13-17.04.20 г. Гр.23 Предмет: Аналитическая химия

**Тема: Требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой формам**

1. Малая растворимость - не более 1 · 10-7 – 10-8 моль/л. 2. Осадок должен быть крупнокристаллическим. 3. Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полно превращалась в весовую форму. 1. Точное соответствие состава химической формуле. 2. Достаточная химическая устойчивость. Она не должна погло­щать оксид углерода (IV) воздуха, водяные пары, не окисляться кислородом воздуха, не разлагаться при более высоких температурах. 3. Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Перечисленные требования к осадкам определяют, в свою оче­редь, ***требования к осадителю***: он должен образовывать осадок с ис­следуемым компонентом с наименьшей растворимостью. Если нам необходимо осадить кальций, то наибольшую точность количественного его определения дает осаждение в виде оксалата кальция СаС2O4, растворимость которого ниже растворимости всех других солей этого элемента.

Выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим. Выпавший осадок оказывается загрязненным посторонними приме­сями, в том числе и ионами осадителя, которые приходится отмывать. Однако отмывание может оказаться недостаточно полным, и при прокаливании оставшаяся часть улетучится.

Осадитель должен быть специфическим, т. е. осаждать избирательно (определенный ион, не затрагивая других). Например, ион А13+ определяют, осаждаяегоаммиаком в виде гидроксида А1(ОН)3 с последующим прокаливани­ем и взвешиванием Аl2О3. Однако в присутствии иона Fe3+ такое определение невозможно, так как ион Fe3+ также осаждается аммиаком. Если специфический реактив трудно подобрать, то в таком слу­чае мешающие примеси тем или иным способом удаляют из раствора.

**Количество осадителя.** Необходимое количество осадителя в первую очередь будет определяться содержанием определяемого элемента в исследуемом веществе, а это в свою очередь зависитотвеличины навески анализируемого вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Чем больше величина навески, тем выше точность проведенного ана­лиза. Однако невыгодно иметь слишком большое количество осадка, так как последний было бы трудно отмыть от примесей; при этом возрастает время, необходимое для анализа. В то же время, применение слиш­ком малых навесок может явиться причиной значительных относи­тельных ошибок. Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери его 0,0005 г, то ошибка составит 0,1 %. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка возрастает в10 раз и будет равна 1 %.

Таким образом, при уменьшении навески возрастает относитель­ная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г, а в случае аморфных осадков около 0,2-0,3 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески. Допустим, что мы определяем содержание бария в хлориде бария BaCl2 · 2Н2О, осаждая его в виде кристаллического осадка сульфата бария BaSO4. В этом случае величина навески может быть определена из про­порции:

233,43 *г* BaSO4 получаются из 244,31*г* BaCl2 · 2H2O

0,5 *г* BaSO4 » » *x г* BaCl2 · 2H2О

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| x = | 0,5 · 244,31 | » 0,52 (*г*) |
| 233,43 |  |  |

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хло­рида бария BaCl2 · 2H2O может лежать в пределах 0,5-0,6 *г.* Разумеется, что количество отвешенного вещества должно быть точно известно до четвертого знака.

Допустим, что взятая нами навеска хлорида бария BaCl2 · 2H2O равнялась 0,5234 *г*. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.

Согласно уравнению: BaCl2 · 2H2O + H2SO4 ® BaSO4¯ + 2HCI + 2Н2О

на 244,31 *г* BaCl2 · 2H2O идет 98,06 *г* H2SO4

на 0,5234 *г* BaCl2 · 2H2O » *х г*H2SO4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| x = | 0,5234 · 98,06 | » 0,21 (*г*) H2SO4 |
| 244,31 |  |  |

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н. раствор серной кислоты H2SO4.

Рассчитаем, в каком объеме 2 н. раствора серной кислоты содер­жится 0,2101 *г* ее.

98,06 *г* H2SO4 содержится в 1000 *мл* раствора

0,2101 *г*H2SO4 » » *х мл* »

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| x = | 0,2101 · 1000 | » 2 (*мл*) |
| 98,06 |  |  |

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 *г* BaCl2 · 2Н2O потребуется приблизительно 2 *мл* 2 н. раствора серной кис­лоты.

