

Лекция 6.

Разделение и концентрирование методом осаждения и соосаждения. Различие осаждения и соосаждения. Гомогенное осаждение. Механизм процесса соосаждения. Молекулярная и ионная адсорбция. Изоморфное соосаждение. Органические и неорганические коллекторы. Электроосаждение.

- Осаждение, как правило, применяют для разделения неорганических веществ. Осаждение микрокомпонентов органическими реагентами, и особенно их соосаждение, обеспечивают высокий коэффициент концентрирования.
- Применяют органические и неорганические осадители.
- Если после осаждения равновесная концентрация ионов А в растворе равна $[A]$ и, следовательно, в осадке $C_A - [A]$, то коэффициент распределения D равен:

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]}$$

где C_A – исходная концентрация ионов до осаждения.

В отсутствии конкурирующих реакций $C_A = [A]$ и молярная доля $\alpha_A = [A]/C_A = 1$, то в насыщенном растворе равновесная концентрация А рассчитывается по формуле

$$D = \frac{C_A[L] - K_S}{K_S}$$

$$[A] = \frac{K_S}{[L]},$$

где $[L]$ – равновесная концентрация осадителя;
 K_S – реальное произведение растворимости.

- Коэффициент разделения ионов А и В будет равен

$$\alpha_{A/B} = \frac{(C_A C_L' - K'_{S(AL)}) K'_{S(BL)}}{(C_B C_L' - K'_{S(BL)}) K'_{S(AL)}} \quad \alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

При условии $C_A = C_B = C$ уравнение упрощается

$$\alpha_{A/B} = \frac{K'_{S(BL)}}{K'_{S(AL)}}$$

Для количественного разделения ионов А и В необходимо $D_A/D_B \approx 1$

Почти все селективные неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения. **Можно выделить несколько групп осадков:**

- 1) кислоты и гидратированные оксиды металлов (кремниевая, оловянная, вольфрамовые кислоты, гидраты оксидов железа (III), алюминия и т.д.);
- 2) малорастворимые соединения некоторых кислот (сульфаты, хлориды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты);
- 3) осадки с органическими реагентами (малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты);
- 4) вещества, выделяемые в элементном состоянии (ртуть, теллур, селен, золото).

При концентрировании методом осаждения обычно выделяют матрицу, а не микрокомпонент. Важно получить осадок, свободный от микропримеси, для этого лучше использовать органические осадители

Концентрирование микрокомпонентов осаждением используют редко: содержание их столь мало, что твердая фаза не образуется. Для этих целей целесообразнее применять метод соосаждения микрокомпонентов.

- Соосаждение можно рассматривать в двух аспектах: как нежелательный эффект, сопровождающий процесс осаждения и приводящий к загрязнению осадка, и как процесс направленного выделения микропримесей.
- Соосаждение – явление загрязнения осадка примесями из раствора, которые в данных условиях осаждения сами по себе не могут образовывать малорастворимые соединения.

По технике эксперимента метод соосаждения имеет много общего с обычным осаждением. Обычно в раствор вводят реагент, способный к образованию малорастворимого соединения с одним из макрокомпонентов разделяемой смеси или специально введённым в раствор веществом, выступающим в роли носителя или коллектора микропримесей. Коллектор – собиратель примеси. По другой схеме соосаждения в раствор вносят готовый тонко измельченный или в виде пасты осадок коллектора. При внесении готового осадка, если специально не создаются условия его перекристаллизации, происходит только поверхностная сорбция.

- ***Виды соосаждения***

- -адсорбция,
- - ионный обмен,
- - окклюзия,
- - изоморфное соосаждение,
- -образование химических соединений,
- -другие виды взаимодействия микрокомпонентов с компонентами осадка.

Факторы, влияющие на соосаждение:

- состояние микрокомпонента в растворе,
- кристаллохимические свойства осадка (структура, поверхность и др.),
- процесс старения осадка,
- кислотность раствора,
- порядок добавления реагентов,
- температура,
- время и другие факторы

Типы коллекторов и их характеристика

- В качестве коллекторов используются:
- 1) неорганические коллекторы;
- 2) органические коллекторы;
- 3) коллекторы смешанного типа.

