

## ***Факторы, влияющие на равновесие осадок – раствор***

Продолжаем рассматривать факторы, влияющие на равновесие осадок – раствор. Мы рассмотрели влияние ионной силы, природы растворителя, температуры, а также влияние одноименного иона на положение равновесия в растворах малорастворимых соединений. Однако в аналитической практике часто встречаются случаи значительного изменения положения этого равновесия, из-за конкурирующих процессов, вызванных посторонними ионами (комплексобразование, кислотно-основные равновесия, окислительно-восстановительные реакции).

### ***1. Влияние конкурирующих процессов***

Условие растворения малорастворимого соединения нетрудно установить на основании *правила произведения растворимости*. Если в раствор, находящийся в динамическом равновесии с осадком, ввести реагент, способный взаимодействовать с катионом, или анионом, или с тем и другим, то в результате взаимодействия равновесная концентрация ионов малорастворимого соединения уменьшится. Чтобы обеспечить концентрацию ионов в растворе, удовлетворяющую правилу ПР, в раствор из осадка должно перейти некоторое количество вещества. Процесс растворения пойдет или до полного растворения осадка, или до установления таких концентраций, которые будут удовлетворять величине  $K_s$ . Этот эффект активно используется в аналитической практике - для растворения малорастворимых соединений используют сильные кислоты, комплексообразующие вещества, окислители и т. д.

#### ***1.1. Влияние кислотно-основных равновесий на растворимость.***

Действие какой-либо кислоты на малорастворимые соли сильных кислот, (например, соли  $BaSO_4$ ,  $AgCl$ ) аналогично действию сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов, т.е. за счет солевого эффекта увеличивается растворимость малорастворимого соединения.

Влияние кислотно-основных процессов на растворимость осадков может заключаться в протонировании аниона слабой кислоты или взаимодействии катиона металла с гидроксид-ионами.

Рассмотрим пример взаимодействия сильной кислоты с анионом слабой ( $A^-$ ) осадка  $MA$ , который происходит по схеме:  $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$ , в результате чего концентрация аниона  $A^-$  в растворе уменьшается. Очевидно, что при этом равновесие  $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$  сдвигается вправо и начинается растворение осадка. Проведенные расчеты показали, что кислотность раствора оказывает весьма сильное влияние на растворимость осадка, в случае, когда анион осадка способен протонироваться. Растворимость зависит не только от  $K_s$ , но и от значения константы кислотности слабой кислоты и рН раствора. При этом, чем ниже величина рН и  $K_{HA}$ , тем выше растворимость, тем меньше полнота осаждения.

$$S = \sqrt{K_s / \alpha_A}; \quad \alpha_A = K_{HA} / ([H^+] + K_{HA})$$

**1.2. Влияние процессов комплексообразования.** В некоторых случаях при добавлении электролита с одноименными ионами растворимость осадка не только не уменьшается, а наоборот – увеличивается. Это происходит в результате реакций комплексообразования. Например, растворение осадка цианида серебра в растворе цианида калия:  $AgCN + CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ .

Процессы комплексообразования вызывают уменьшение равновесной концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения. Это смещает равновесие в системе раствор-осадок и вызывает, таким образом, растворение осадка. Например, при введении  $NH_3$  в насыщенный раствор  $AgCl$  происходит образование аммиачных комплексов серебра  $AgNH_3^+$  и  $Ag(NH_3)_2^+$ . Таким образом, в насыщенном растворе  $AgCl$  в присутствии  $NH_3$  будут существовать равновесия:  $AgCl(т) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ ;



Растворимость  $AgCl$  в растворе аммиака можно представить суммой:

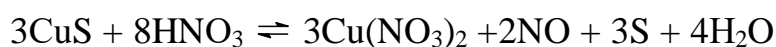
$$S = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \text{ и } S = [Cl^-]$$

Слагаемые правой части уравнения можно выразить через произведение растворимости, константы устойчивости и равновесную концентрацию аммиака:

$$S = K_s / [Cl^-] \cdot (1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2) \quad S = \sqrt{K_s \cdot (1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2)}$$

Так, в 0,1 М NH<sub>3</sub> растворимость AgCl будет равна: - 5,5 • 10<sup>-3</sup> моль/л, что на два порядка больше, чем в воде - 1,3•10<sup>-5</sup>. Выражение под знаком радикала является условным произведением растворимости AgCl.  $S = \sqrt{K_s}$