Известно, что абсолютно нерастворимых в воде веществ нет. Как бы мала ни была растворимость осадка, всегда будут иметь место потери вещества, вследствие его недоосаждения. Поэтому при анализе исследователя интересует не абсолютная, а практическая полнота осаждения. Практически полным осаждением считается та­кое осаждение, когда количество остающегося в растворе вещества не выходит за пределы точности взвешиваний на аналитических весах, т. е. не превышает 0,0001 *г.* Этому условию отвечает небольшое коли­чество осадков.

В большинстве случаев, работающему приходится принимать меры по понижению растворимости осадков. Сте­пень полноты осаждения зависит от количества прибавляемого осадителя.Например, для того чтобы уменьшить концентрацию ионов Ва2+ в растворе после их осаждедия эквивалентным количеством ионов SO42-, необ­ходимо увеличить концентрацию ионов SO42-, т. е. действовать из­бытком осадителя серной кислоты H2SO4. Если взять не 2 *мл* раствора серной кислоты, как вычислено, а 3 *мл,* то осаждение иона Ва2+ должно стать практически полным. Обычно употребление полуторного избытка осадителя является достаточным. Поясним сказанное на примерах.

**Пример**. Допустим, что мы осаждаем ионы Ва2+ вычисленным по урав­нению реакции количеством серной кислоты (2 *мл* 2 н. раствора). Сколько сульфата бария ваSо4 останется при этом в растворе?

Решение.

Используя вычисленное количество осадителя на каждый ион бария, вводят в раствор по одному иону SO2-4. Следовательно, и по окончании осаждения концентрации этих ионов должны быть равны между собой. Так как произведение их концентраций равно [Ва2+] [SO42-] = 1,08 ·10-10, то концентрация каждого из них будет:

[Ва2+] = [SO42-] =  » 10-5 *(г-ион/л)*.

Растворимость: BaSO4 = [Ва2+] = [SO42-] = 1 · 10-5 *моль/л*

или 1 · 10-5 · 233,43 » 0,002334 *(г/л)*

При анализе мы имеем не 1 л, а около 100 *мл* раствора. Следовательно, оставшееся количество сульфата бария BaSO4 составляет около 0,002334 · 0,1 = 0,0002334 (г/100 *мл).* Осаждение в этом случае нельзя считать практически полным.

**Кристаллизация.** Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллиза­ции, дальнейший их рост.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, очевидно, способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда. Аморфные (объемистые) осадки, вроде гидроксида алюминия А1(ОН)3, очень трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

**Факторы, влияющие на форму и структуру осадка.** Осаждение из концентрированных растворов приводит к образованию мелкокристаллического осадка. Для аморфных осадков увеличение концентрации приводит к переходу неустойчивой студенистой формы в более плотные осадки.

Повышение температуры ускоряет формирование кристаллической решетки, а также тормозит первую стадию процесса кристал­лизации (образование зародышевых центров кристаллизации).

Большое значение имеют порядок и скорость осаждения, а также время выдерживания осадка после осаждения.

Наличие различных солей в растворе также влияет на структу­ру осадка. Электролиты способствуют уплотнению коллоидных осадков.

Поэтому для получения форм осадков, удобных для работы с ними (укрупнение кристаллических), **необходимо**:

осаждение вести из относительно разбавленных растворов;

осаждение производить из горячих растворов. Благодаря не­сколько большей растворимости образование мелких кристалликов уменьшается;

приливать осадитель надо постепенно при помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов не была очень большой. В этом случае ионы успевают расположиться в кристаллическую решетку;

прибавлять вещества, способствующие повышению растворимос­ти осадка (например, НС1 к BaSO4). В этом случае тормозится пер­вая стадия процесса кристаллизации.

Полученные осадки должны некоторое время постоять («созре­вание осадка»). При этом мелкие кристаллики растворяются, а крупные растут.