В практике анализа в качестве неорганических коллекторов для группового соосаждения успешно применяются сульфиды и гидроксиды металлов, в частности, CdS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Для концентрирования урана из морской воды применяют гидроксид титана; для циркония и ниобия – гидроксид лантана. В качестве неорганических коллекторов при анализе природных вод используют также фосфаты и карбонаты металлов. Большим недостатком неорганических коллекторов является невысокая избирательность их действия. В ряде случаев отделение сконцентрированного элемента от носителя и других элементов достигается в результате использования экстракции, электролиза, проведения серии окислительно-восстановительных циклов или хроматографическим методом

Повысить избирательность действия коллекторов возможно за счет изменения условий соосаждения:

1. Изменение рН,
2. Маскированием мешающих компонентов,
3. Проведение дву- и многократных соосаждений с применением одного и того же или нескольких различных коллекторов.

Органические соосаждители, например β -нафтол, антраниловую кислоту, оксихинолин, купферон, таннин **обладают большей избирательностью, чем неорганические коллекторы, и вследствие резкого преобладания химического механизма соосаждения в меньшей степени склонны соосаждать посторонние ионы из раствора.**

Еще одной причиной получения более чистых осадков является **небольшая роль адсорбции неорганических ионов на поверхности органических коллекторов, либо отсутствие адсорбции.** Использование органических коллекторов позволяет достичь чрезвычайно высоких коэффициентов концентрирования.

- Солевые коллекторы - соединения, в химическом отношении являющиеся солями и имеющие в структуре катионную и анионную части.
- Поставщиками катионов для солевых соосадиателей являются многие основные красители (трифенилметановые, родамины, аминоазосоединения и др.), фотосенсибилизаторы и фармацевтические препараты, соли тяжелых органических катионов, катионные поверхностно-активные вещества.

В качестве поставщиков анионов используют различные продукты, являющиеся солями тяжелых органических анионов: сульфокислоты, кислотные красители, поверхностно-активные анионные соединения, любые реагенты с кислотными группами – SO_3H или $-\text{COOH}$.

Все они должны отвечать следующим требованиям:

- 1) образовывать с применяемыми катионами-партнерами малорастворимые соли;
- 2) при требуемых значениях рН должны существовать в растворах в виде анионов, а не в виде неионизированных кислот. В кислых растворах в ионизированном состоянии существуют только сильные кислоты и фенолы, содержащие несколько нитрогрупп. Сульфокислоты ионизированы в щелочных и среднекислых средах, а в сильнокислых растворах ($>1-2 \text{ M}$) слабо ионизированы;
- 3) не должны содержать мешающих примесей.

- Соосаждаемые элементы могут входить в катионную или анионную часть солевого коллектора (таких комплексных ионов как $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$) или связываться с ней комплексно (с арсеназо или ализарином S), что в результате приводит к образованию малорастворимого соединения.
- Высокие коэффициенты концентрирования получают при использовании солевых коллекторов, образованных теми же реагентами, которые входят в состав соосаждаемого соединения. Например, элементы, связанные с арсеназо, лучше соосаждаются с осадком, образованным арсеназо с метиловым фиолетовым. Другим примером является соосаждение тетрароданоцинкат-аниона — $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ роданидом метилового фиолетового — RSCN (R^+ - катион метилового фиолетового) с образованием малорастворимого соединения - $(\text{R})_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$. Элементы, не образующие роданидных анионов, не соосаждаются.

- Для соосаждения коллоидных частиц и полиядерных катионов используют главным образом коллоидно-химические соосадители. Они представляют собой слабонерастворимые продукты, образованные коллоидным веществом, (например, таннином) и основным красителем (таннатом основного красителя).

Главным механизмом действия коллоидно-химических соосадителей является коллоидно-химическая коагуляция. Не исключается и соосаждение по солевому механизму. Однако избирательность соосаждения преимущественно определяется величиной полиядерных ионов и коллоидных частиц соосаждаемых элементов, а не собственно химическими свойствами элементов. Размер частиц, а следовательно, и способность соосаждаться зависят от условий приготовления растворов и получения соосаждаемой формы (рН, температура, время пребывания раствора в данных условиях).

