

Tvorba zrazeniny

Mechanizmus vzniku zrazeniny je pomerne zložitý. Možno ho rozdeliť do niekoľkých fází: vznik presýteného roztoku, tvorba kryštalizačných jadier (nuklei), narastanie častíc zrazeniny a stárnutie (dozrievanie) zrazeniny.

Ióny v roztoku elektrolytu sú v neustálom pohybe. Napriek tomu, že v celku sa roztok javí ako homogénna sústava, môžu pohybujúce sa ióny vytvárať zhluky (zárodky kryštalovej štruktúry), ktoré sa však v zriedenom roztoku veľmi rýchlo opäť rozpadajú. Doba existencie zhlukov sa predlžuje s rasúcou koncentráciou látky v roztoku a zároveň rastie aj ich veľkosť. Pri určitej koncentrácii iónov, ktorá je vždy o niečo väčšia ako by odpovedalo súčinu rozpustnosti, sa utvorené zhluky (nukleá) už nestačia rozpadnúť, pútajú k sebe ďalšie ióny a začína rásť kryštálov a vylučovanie zrazeniny. Na povrchu vzniknutých kryštálikov sa z roztoku adsorbujú ióny málo rozpustnej látky a strácajú pritom časť svojej pohybovej energie. Zvyšok energie im dovoľuje len pohyb po povrchu kryštálu. Tu sa môže ión zachytiť, stratiť ďalšiu časť svojej energie a stať sa súčasťou kryštalovej mriežky, alebo sa môže odpútať, získať opäť stratenú energiu a uniknúť späť do roztoku. Kým je roztok presýtený, prevažuje vylučovanie iónov z roztoku do zrazeniny. V nasýtenom roztoku sa ustáli rovnováha, pri ktorej sa v určitom časovom intervale vylúči na povrchu častíc usadeniny rovnaký počet iónov, ktorý prejde do roztoku.

Malé častice zrazeniny sú rozpustnejšie než veľké, a preto roztok, ktorý je vzhľadom k malým časticiam nasýtený, je vzhľadom k hrubým kryštálom presýtený, takže tie môžu ľahko vzrastať na úkor jemných kryštálov. Veľmi malé častice, ak majú náboj a koloidnú povahu, môžu byť veľmi málo rozpustné a budú preto koexistovať s veľkými kryštálmi, bez toho, aby sa na nich poznateľne premieňali.

2.7.4 VLASTNOSTI SRAŽENIN

Sedliny použitelné v analytické chemii musí být málo rozpustné, dostatečně čisté a stálé. Vhodnější jsou krystalické sraženiny, které se lépe filtrují a bývají čistší než sedliny amorfí. V gravimetrii využíváme vzniku sraženin, které lze snadno převádět (sušením nebo žháním) na látky definovaného složení, pro odměrnou analýzu jsou vhodné srážecí reakce, které dovolují indikaci dosažení bodu ekvivalence.

Vlastnosti sedlin závisí nejen na jejich chemickém složení, ale také na tom, z jakého prostředí je vylučujeme a jak srážení provádíme.

Tvorba sraženiny

Mechanismus vzniku sraženiny je poměrně složitý. Lze jej rozdělit do několika fází: vznik přesyceného roztoku, tvorba krystalizačních center (nukleí), narůstání částic sraženiny a stárnutí (zrání) sraženiny.

Ionty v roztoku elektrolytu jsou v neustálém pohybu. Přesto, že v celku se roztok jeví jako homogenní soustava, mohou pohybující se ionty vytvářet shluky (zárodky krystalové mřížky), které se však ve zředěném roztoku velmi rychle opět rozpadají. Doba existence shluků se prodlužuje se stoupající koncentrací látky v roztoku a zároveň roste i jejich velikost. Při určité koncentraci iontů, která je vždy poněkud větší, než by odpovídalo součinu rozpustnosti, se utvořené shluky (nuklea) již nestačí rozpadnout, poutají k sobě další ionty a začíná růst krystalů a vylučování sraženiny. Na povrchu vzniklých krystalků se z roztoku adsorbují ionty málo rozpustné látky a ztrácejí přitom část své pohybové energie. Zbytek energie jim dovoluje jen pohyb po povrchu krystalu. Zde se může ion zachytit, ztratit další část své energie a stát se částí krystalové mřížky nebo se může odpoutat, získat opět ztracenou energii a uniknout zpět do roztoku. Dokud je roztok přesycen, převažuje vylučování iontů z roztoku do sraženiny. V nasyceném roztoku se ustaví dynamická rovnováha, při níž se v určitém časovém intervalu vyloučí na povrchu částic sedliny stejný počet iontů, který přejde do roztoku.