**1.3. Растворение в результате о-в реакций.** Применение о-в реакций нередко является единственным путем растворения малорастворимого соединения. Типичным примером является растворение многих сульфидов. Например, сульфид меди CuS даже в концентрированной хлороводородной кислоте практически нерастворим (растворимость составляет величину порядка 10<sup>-7</sup> моль/л). Однако уже в разбавленной HNO<sub>3</sub> сульфид меди легко растворяется:

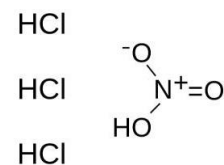


Другим примером является MnO<sub>2</sub>. В азотной кислоте это соединение нерастворимо, а в хлороводородной растворяется легко, что связано с восстановительными свойствами HCl.

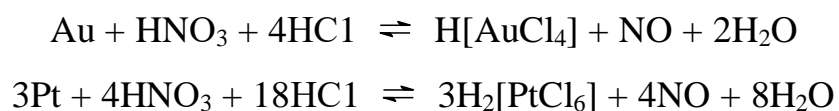


В практических условиях анализа обычно применяют комбинированные способы растворения. Часто эти способы взаимосвязаны. Например, азотная кислота действует как сильная кислота и как сильный окислитель.

В неорганическом анализе часто используется смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот (3:1) - так называемая «царская водка».



Смесь этих кислот действует как сильная кислота и как сильный окислитель и обладает, кроме того, комплексообразующими свойствами, т.к. HCl образует устойчивые комплексные соединения с ионами золота, платины, ртути и некоторыми другими катионами.



## ***2. Процессы соосаждения***

***2.1. Равновесия при осаждении нескольких малорастворимых соединений.*** При проведении осаждения почти всегда приходится учитывать вероятность выпадения в осадок нескольких соединений, поскольку в анализируемом растворе возможно присутствие нескольких ионов, образующих малорастворимое соединение с осадителем. Иногда бывает необходимо знать, какое из двух или нескольких соединений первым выпадет в осадок и на сколько процентов будет оно осаждено, прежде чем начнется осаждение второго. Эти вопросы решаются на основе правила произведения растворимости.

Мы знаем, что вещество выпадает в осадок, когда произведение концентраций составляющих его ионов в растворе превышает произведение растворимости. Очевидно, первым будет выпадать то соединение,  $K_s$  которого будет достигнуто при минимальной концентрации осадителя.

Оценим, какой из карбонатов будет выпадать первым, если в раствор, содержащий нитраты серебра, кальция и бария с концентрацией 0.1 моль/л, добавлять карбонат натрия. По произведению растворимости можно рассчитать, при какой концентрации начнется выпадение каждого из карбонатов.

Выпадение  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  начнется при  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-12} / 0.1^2 = 1.2 \cdot 10^{-10}$  моль/л;

выпадение  $\text{CaCO}_3$  начнется при  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3.8 \cdot 10^{-9} / 0.1 = 3.8 \cdot 10^{-8}$  моль/л;

выпадение  $\text{BaCO}_3$  начнется при  $[\text{CO}_3^{2-}] = 4.0 \cdot 10^{-10} / 0.1 = 4.0 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

Таким образом, расчет показал, что первым выпадет осадок карбоната серебра, затем карбоната бария, а последним будет осаждаться  $\text{CaCO}_3$ .

**2.2 Соосаждение.** Образование осадка в растворе осложняется протеканием различных сопутствующих процессов, называемых соосаждением, т.е. совместным осаждением. Под *соосаждением* обычно понимают выпадение в осадок соединений, произведение растворимости которых еще не достигнуто и поэтому в отсутствие других осадков они не осаждаются. При соосаждении большое значение имеет взаимодействие ионов в растворе с поверхностью уже образовавшегося осадка и ряд других процессов, не учитываемых правилом ПР. *Основными причинами соосаждения являются адсорбция, окклюзия и изоморфизм.*

**Адсорбция.** Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента). Этот процесс обратим, т.е. адсорбированные частицы находятся в равновесии с частицами в растворе.

