ANALITIČKA HEMIJA 2-4

Taložne metode

Taložne metode su jedne od najvažnijih metoda gravimetrijske analize. Komponenta koja se određuje, izđvaja se iz rastvora taloženjem, u obliku što je moguće teže rastvornog jedinjenja poznatog hemijskog sastava. Međutim, ne mogu svi talozi da se koriste za gravimetrijska određivanja. Tako, na primer, mnogi talozi koji su od značaja za Kvalitativnu hemijsku analizu, ne nalaze primenu i kod kvantitativnog određivanja. Talozi koji se koriste u Kvantitativnoj hemijskoj analizi moraju da imaju tačno određene osobine.

Rastvorljivost taloga. Za gravimetrijska određivanja, talog mora da ima tako malu rastvorljivost da posle ceđenja, u zaostalom rastvoru, koncentracija određivanog jona bude manja od 1 ∙ 10-6 mol/dm3. Ovo je količina koja se na analitičkoj vagi ne može meriti sa tačnošću od ± 1 ∙ 10-4 g.

Čistoća taloga. Smatra se da je talog koji se izdvaja iz rastvora, hemijski potpuno čist. Međutim, to nije uvek slučaj. Čistoća taloga zavisi, između ostalog, od prisutnih supstanci u rastvoru pre i posle dodatka taložnog reagensa, jer svi talozi mogu sa sobom da povuku neke rastvorne sastojke iz rastvora. Pored ovoga, čistoća taloga zavisi i od primenjenih eksperimentalnih uslova taloženja.

Ceđenje taloga. Fizička priroda taloga mora da bude takva, da se ovaj relativno brzo i lako može ceđenjem da odvoji od rastvora, a zatim ispere od rastvornih nečistoća bez gubitaka. Pri tome čestice taloga moraju da budu takve veličine da ne prolaze kroz medijum za ceđenje.

Hemijski sastav taloga. Dobijen talog mora da bude poznatog hemijskog sastava. Sušenjem, žarenjem ili drugim operacijama, talog mora lako da se prevede u jedinjenje pogodno za merenje, takođe poznatog hemijskog sastava. Jedino pod ovim uslovima iz mase taloga može da se izračuna količina tražene komponente u uzorku.

Druge osobine taloga. Poželjno je da talog posle žarenja ili sušenja ne upija vlagu i ne reaguje sa atmosferom. Ako to nije slučaj, merenje se izvodi na način propisan metodom. Takođe je od koristi da masa bude relativno velika u odnosu na masu određivane komponente, jer se na ovaj način smanjuju greške koje nastaju bilo gubitkom taloga, bilo unošenjem nečistoća, kao i greške koje mogu da nastanu pri samom merenju.

U gravimetrijskoj analizi vrlo je važno da se za taloženje izabere odgovarajući reagens. Idealno bi bilo kada bi svaki jon imao specifičan reagens za taloženje. Međutim, kako jednim reagensom može da se staloži više jonova zajedno, to je potrebno prvo prisutne jonove razdvojiti, pa tek onda taložiti svaki jon posebno ili se drugi jon maskira, odnosno prevede u neki oblik koji neće reagovati sa reagensom za taloženje određivanog jona.

Ako neki jon daje teško rastvorne taloge sa više reagenasa, obično se izabere onaj, koji sa određivanim jonom daje talog koji ima najmanji proizvod rastvorljivosti, pod uslovom da za takvo određivanje postoji razrađen postupak.

Tako na primer, Pb2+ jon može da se staloži u obliku hlorida, sulfata, sulfida, hromata, itd. Proizvodi rastvorljivosti ovih jedinjenja su:

* KPbCl2 = 2,4 10-4
* KPbSO4 = 2,2 10-8
* KPbCrO4 = 1,8 10-14
* KPbS = 1,1 10-29

Iz navedenih vrednosti proizvoda rastvorljivosti se vidi da je najnerastvorljiviji olovo-sulfid, a najrastvorljiviji olovo-hlorid. Na osnovu ovih podataka mogao bi da se izvede zaključak da je olovo najbolje taložiti u obliku sulfida u cilju kvantitativnog određivanja. Međutim, u praksi se olovo najčešće taloži u obliku sulfata ili hromata, a ne u obliku sulfida, jer žarenjem PbS na temperaturi iznad 542°C prelazi u smešu PbS04, PbO i Pb tako da je ovaj oblik olova neupotrebljiv za gravimetrijsku anabzu.

