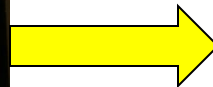
Причины окклюзии

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

Окклюдируемые 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:

- PbSO_4 и BaSO_4 ;
- SrSO_4 и RaSO_4 ;
- MgKPO_4 и MgNH_4PO_4 ;
- ZnNH_4PO_4 и MnNH_4PO_4 .

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 концентрированные 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