Сорбционный процесс в статических условиях описывается уравнениями, связывающими количество сорбированного вещества  $c_s$  и концентрацию вещества  $c$  в жидкой фазе. Графическая зависимость  $c_s = f(c)$  называется изотермой сорбции (рис.1).

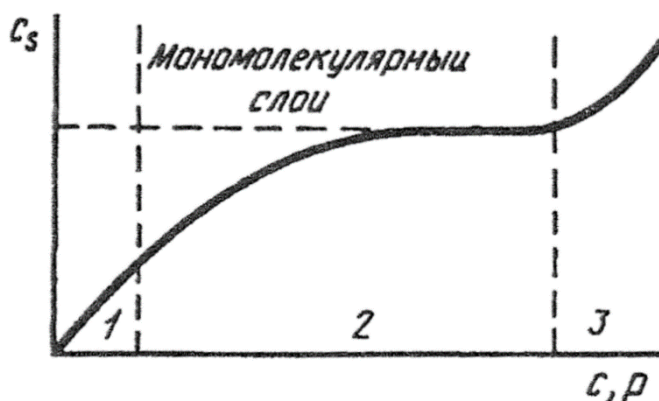


Рис. 1. Изотерма сорбции

При малых концентрациях (область 1) и при однородной поверхности сорбента справедливо уравнение Генри:  $c_s = a \cdot c$ , где  $a$  - характерная для вещества постоянная. При этих концентрациях сохраняется постоянство коэффициента распределения. Как видим, в области малых концентраций, изотерма линейна.

После выхода из области Генри эмпирический коэффициент распределения становится зависимым от равновесной концентрации

сорбируемого вещества, и тогда изотерма сорбции может быть описана уравнением Лэнгмюра:  $c_s = b_1 \cdot c / 1 + b_2 \cdot c$  (область 2). 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 ( $n_\infty$ ) определяет максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано. Поэтому с увеличением концентрации кривая стремится к прямой, происходит насыщение поверхности адсорбента.

Изменение зависимости (область 3) может быть вызвано образованием на поверхности сорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, адсорбцией растворителя, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна, и некоторыми другими причинами.

При адсорбции двух или нескольких веществ количество адсорбированного вещества будет определяться не только его концентрацией в растворе, но и сродством к адсорбенту. Сродство имеет существенное значение при адсорбции и одного вещества. При адсорбции нескольких веществ проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних адсорбированных веществ другими, обладающими большим сродством, хотя имеющими, может быть, и меньшую концентрацию.

*Адсорбция ионов на поверхности осадка* имеет некоторые особенности по сравнению с адсорбцией молекул. Особенности связаны с избирательной адсорбцией ионов ионным кристаллом и с зарядом ионов. В соответствии с *правилами Панета-Фаянса-Гана*:

1. Осадок адсорбирует из раствора те ионы, которые образуют наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с одним из ионов осадка. Поэтому в первую очередь на поверхности осадка адсорбируются ионы, входящие в состав осадка и имеющиеся в растворе в избытке.

Например, при осаждении сульфат-ионов хлоридом бария в начальный момент и до полного осаждения  $BaSO_4$  на осадке будут адсорбироваться

$\text{SO}_4^{2-}$ -ионы, так как в это время они находятся в избытке, а после полного осаждения  $\text{BaSO}_4$ , когда в раствор введен избыток хлорида бария, адсорбироваться будут ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Эти ионы образуют первичный слой, связанный с осадком довольно прочно. К ионам первичного слоя притягиваются ионы противоположного заряда (противоионы), которые удерживаются менее прочно и образуют так называемый вторичный или диффузный слой. В качестве противоионов вторичного слоя выступают ионы, образующие наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с ионами первичного слоя.

2. При прочих равных условиях адсорбция иона увеличивается с увеличением заряда и размера иона.



3. Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка, т.е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические.

Важно понимать, что *с увеличением температуры адсорбция уменьшается.*

**Окклюзия.** Окклюзией называется вид соосаждения, при котором происходит захват примесей из раствора внутрь кристалла. Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия.