**Созревание кристаллических осадков.**Несмотря на ряд мер по укрупнению кристаллов, все же образуется некоторое количество мелких кристаллов, которые в дальнейшем будут проходить через фильтр. Поэтому приходится после осаждения давать выпавшему осадку несколько часов постоять. При стоянии осадки претерпева­ют «созревание», сопровождающееся укрупнением их частиц. За счет растворения мелких кристаллов растут крупные. Такое явле­ние называется рекристаллизацией. Причина растворения мелких кристаллов в том, что энергия кристаллической решетки для мелких кристаллов меньше, поэтому ионы на поверхности мелких кристал­лов удерживаются слабее. Мелкокристаллические осадки имеют относительно большую длину ребер и большее число углов, с которых ионы отрываются легче, чем с середины граней.

Если принять, что с поверхности кристаллов в единицу времени сталкивается и задерживается на ней ***р*** (в процентах) общего коли­чества ионов, находящихся в растворе, то концентрация насыщен­ного раствора:

|  |  |
| --- | --- |
| c = *K* · *S* |  |
| p |  |

где *с* — концентрация насыщенного раствора, *К* — постоянная, зависящая от *S* (поверхности осадка), равная количеству растворяе­мого вещества в единицу времени с единицы поверхности.

В единицу времени с единицы поверхности мелкокристалличес­кого осадка растворяется его больше, чем с единицы поверхности крупнокристаллического осадка. Для крупнокристаллического осадка:

|  |  |
| --- | --- |
| c1 = *K1* · *S1* |  |
| p1 |  |

Для мелкокристаллического осадка:

|  |  |
| --- | --- |
| c2 = *K2* · *S2* |  |
| p2 |  |

*S2* > *S1*, в *п* раз и соответственно *p2* > *p1* в *п раз* (где *п* > 1), следовательно,

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *c2* = *K2*·*S1*· *n* |  | = | *K2* | ·c1, | так как *K2 > K1*, то *с2 > с1*. |
| *p1n* | *K1* |  |  |  |  |

**Загрязнение осадков.** Выпадающий осадок ув­лекает с собой различные примеси. Выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ назы­вается соосаждением. Причины соосаждения различны. Основной причиной является адсорбция - удержание загрязнений поверх­ностью осадка. Адсорбция носит избирательный характер. Напри­мер, осаждаем ион SO42- ионом Ва2+ (ионы Ва2+ в избытке):

H2SO4 + BaCl2 ® BaSO4¯ + 2НС1

Адсорбированные ионы Ва2+, в свою очередь, свяжут противопо­ложно заряженные ионы раствора С1-до нейтрализации избыточного заряда.

Случаи соосаждения можно разделить на две категории: пер­вая - соосажденные примеси находятся на поверхности осадка, вторая - соосажденные примеси окклюдированы, т. е. захвачены внутри частиц осадка. В первом случае адсорбированные примеси находятся в равновесии с теми же ионами в растворе и обычно могут быть удалены промыванием. Примеси, находящиеся внутри частиц осадка, уда­лить промыванием нельзя. Для перевода их обратно в раствор необ­ходимо растворить весь осадок (перекристаллизация).

**Фильтрование и промывание.** Фильтрование проводят через обеззоленные фильтры. При сгорании и прокаливании такого фильт­ра он оставляет весьма мало золы, масса которой выходит за пределы чувствительности весов. Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее приходится вычитать из массы осадка. Беззольные фильтры бывают различной плотности и применяют­ся в зависимости от размеров частиц осадка. Для фильтрования аморфных осадков применяются наименее плотные, быстро фильт­рующие фильтры (черная лента), а для фильтрования кристалличе­ских осадков следует брать фильтры средней плотности (белая лен­та) и, наконец, для отделения мелкокристаллического осадка бе­рут наиболее плотные фильтры (синяя лента).Перед фильтрованием необходимо правильно поместить фильтр в воронку. Сложенный вчетверо фильтр прижимают так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Правильной формы воронки обычно имеют угол 60°, но бывают и отклонения. В таком случае фильтр необходимо подогнать к воронке, из­менив угол изгиба. Воронка при этом долж­на быть совершенно сухой. Вставленный в воронку фильтр должен не доходить до краев ее на 5-15 *мм.* После этого, придерживая пальцем, смачивают фильтр дистиллирован­ной водой. Как только фильтр будет доста­точно смочен, он перестает «выскакивать» из воронки. Воронку с влажным фильтром помещают в малое кольцо штатива, подставив под нее чис­тый стакан так, чтобы конец трубки воронки касался стенки стакана. Фильтро­вание начинают, сливая (декантируя) жид­кость над осадком через носик стакана по стеклянной палочке с резиновым наконечником. Фильтруемую жидкость наливают на 4-5 *мл* ниже верхней кромки фильтра. Затем осадок заливают промывной жидкостью, помешивают стек­лянной палочкой, дают осесть и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Подобное декантирование производят несколько раз и только потом переносят осадок на фильтр.