2.2. Fizičke osobine taloga

Kako se kod taložnih metoda gravimetrijske analize, komponenta koja se određuje izdvaja u obliku teško rastvomog jedinjenja, to je potrebno da se prouče osobine taloga, kao i pojave koje su u vezi sa njim, kako bi se što tačnije odredila ispitivana supstanca.

Osobine taloga zavise od uslova taloženja kao što su: temperatura, pH rastvora, brzina dodavanja reagensa, kao i njegova koncentracija, itd. Pored toga što izdvojen talog mora da bude velike čistoće, on mora da bude pogodan za ceđenje. Najbolje je da se pri taloženju malo rastvorna supstanca izdvaja u obliku kmpnih kristala, jer veličina zrna taloga utiče na brzinu ceđenja i na potpunost odvajanja taloga od rastvora. Talog koji se sastoji od krupnih čestica ih agregata, ne samo da kvantitativno zaostaje na hartiji za ceđenje, nego je i ceđenje brzo. Međutim, ceđenje sitnozrnih taloga traje dugo vreme, jer zahteva vrlo gustu hartiju za ceđenje.

Pod neodgovarajućim uslovima taloženja, mogu da se obrazuju talozi čije su čestice tako male (1-100 ∙ 10-7 cm), da se čak ne vide golim okom. Čestice ovih dimenzija teže da ostanu suspendovane u rastvora, tako da se ne mogu odvojiti od tečnosti uobičajenim sredstvima za ceđenje. Ovako dobijena suspenzija naziva se ,Jkoloidnom suspenzijom” ih „koloidnim rastvorom”, jer često izgleda potpuno bistra i homogena.

Za anahtičara je važno da spreči stvaranje koloidnih rastvora, jer oni mogu da budu izvor mnogih grešaka.

Stvaranje koloidnih rastvora, u većini slučajeva, može da se izbegne, ako se taloženje izvodi na toplo, uz dodatak nekog inertnog elektrolita. U ovu svrhu najčešće se koriste amonijumske soli, koje potpomažu flokulaciju, odnosno spajanje manjih čestica u veće. Pored toga, rastvor za ispiranje taloga, takođe, treba da sadrži izvesnu količinu elektrohta da ne bi došlo do peptizacije, odnosno do naknadnog rastvaranja taloga. S obzirom na važnost obrazovanja koloidnih rastvora kod taložnih metoda, potrebno je da se detaljno upoznamo sa njegovim osobinama.

##### ***Čistoća izdvojenog taloga***

Posle završenog taloženja, talozi nisu uvek potpuno čisti, već mogu da sadrže različite kohčine nečistoća u zavisnosti od prirode taloga i od uslova taloženja. Zaprljanost taloga supstancama koje su normalno rastvorne u matičnom rastvoru, naziva se „koprecipitacija”. Tako na primer, ako se u rastvor BaCl2 dodaje rastvor K2S04, obrazovan talog BaS04 sadrži uvek veću ili manju količinu K2S04, iako se ova so u vodi lako rastvara.

Pojavu koprecipitacije treba razlikovati od zaprljanosti taloga koja potiče od „naknadnog taloženja”, kao i od normalnog taloženja u prisustvu tragova jonova koji sa istim taložnim reagensom daju talog. Ako se u rastvor CuS04 koji sadrži tragove Pb2+ jonova, uvodi H2S, dobijen talog CuS biće zaprljan tragovima PbS.