Например, при осаждении сульфата хлоридом бария в начале процесса при еще неполном осаждении сульфат-ионов они будут адсорбироваться осадком  $\text{BaSO}_4$  в первичный слой, а во вторичный будут притягиваться противоионы, например, ионы  $\text{Na}^+$ . При медленном добавлении осадителя

$BaCl_2$  адсорбированные на осадке ионы  $Na^+$ , вследствие сдвига адсорбционного равновесия, будут замещаться на ионы  $Ba^{2+}$  и кристаллы  $BaSO_4$  будут расти. Если же раствор  $BaCl_2$  прибавляют быстро, сдвиг адсорбционного равновесия происходит лишь в небольшой степени и адсорбированные ионы  $Na^+$  оказываются частично захваченными внутри кристалла  $BaSO_4$ . По такой же схеме происходит окклюзия при образовании многих других осадков. Кроме неравновесной адсорбции, причиной окклюзии может быть и механический захват примесей или растворителя внутри кристалла при образовании осадка.

**Изоморфизм.** *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 и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки. Изоморфными кристаллами являются, например,  $BaSO_4$  и  $RaSO_4$ ,  $Mg_2SiO_4$  и  $Ca_2SiO_4$ ,  $ZnS$  и  $FeS$ ,  $FeCO_3$  и  $ScBO_3$ .



Важно понимать, что процессы соосаждения происходят в процессе образования осадка, а не после его образования. Так, осаждая  $BaSO_4$  из растворов, содержащих  $KMnO_4$ , можно получить осадок розового цвета и даже фиолетового из-за процессов соосаждения. Если же взять готовый осадок  $BaSO_4$  и взбалтывать его с раствором  $KMnO_4$  – осадок останется неокрашенным.



У процессов соосаждения есть свои отрицательные и положительные стороны. В результате соосаждения происходит загрязнение осадка, что отрицательно влияет на точность гравиметрического анализа и, следовательно, этот нежелательный процесс должен быть сведен до минимума. В то же время на процессах соосаждения основано выделение микропримесей из раствора и их концентрирование, что стимулирует поиски наиболее благоприятных условий проведения этого процесса.

Концентрируемый ион (микрокомпонент)	Носитель (макрокомпонент)	Минимальная концентрация микрокомпонента, г/л
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$10^{-6}$
$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ti}^{\text{IV}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6}$
$\text{Sn}^{\text{IV}}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6}$
$\text{Au}^{\text{III}}$	$\text{PbS}$	$10^{-6}$
$\text{Pu}^{\text{IV}}$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$10^{-6}$

**3. Коллоидные растворы.** Коллоидное состояние характерно для многих веществ, если их частицы имеют размер от 1 до 500 нм. Легко показать, что суммарная поверхность этих частиц огромна. Если предположить, что частицы имеют форму шара с диаметром 10 нм, то при общем объеме этих частиц  $1 \text{ см}^3$  они будут иметь площадь поверхности порядка  $100 \text{ м}^2$ .

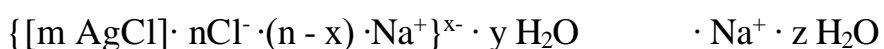
Образование коллоидных растворов может происходить при осаждении и растворении осадков и в ходе некоторых других химико-аналитических процессов. В коллоидных системах растворенное вещество находится в виде частиц размером до 500 нм, что намного превышает размеры обычных ионов и молекул в истинном растворе (5 нм), но значительно меньше, чем размеры частиц, выпадающих в осадок.

Поверхностный слой характеризуется поверхностной энергией и способностью адсорбировать те или иные частицы, в том числе ионы из раствора. *Характерной особенностью коллоидных частиц является наличие на их поверхности заряда, обусловленного избирательной адсорбцией ионов.* Именно этим фактором в значительной мере объясняется стабильность

коллоидных растворов. С химико-аналитической точки зрения важно отметить, что частицы коллоидного раствора проходят через обычные фильтры, применяемые в аналитической химии, и не выпадают в осадок даже при длительном хранении. В проходящем свете коллоидные растворы прозрачны, и лишь при боковом освещении можно заметить, что они мутные. Это явление называют эффектом Тиндаля.

Адсорбция ионов при образовании коллоидной частицы происходит по тем же закономерностям, которые наблюдаются при адсорбции ионов на осадках, т.е. преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав частицы и находящиеся в растворе в избытке. Таким образом, коллоидная частица состоит из ядра, образованного малорастворимым соединением, которое окружено двойным электрическим слоем ионов. Электронейтральная в целом частица называется мицеллой.