Malé částice sraženiny jsou rozpustnější než velké, a proto roztok, který je vzhledem k malým částicím nasycen, je vzhledem k hrubým krystalům přesycený, takže ty mohou snadno vzrůstat na úkor jemných krystalů. Velmi malé částice, pokud mají náboj a koloidní povahu, mohou být velmi málo rozpustné a budou proto koexistovat s velkými krystalami, aniž by se na ně znatelně přeměňovaly (viz str. 114 a obr. 10).

Sledováním počtu částic sraženiny získaných za různých podmínek bylo experimentálně dokázáno, že se nuklea tvoří snáze v roztocích obsahujících „zárodky“ sraženiny. Tak např. při vylučování sraženiny BaSO_4 čerstvým roztokem BaCl_2 vzniká za jinak stejných podmínek jemnější sedlina než při použití staršího a filtrovaného roztoku srážedla, který obsahuje málo „zárodků“. Také opětovanou filtrací a rekrystalizací činidla před jeho použitím k srážení se zmenšuje množství „zárodků“, a tím i počet částic sraženiny. Jako zárodky se uplatňují i nepatrné zbytky sraženiny téhož druhu nebo izomorfní povahy, ale i jiné nečistoty, které zůstávají na stěnách skleněných nádob i při pečlivém čištění běžnými způsoby (vyplachováním destilovanou vodou a vytírání pryžovou stěrkou nebo proužkem filtračního papíru). Několikahodinovým vypařováním stěn kádinky se např. podařilo zmenšit počet částic sraženiny.

Rychlost, jakou se sraženina vylučuje, i konečná velikost jejích částic má značný vliv na rozpustnost, čistotu i filtrovatelnost sraženiny. WEIMARN odvodil řadu zákonitostí, jimiž se vylučování sraženin řídí. Lze je formulovat takto:

1. Rychlost vylučování sraženiny je úměrná relativnímu přesycení roztoku. Vyjadřuje to WEIMARNŮV vztah

$$v = k(c' - c)/c, \quad (2.153)$$

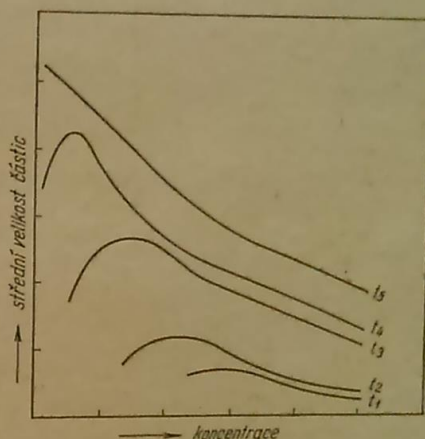
kde v je rychlost vylučování sraženiny málo rozpustné látky, c' — okamžitá koncentrace této látky v přesyceném roztoku, c — rozpustnost látky, k — konstanta.

2. Střední velikost částic sraženiny závisí na původní koncentraci roztoku. Z velmi zředěných roztoků se vylučují velmi jemné sraženiny. Se stoupající koncentrací se částice zvětšují až k určitému maximu, avšak z příliš koncentrovaných roztoků se opět vylučují jemnější sraženiny. Rozpustnější látky poskytují při srážení obvykle větší částice.

Toto pravidlo neplatí obecně a zejména z něho nelze vyvozovat, že při stejném relativním přesycení poskytnou dvě různé látky stejně veliké krystaly. Tak např. střední velikost částic síranu barnatého, vyjádřená jejich poloměrem r , se při WEIMARNŮVCH pokusech pohybovala kolem $1 \mu\text{m}$ při relativním přesycení 100; částice rozpustnějšího síranu strontnatého měly poloměr $6 \mu\text{m}$ při relativním přesycení 166.