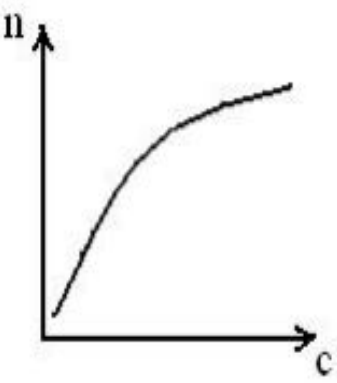
- С целью концентрирования **следов элементов** из их очень разбавленных растворов особое место в анализе занимает соосаждение с индифферентными соосаждителями. Этот метод часто применяют в сочетании с другими методами выделения: осаждением и экстракцией. Индифферентные соосаждители не содержат составных частей, вызывающих непосредственное осаждение элементов. Они увеличивают эффективность действия других соосаждителей и, что особенно важно, затрудняют десорбцию соосажденных элементов при промывании осадков. Соосаждение с индифферентными соосаждителями обычно рассматривают как экстракцию твердыми экстрагентами. Различают легкоплавкие (50-120⁰С) и высокоплавкие (200-250⁰С) индифферентные соосаждители. Чем ниже температура плавления индифферентного соосаждителя, тем он большее время будет находиться в виде жидких капелек и полнее соосадит примесь.

- В качестве индифферентных соосадителей используют малорастворимые в воде соединения - м-нитроанилин, β -нафтол, 2,4-динитроанилин, дифениламин, нафталин, тимолфталейн, м-динитробензол, п-дихлорбензол и другие соединения.
- Существуют единичные примеры соосадителей для специальных случаев. Это – тяжелые, быстротонущие и легко всплывающие соосадители; легколетучие органические коллекторы на основе камфары, п-дихлорбензола; бесцветные соосадители и пр. Бесцветные соосадители перспективны для фотометрического анализа.
- При этом в раствор вводят реагент, образующий с концентрируемым элементом окрашенное соединение, а затем органический соосадитель. Полученный осадок отфильтровывают, растворяют в подходящем растворителе и фотометрируют.
- К коллекторам смешанного типа относятся соли органических кислот, оксалаты металлов и другие соединения.

Механизмы соосаждения

- Соосаждение микропримесей из раствора сложное явление и в зависимости от характеристик компонентов и условий эксперимента может протекать по различным механизмам:
 1. в результате адсорбции на поверхности коллектора или обмена ионов микрокомпонента с ионами осадка макрокомпонента,
 2. путем образования изоморфных(изоморфизм) или аномальных смешанных кристаллов (изидоморфизм),
 3. за счёт образования твёрдых растворов различных типов и т.д.
- В каждом конкретном случае соосаждения какой-то из этих процессов будет доминирующим.

- Первой стадией соосаждения, как правило, является адсорбция ионов, приводящая к образованию химических соединений или твердых растворов. Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента). Существует несколько видов адсорбционных процессов, происходящих на поверхности осадков. Молекулярная адсорбция — результат проявления поверхностных молекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Аморфные осадки с высокоразвитой поверхностью в большей мере адсорбируют примеси из раствора. Такой вид соосаждения описывается уравнением Фрейндлиха: $\frac{x}{m} = KC^{1/n}$ где K и n — константы; x — количество соосажденного вещества; C — концентрация вещества в растворе; m — масса основного осадка.



Мономолекулярная адсорбция описывается адсорбционной изотермой Лэнгмюра, которая выражает зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора при постоянной температуре

Математически эта зависимость описывается уравнением Лэнгмюра:

$$n = n_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}$$

где n — количество адсорбированного вещества при равновесии; n_{∞} — максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано; b — постоянная; C — концентрация вещества в растворе.

- По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеются места с минимальной энергией, на которых могут адсорбироваться молекулы или ионы из раствора, образуя мономолекулярный слой. Число таких мест (n_{∞}) определяет максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано. В области небольших концентраций, как видно из рисунка, изотерма линейна. Действительно, при $bC \ll 1$ знаменатель становится равным единице и уравнение переходит в

$$n = n_{\infty} bC$$

Это уравнение линейной адсорбции.