Kod pojave koprecipitacije razlikuju se dva osnovna oblika. Prvi se odnosi na adsorpciju na površini taloga koji je u dodiru sa matičnim rastvorom, a drugi se odnosi na okluziju stranih jonova tokom procesa rasta kristala.

##### ***Uslovi taloženja***

Osobine taloga u mnogome zavise od uslova taloženja. Mada ne postoji neko opšte pravilo koje bi moglo da se primeni u svim slučajevima, ipak pri taloženju treba obratiti pažnju na neke uslove koji utiču na dobijanje taloga koji se lako cedi i koji je relativno čist.

1. Taloženje treba da se izvodi u razblaženim rastvorima, što smanjuje koprecipitaciju taloga.
2. Taložno sredstvo se dodaje polako, uz mešanje. Na ovaj način se smanjuje stepen presićenosti rastvora pa su izdvojeni kristali veći i čistiji.
3. Uvek se dodaje mali višak taložnog sredstva što smanjuje rastvorljivost taloga (uticaj zajedničkog jona). Samo se u izuzetnim slučajevima, kada je to potrebno, dodaje veliki višak.
4. Ako na rastvorljivost i stabilnost izdvojenog taloga ne utiče temperatura, onda je bolje taloženje izvoditi na povišenoj temperaturi koja je ponekad bliska i temperaturi ključanja. Na povišenoj temperaturi se smanjuje stepen presićenosti zbog povećane rastvorljivosti prvobitno izdvojenog taloga, poboljšava se koagulacija, kao i brzina kristalizacije, što dovodi do stvaranja bolje oblikovanih kristala.
5. Ako su izdvojeni talozi kristalne prirode i ako ne postoji mogućnost za naknadno taloženje, treba da se ostave da stoje u matičnom rastvoru iz izvesno vreme, i to po pravilu na vodenom kupatilu. Ovaj proces starenja taloga smanjuje koprecipitaciju i daje taloge koji se lako cede. Uticaj starenja na želatinozne i amorfne taloge je vrlo mali.
6. Ako je dobijen talog i pored ovoga još uvek uprljan stranim supstancama, on se posle ceđenja rastvara u odgovarajućem rastvaraču i ponovo taloži. Na ovaj način se količina stranih supstanci u novoobrazovanom talogu svodi na zanemarljivu količinu.

#### 2.3. Ispiranje taloga

Izdvojen talog je obično po površini, više ili manje, zaprljan stranim supstancama koje su se nalazile u rastvori prilikom taloženja. Ispiranjem taloga, pogodno izabranim rastvorom za ispiranje, najveći deo ovih nečistoća se uklanja. Pri izbom sredstva za ispiranje treba da se vodi računa o rastvorljivosti taloga, kao i o njegovim fizičkim i hemijskim osobinama.

Čista voda se vrlo retko koristi za ispiranje taloga jer može da dođe do gubitka taloga usled peptizacije, ili njegovog rastvaranja u vodi. Pojava peptizacije je česta kod želatinoznih i pahuljičastih taloga, a retko se javlja kod kristalnih taloga. Da ne bi došlo do peptizacije, za ispiranje se koristi rastvor nekog elektrolita koji neće hemijski da reaguje sa talogom, ni tokom ispiranja, ni tokom žarenja. Pored ovoga, elektrolit treba izabrati tako da žarenjem ili sušenjem taloga (ako se talog samo suši), može potpuno da se ukloni. Zbog toga se kao elektroliti najčešće koriste rastvori amonijumskih soli, razblaženih kiselina i razblažen rastvor amonijaka. Na primer, za ispiranje Fe(OH)3 upotrebljava se razblažen rastvor NH4NO3, a za ispiranje AgCl, 1% rastvor HN03. U ovom slučaju razblažena azotna kiselina ima dvojako dejstvo: sprečava peptizaciju i smanjuje rastvorljivost taloga.