Для пере­несения осадка на фильтр его взмучивают промывной жидкостью, количество которой должно быть таким, чтобы поместилось на фильтре в один прием. Потеря одной капли суспензии может при­вести к ошибке анализа. Маленькими порциями промывной жидкос­ти стараются возможно полнее перенести осадок на фильтр. Пристав­шие к стенке стакана частицы осадка снимают резиновым наконеч­ником стеклянной палочки. Эти операции удобнее всего делать при помощи промывалки. В конце операции кусочком фильтровальной бумаги обтирают палочку и помещают осадок на фильтр.

Далее приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этого наливают на осадок по каплям небольшие порции промывной жидкости и дают ей полностью стечь. Эту операцию повторяют несколько раз до отрицательной реакции на отмываемую примесь, делая пробу на полноту промывания. Для этого собирают в чистую пробирку несколько миллилитров стекающей с фильтра жидкости и испыты­вают удаляемый ион, подходящим реактивом.

Следует учесть, что все описанные операции фильтрования и промывания необходимо заканчивать на одном занятии без дли­тельных перерывов, так как иначе осадок высохнет, превратится в плотную массу и промыть его хорошо будет уже невозможно. Промывание производят промывными жидкостями, а не дистил­лированной водой, так как в ней будет больше растворяться осад­ка. Поэтому к дистиллированной воде добавляют вещества, содер­жащие одноименный ион с осадком. Эти вещества должны легко удаляться при прокаливании осадка и не должны образовывать с отмываемыми от осадка веществами каких-либо нелетучих соеди­нений.

Например, осадок сульфата бария обычно промывают разбавлен­ной серной кислотой, которая при последующем прокаливании будет легко удалена. Однако фильтр с серной кислотой при высушивании делается хрупким, что может привести к потере осадка при перенесе­нии в тигель. Поэтому после обработки осадка слабым раствором серной кислоты последнюю удаляют, промывая осадок легколетучим нитратом аммония. Использовать большие объемы промывных жидкостей не следует. Чем с большим объемом соприкоснется осадок, тем большая будет его потеря, которая не должна превышать чувствительности аналитических весов 0,0001 г.

**Пример 3.** Рассмотрим величину потери осадка BaSO4 при определении процентного содержания бария в хлориде бария ВаСl2 · 2Н2O. Подсчитаем общий объем жидкости, с которым соприкоснется оса­док сульфата бария ВаSО4.

Объем раствора при растворении навески ВаСl2 · 2Н2O - 100 *мл.*

Объем раствора серной кислоты (осадителя) - 30 *мл*

Промывание декантацией три раза - 40 *мл*

Промывание на фильтре три раза - 30 *мл*

Всего ....................... 200 *мл*

Растворимость BaSO4= 0,0025 *г/л.*

Найдем растворимость BaSО4 в нашем объеме жидкости:

в 1000 *мл* раствора содержится 0,0025 *г* BaSO4

в 200 *мл* » » *х г* BaSO4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| x = | 0,0025 · 200 | = 0,0005 (*г*) BaSO4 |
|  |  |  |

Эти потери велики и находятся в пределах чувствительности ве­сов. Однако прибавление к промывной жидкости серной кислоты (одноименного иона осадка) приводит к значительному понижению растворимости сульфата бария, которой можно уже пренебречь.