- Адсорбция потенциалопределяющих ионов.
- Осадок адсорбирует на своей поверхности ионы, входящие в состав решетки, или другие потенциалопределяющие ионы, а эквивалентное количество противоионов, находящихся в растворе, удерживается у заряженной поверхности за счет электрического притяжения. В идеальном случае сорбция ионов осуществляется в соответствии с уравнением

$$\frac{x}{m} = K \ln \frac{C_i}{C_i^0}$$

где C_i - концентрация ионов решетки в растворе;
 C_i^0 - изоэлектрическая концентрация, соответствующая $x = 0$, когда $C_i^0 = C_i$; K – константа

Адсорбция посредством ионного обмена. Следует различать два типа обменной адсорбции.

1. Обмен между ионами решетки и посторонними ионами
2. Обмен между противоионами

- В равных условиях преимущество в адсорбции имеют противоионы с большим зарядом и концентрацией. В соответствии с правилом адсорбции Панета – Фаянса – Гана из двух одинаково заряженных ионов с одинаковой концентрацией осадок адсорбирует тот, который сильнее притягивается ионами решетки.

- Признаками более сильного межионного притяжения между сорбированными ионами решетки и противоионами являются:

1. более низкая растворимость;
2. меньшая степень диссоциации;
3. более ковалентная связь;
4. большая поляризуемость.

- Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка, т.е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические. С увеличением температуры адсорбция уменьшается.

- **Правила адсорбции не применимы при образовании твердых растворов.**
- Твердыми растворами называют однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава, имеющие два или больше компонентов и сохраняющие однородность при изменении соотношений между ними. При кристаллической фазе различают твердые растворы замещения, внедрения, вычитания и дополнения.
- В твердых растворах замещения атомы или ионы одного элемента становятся в кристаллическую структуру на места любых атомов или ионов другого элемента. В твердых растворах внедрения атомы одного элемента располагаются в промежутках между атомами другого.
- Твердые растворы вычитания представлены так называемой дефектной структурой, из-за наличия в ней пустот. В растворах дополнения часть молекул или противоионов переходит в узлы с одновременным внедрением в междоузлие для того, чтобы компенсировать дефицит заряда. Частным случаем твердых растворов являются изоморфные смеси или смешанные кристаллы.
- **Изоморфизм – свойство ионов замещать друг друга в кристалле с образованием фаз переменного состава: смешанных кристаллов или твердых растворов.**

- В состав изоморфных соединений входят близкие по размерам ионы (разница в радиусах ионов не более 10 – 15 %) и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки.
- Изоморфными кристаллами являются, например, AgCl и AgBr ; MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; HgS и ZnS , MnS , CdS ; KCl и KBr ; BaSO_4 и KMnO_4 .
- Изоморфно замещающие друг друга атомы и ионы могут иметь одинаковую (изовалентный изоморфизм) или разную (гетеровалентный изоморфизм) валентность, например, BaSO_4 и KMnO_4 .
- Сокращение межмолекулярных расстояний в результате деформации кристаллической структуры из-за различной формы молекул не должно превышать 0,4 – 0,5 Å, искажение валентных углов должно быть также незначительным.

Изоморфное соосаждение подчиняется закону В.Г. Хлопина: если два сокристаллизующихся вещества (микро- и макрокомпоненты) являются истинно изоморфными, распределение микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором происходит в постоянном отношении к распределению макрокомпонента.

Такая зависимость наблюдается при быстрой

где x – количество микрокомпонента в осадке; y – количество макрокомпонента в осадке; a , b – исходное количество микро- и макрокомпонента в растворе; $(a-x)$ – количество микрокомпонента,

$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y} \text{ или } \frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}$$

оставшееся в растворе; $(b-y)$ – количество макрокомпонента, оставшееся в растворе.