Obr. 15. Vliv počáteční koncentrace roztoků srážené látky a doby zrání sedimentu na velikost jejich částic

Doba zrání vzrůstá od t_1 do t_4 , vliv koncentrace byl sledován v rozmezí od 10^{-3} do 1M



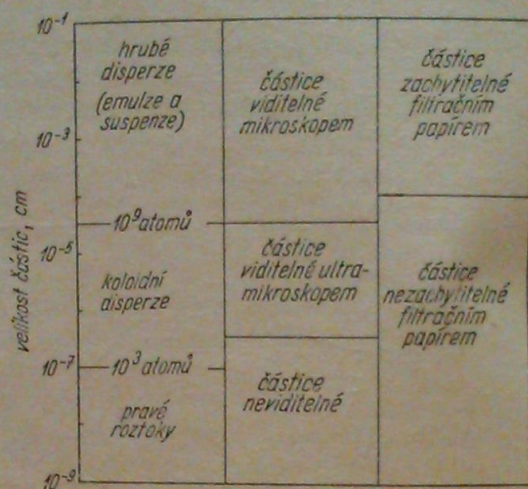
3. Střední velikost částic sraženiny roste s dobou, po kterou byla sraženina ponechána v matečném roztoku. Přitom jsou částice sraženiny nakonec tím větší, čím zředěnější byl původní roztok.

Poslední dvě pravidla znázornil WEIMARN graficky jako závislost střední velikosti částic — zjišťované v různých časových intervalech — na původní koncentraci roztoku (obr. 15). Křivky 1 až 4 probíhají maximem, jak to předpokládá pravidlo 2, křivka 5 ukazuje, že po dostatečně dlouhé době stání je sediment vyloučená z nejzředěnějšího roztoku složena z poměrně největších částic (pravidlo 3). Nejmenší koncentrace, při které WEIMARN své pokusy konal, byla $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, takže sraženiny vyloučené z nejzředěnějších roztoků se skládaly hned na počátku z dobře vyvinutých částic. Sedliny, jež vznikaly při počáteční koncentraci větší než 1M, byly rosolovité povahy a přecházely na práškovou formu teprve stáním.

Ponecháme-li sraženinu po jejím vyloučení ve styku s matečným roztokem, popř. za zvýšené teploty, mohou v ní probíhat různé změny, které zahrnujeme pod pojem stárnutí (zrání sedimentu). Mezi tyto pochody patří postupná přeměna malých nebo nedokonale vyvinutých krystalů na velké, popř. dokonale vyvinuté

nuté krystaly (síran barnatý), přechod původně vyloučené metastabilní modifikace na stabilní formu (uhličitan vápenatý, přeměna aragonitu na kalcit; šťavelan vápenatý, přeměna původně vyloučené směsi dihydrátu a trihydrátu na stabilní monohydrát), dehydratace sraženiny (hydratované kyslíčníky železa, titanu, cínu, hliníku, zirkonia a thoria) nebo polymerace původně vyloučené jednoduché látky (sírniky kobaltnatý a nikelnatý, tvorba můstků —M—S—M—).

Stárnutí sraženiny probíhá tím rychleji, čím je sedlina v daném prostředí rozpustnější, a urychluje se zahřátím (zvýšení rozpustnosti a urychlení pohybu částic v rovnovážném systému).



Obr. 16. Disperze a roztoky

Koloidní vlastnosti sraženin

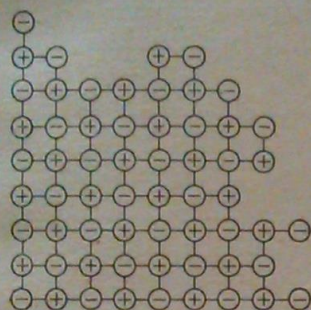
Některé látky, které jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné (sírniky, hydroxidy těžkých kovů), se při srážení nemusí vylučovat ve formě sraženiny, nýbrž vytvářejí velmi jemné částičky, rozptýlené v roztoku jako tzv. koloidní disperze. Velikost těchto částic a některé jejich vlastnosti uvádí obr. 16.

Protože koloidní částice procházejí filtrem a zadržují na svém velkém povrchu mnoho nečistot, snažíme se při vylučování sedlin pro účely analytického dělení nebo vázkového stanovení vzniku koloidních disperzí zabránit, popř. hledáme podmínky koagulace (viz str. 127) koloidní disperze za vzniku filtrovatelné sraženiny. Naproti tomu při některých metodách odměrné analýzy, při nichž pracujeme s adsorpčními indikátory, udržujeme vyloučenou látku ve stavu koloidní disperze a využíváme adsorpčních schopností koloidních částic. Také při vylučování stopových součástí z roztoku přidáváme látku schopnou tvořit koloidní disperzi a po zachycení stopové složky na povrchu koloidních částic disperzi koagulujeme a získanou směs sedlin odfiltrujeme.