Коллоидная частица имеет сложное строение. Она включает в себя ядро, адсорбированные ионы, противоионы и растворитель. Существуют *лиофильные (гидрофильные)* коллоиды, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и *лиофобные (гидрофобные)* коллоиды, в которых растворитель не взаимодействует с ядрами частиц. Растворитель входит в состав гидрофобных частиц лишь как сольватная оболочка адсорбированных ионов. Рассмотрим в качестве примера строение частицы золя хлорида серебра в случае избытка хлорида натрия.

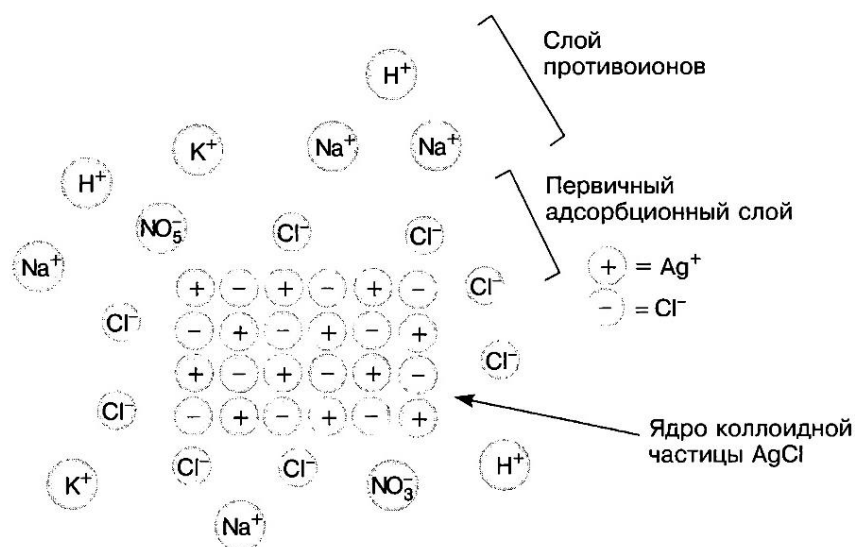


I ← ядро → I ← адсорбционный слой → I ← диффузный слой → I

I ←----- Мицелла -----> I

Заряженная частица (гранула) золя состоит из ядра (электронейтрального агрегата частиц) и адсорбированного слоя ионов и молекул растворителя. Адсорбированные ионы и противоионы с растворителем образуют адсорбционный слой. Суммарно заряд частицы равен разности зарядов адсорбированных ионов и противоионов. Вокруг частиц находится диффузный слой ионов, заряд которых равен

заряду коллоидной частицы. Коллоидная частица и диффузный слой образуют электронейтральную мицеллу.



Коллоидные частицы в растворе несут одинаковый по знаку заряд, поэтому при столкновении они взаимно отталкиваются, предотвращая укрупнение и сохраняя устойчивость системы во времени. При введении в коллоидный раствор электролитов происходит сжатие диффузного слоя и даже его разрушение, в результате чего силы отталкивания между частицами уменьшаются, частицы слипаются и выпадают в осадок - происходит коагуляция коллоидного раствора. Чем выше заряд противоиона во введенном электролите, тем при меньшей концентрации наблюдается эффект коагуляции (правило Шульце-Гарди). Гидрофильные коллоиды коагулируют только при значительных концентрациях электролита. Коагуляции коллоидов способствует также повышение температуры раствора. Таким образом, для разрушения коллоидного раствора и его коагуляции необходимо нагревание и введение электролита.



Гидрофильные коллоиды коагулируют только при значительных концентрациях электролита. Коагуляции коллоидов способствует также повышение температуры раствора. Таким образом, для разрушения коллоидного раствора и его коагуляции необходимо нагревание и введение электролита.

Промывание водой вызывает удаление коагулирующего электролита, что может восстановить условия устойчивого существования коллоида и

перевести осадок в состояние коллоидного раствора. Этот процесс называют *пептизацией* осадка. Чтобы не допустить пептизации осадка, для промывания обычно применяют не просто воду, а промывную жидкость, содержащую электролит. Очень часто в качестве промывной жидкости используют соли аммония, поскольку они удаляются при прокаливании и не вызывают, таким образом, загрязнения осадка.