- Закон Хлопина позволяет предвидеть условия выделения микрокомпонента из раствора:
- 1) примесь преимущественно переходит в осадок, если $D > 1$;
- 2) соединение элемента-носителя должно быть более растворимо, чем соединение микрокомпонента;
- 3) полнота осаждения микропримеси зависит от осажденной доли носителя, поэтому желательно, чтобы остаточное содержание носителя в растворе составляло не более 0,01 части от его первоначального количества. Закон Хлопина справедлив в идеальном случае, когда примесь равномерно распределена внутри кристалла.

В том случае, когда распределение микрокомпонента в коллекторе неравномерно, например, внутренние слои кристаллов, отложившиеся из более богатого микрокомпонентом раствора, содержат его больше, чем наружные слои, образовавшиеся позднее, количественные закономерности оказываются иные и вместо уравнения Хлопина на опыте оправдывается уравнение Дорнера – Госкинса (логарифмическое распределение):

$$\ln \frac{x}{a-x} = \lambda \ln \frac{y}{b-y} \quad \text{где } \lambda \text{ - коэффициент логарифмического распределения.}$$

Значения x, y, a, b здесь те же, что и в уравнении Хлопина.

Если $\lambda > 1$, соосаждаемый ион способен концентрироваться в кристаллах осадка. Уравнение справедливо при медленной кристаллизации.

- Образование химических соединений. Осаждаемые соединения вследствие образования с посторонними ионами труднорастворимых химических соединений захватывают примеси из раствора.
- Это имеет место при выделении марганца в виде H_2MnO_3 в присутствии ионов Zn^{2+} с образованием ZnMnO_3 ; в результате ионы цинка увлекаются в осадок.
- Также при отделении хрома в виде CrO_2^- - ионов действием избытка щелочи в присутствии ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и других образуются труднорастворимые хромиты указанных металлов и хром увлекается в осадок.

- Особым случаем является соосаждение элементов в коллоидном состоянии, например, при осаждении BaSO_4 действием BaCl_2 на разбавленную серную кислоту в присутствии гидролизovaných солей железа и хрома.
- Захват сульфатом бария ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} происходит вследствие взаимной коагуляции отрицательно заряженных коллоидных частиц $(\text{BaSO}_4)_m \cdot n\text{SO}_4^{2-}$ положительно заряженными частицами гидроксидов железа и хрома $([\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot n\text{Fe}^{3+}, [\text{Cr}(\text{OH})_3]_m \cdot n\text{Cr}^{3+})$, образованных вследствие гидролиза солей.
- Образование химических соединений при соосаждении часто происходит в системе с компонентами, обладающими противоположными химическими свойствами, например, кислотными ($\text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$) и основными $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, и пр. Соосажденные в результате химических реакций примеси не удаляются после промывания осадков, в отличие от поверхностной адсорбции ионов.

- Окклюзия – вид соосаждения, при котором происходит механический или иной захват примесей или растворителя быстро образующимся растущим осадком макрокомпонента. Окклюзия обычно наблюдается при быстром выделении мелкокристаллических осадков на холоду.
- При введении микрокомпонента после образования твердой фазы соосаждение не происходит.
- Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия.

- Послеосаждение – наименее распространенный вид соосаждения, отличается от предыдущих тем, что переход примесей в осадок происходит не во время формирования осадка, а после его выделения. Кроме того, если соосаждение осуществляется из ненасыщенного раствора, то послеосаждение, как правило, происходит в пересыщенном растворе.
- **Заметное послеосаждение наблюдается при разделении металлов путем осаждения их в виде сульфидов.** Так, при пропускании сероводорода в кислый раствор с рН около 0,5, содержащий ионы меди и цинка, сначала выделяется чистый осадок сульфида меди. Ионы цинка в этих условиях не образуют осадка сульфида вследствие низкой концентрации сульфид-ионов. Через некоторое время на поверхности осадка адсорбируются молекулы сероводорода в состоянии более сильной ионизации, чем обычно ему свойственно, благодаря притяжению ионов сульфида к соответствующим участкам решетки сульфидов металлов.
- В результате на поверхности осадка вследствие местного повышения концентрации сульфид-ионов достигается и превышает величина произведения растворимости сульфида цинка, возникают центры кристаллизации, что приводит к переходу ионов цинка в твердую фазу, т.е. послеосаждению цинка, несмотря на высокую кислотность раствора.