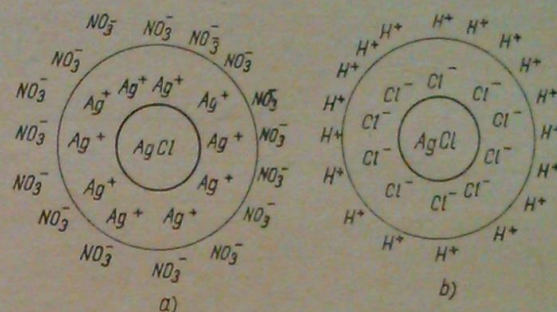
Příčinou toho, že se částice málo rozpustných látek udržují v koloidní disperzi a netvoří sedlinu, jsou odpudivé elektrostatické síly působící proti normální přitažlivosti mezi částicemi (VAN DER WAALSOVY přitažlivé síly). Odpudivé síly jsou vyvolány existencí elektrické dvojvrstvy na povrchu částic koloidní disperze a lze je odstranit rozrušením tohoto obalu.

Micela. Každá částice sraženiny je vlastně zlomkem krystalové mřížky (viz

obr. 17), která není na povrchu dokonale dobudována a povrchové náboje mají schopnost zachycovat nabitě částice z roztoku (adsorbovat je). Nejvíce se přitom adsorbují vlastní ionty sraženiny, protože do krystalové mřížky nejlépe zapadají. Tak např. částice AgCl vylučovaná z roztoku AgNO₃ přidávkem roztoku HCl adsorbují na svém povrchu na počátku srážení stříbrné ionty a po přidání nadbytku srážedla ionty chloridové. Tvoří se tak nejprve kladně a později záporně nabitě částice, které na svém povrchu zachycují opačně nabitě ionty, aby dosáhly elektroneutrality. Vzniklý útvar se nazývá micela (viz obr. 18a, b).



Obr. 17. Část povrchu krystalové mřížky



Obr. 18. Micely AgCl

a) Micela AgCl. Ag⁺ | NO₃⁻; b) micela AgCl. Cl⁻ | H⁺

Experimentálně bylo dokázáno, že změna náboje micely nenastává vždy s prvním nadbytkem srážedla, nýbrž v tzv. *izoelektrickém bodě*, kdy náboje iontů micely jsou vyrovnány. Izoelektrický bod nemusí souhlasit s bodem ekvivalence. Tak např. částice jodidu stříbrného přitahují více jodidové ionty než ionty stříbrné a v izoelektrickém bodě je v roztoku $[J^-] = 10^{-10}M$, tj. $[Ag^+] = 10^{-6}M$, jak plyne z hodnoty $K_s(AgJ) = 10^{-16}$. Tuto skutečnost vysvětluje různou afinitou krystalové mřížky k adsorbovaným vlastním iontům.

Koagulace. Souhlasné náboje micel zabraňují shlukování dispergovaných částic a vzniku sedimentu. Přidáním nadbytku elektrolytu do roztoku se dvojvrstva rozruší, částice se shluknou (koagulují) a vznikne sediment. Účinnost elektrolytů je různá a je tím větší, čím větší mají náboj.

Tak např. chlorid hlinitý je asi tisíckrát účinnější koagulační činidlo než chlorid amonný. Přesto používáme ve vázkové analýze amonných solí, neboť je můžeme z odfiltrované sraženiny snadno odstranit vyžiháním.

Množství elektrolytu potřebné ke koagulaci závisí také na stabilitě koloidní disperze. Ve vodě je stabilita disperze určována schopností dispergovaných částic poutat molekuly vody. *Lyofobní koloidy* jsou málo hydratovány a tvoří málo stálé koloidní disperze, které se vyznačují malou viskozitou a snadno koagulují přidávkem elektrolytu. Patří sem většina anorganických koloidů, např. siřnk arsenitý, síra, zlato, halogenidy stříbra. *Lyofilní koloidy* (škrob, želatina, proteiny, ale též hydratovaný Al₂O₃ a SiO₂) se chovají zcela opačně. Jsou hydratovány, tvoří stálé koloidní disperze, k jejichž koagulaci bývá zapotřebí značného nadbytku elektrolytu. Dehydratace lyofilních koloidů je velice obtížná (hydroxid hlinitý, vyloučený z vodného roztoku přidávkem amoniaku, ztrácí poslední zbytky vody až při teplotě nad 1000 °C a vzniklý Al₂O₃ je po vyžihání hygroscopický).