Da bi se sprečilo rastvaranje taloga tokom ispiranja, koristi se obično rastvor elektrohta koji ima zajednički jon sa izdvojenim talogom. Mali višak zajedničkog jona smanjuje rastvorljivost taloga. Kao primer može da se navede ispiranje taloga CaC2 O4 razblaženim rastvorom amonijum-oksalata.

U izvesnim slučajevima za ispiranje taloga mogu da se koriste i neki organski rastvarači iU njihova smeša sa vodom. Oni se primenjuju onda kada je rastvorljivost taloga u ovakvim rastvorima smanjena. Najčešće se koristi ili čist etanol, ili njegova smeša sa vodom ili nekim razblaženim elektrolitom. Tako je, na primer, talog PbS04 praktično nerastvoran u 50% vodenom rastvoru etanola.

Ako je izdvojeni talog so neke slabe kiseline, takođe ne sme da se ispira čistom vodom, jer može da dođe do rastvaranja taloga usled hiarolize. Kakoje proizvod ove bazne ravnoteže slabo disosovana odgovarajuća slaba kiselina i hidroksilni jonovi, to se kao sredstvo za pranje najčešće koristi razblažen rastvor amonijaka, koji suzbija hidrolizu taloga, a samim tim i sprečava njegovo rastvaranje. Zato se talog MgNH4P04 ispira razblaženim rastvorom amonijaka, jer hidrolizom najčešće nastaju HPO4- i hidroksilni jonovi.

Neki talozi mogu da budu oksidovani tokom ispiranja. U takvim slučajevima talog na hartiji za ceđenje mora uvek da bude prekriven sredstvom za ispiranje, a sredstvo za ispiranje treba da bude tako odabrano da eventualno oksidovan mali deo taloga prevede u prvobitan oblik. Tako se, na primer, talog CuS ispira zakišeljenom H2S-vodom.

Najzad, sredstvo za ispiranje ne sme da sadrži supstance koje će da utiču na dalja određivanja u rastvoru posle odvajanja taloga.

Temperatura sredstva za ispiranje može da bude različita, što zavisi od rastvorljivosti taloga. Ako je rastvorljivost taloga dovoljno mala, bolje je upotrebiti vruć rastvor za ispiranje zbog povećane rastvorljivosti stranih supstanci i bržeg ceđenja.

Talog treba da se ispere najmanjom mogućom količinom sredstva za ispiranje, kojom će se ukloniti nečistoće. Na ovaj način se gubitak koji se javlja kao posledica rastvaranja taloga prilikom ispiranja (ni jedna supstanca nije potpuno nerastvorna!), svodi na najmanju meru. Obično se u rastvoru, posle ispiranja skoro svakom manjom količinom sredstva za ispiranje, vrši kvalitativno ispitivanje jonova koji se očekuju. Onog momenta kada se dobije negativna proba na očekivane jonove kao nečistoće, ispiranje taloga je završeno.

Eksperimentalno je utvrđeno, a što može da se predstavi i matematičkim izrazom (2.1), da se dobija mnogo čistiji talog ako se ispiranje izvodi sa nekoliko manjih zapremina sredstva za ispiranje, nego sa jednom ili dve veće zapremine koje bi imale istu zapreminu kao više manjih.

Nn = N0 v / v + V (2.1)

gde su:

N0 − količina nečistoće pre ispiranja
Nn − količina nečistoća posle n ispiranja
v − zapremina rastvora za ispiranje u cm3, koja ostaje u talogu pošto se rastvor za ispiranje potpuno ocedi
V — zapremina rastvora za ispiranje u cm3 upotrebljena pri svakom ispiranju.

Nažalost, u praksi, uklanjanje nečistoća iz taloga nije baš tako jednostavno, jer se sredstvima za ispiranje uklanjaju samo nečistoće mehanički vezane na površini taloga.

Ako nečistoće nisu samo mehanički vezane za talog, mogu da se uklone tzv., pretaložavanjem, odnosno rastvaranjem taloga u odgovarajućem rastvaraču i ponovnim taloženjem.