Lyofilní látky působí obvykle jako ochranné koloidy, tj. přidány v dostatečném množství zvyšují stabilitu disperzí koloidů lyofobních. Malé množství lyofilního koloidu může naopak uspořádat koagulaci jiné koloidní disperze, mají-li micely opačný náboj. Tak např. želatina stabilizuje koloidní disperzi AgCl při odměrném stanovení halogenidů s použitím adsorpčních indikátorů, ale umožňuje rychlou koagulaci a dokonalé vyloučení kyseliny křemičité. Zajímavé je použití ochranné vrstvy nitrobenzenu při VOLHARDOVĚ metodě (viz str. 317).

Peptizace je opakem koagulace. Nastává obvykle při filtraci a promývání koagulované sraženiny vodou. Je způsobena odstraněním elektrolytu, který koagulaci umožnil, a projevuje se vznikem nové koloidní disperze, jež prochází filtrem. Peptizaci zabráníme tím, že promýváme sedimenty roztokem elektrolytu nebo ještě lépe převedením částic sraženiny na hrubší formu (zráním).

Znečištění sedimentů

Sedlina se při srážení nikdy nevyloučí zcela čistá, vždy obsahuje alespoň v malém množství ostatní složky roztoku, včetně iontů srážedla. Pochody, které ke znečištění vedou, rozdělujeme podle KOLTHOFFA do dvou skupin: na spolsrážení a dodatečné srážení.

Spolsrážení

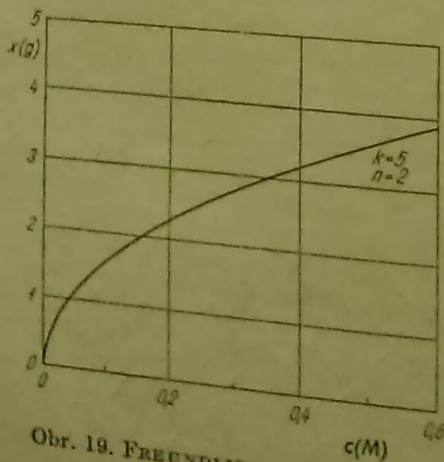
Při spolsrážení (koprecipitaci) se současně se sraženinou málo rozpustné látky vylučují i jiné součásti, ačkoliv jimi roztok není nasycen. Příčinou spolsrážení je povrchová adsorpce, tvorba směsných krystalů a okluze, popř. inkluze.

Adsorpce. Příčina adsorpce iontů na povrchu částic byla vysvětlena při výkladu vzniku koloidních disperzí. Množství adsorbovaných látek závisí na jejich vlastnostech a koncentraci i na povaze sraženiny. Nejsnáze se na povrchu sraženiny adsorbují vlastní ionty a dále takové ionty, které s ionty v krystalové mřížce tvoří málo rozpustné látky.

Tak např. síran barnatý adsorbuje za přítomnosti nadbytku barnatých iontů anionty v tomto pořadí: $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{ClO}_3^- < \text{NO}_3^-$, tj. tím více, čím méně je rozpustná příslušná barnatá sůl. Je-li v roztoku nadbytek síranových iontů, adsorbují se kationty částicemi BaSO_4 v pořadí $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$, tj. v pořadí podle klesající rozpustnosti síranů. Ionty s velkým nábojem se adsorbují více než jednomocné ionty a také snadno polarizovatelné ionty organických barviv se dobře zachycují na povrchu sraženiny.

Množství látek adsorbovaných na povrchu sraženiny závisí také na jejich koncentraci v roztoku. Pro malé koncentrace nečistot platí za stálé teploty vztah

$$x = k \cdot c^{1/n} \quad (T = \text{konst}) \quad (2.154)$$



Obr. 19. FREUNDLICHOVA adsorpční izoterma

(tzv. FREUNDLICOVA adsorpční izoterma), ze kterého vyplývá, že množství látky x , adsorbované jedním gramem sraženiny, je exponenciálně závislé na koncentraci c látky v roztoku (k a n jsou konstanty). Grafickým znázorněním vztahu (2.154) je křivka na obr. 19. Z jejího průběhu je zřejmé, že znečišťování sedimentu adsorpcí je relativně největší při malých koncentracích nečistot. Tím můžeme vysvětlit, proč se poslední zbytky nečistot tak obtížně ze sedimentu odstraňují. Při velké koncentraci nečistot dosahuje adsorpční izoterma maxima, neboť povrch sraženiny je již nasycen.

Znečištění sedimentu adsorpcí je tím větší, čím větší je povrch sedimentu; sraženiny získané koagulací koloidních disperzí jsou vždy více znečištěny než hrubé krystalické látky.

Okluze je znečištění sraženiny uvnitř jejích částic, způsobené mechanickým strháváním cizích součástí roztoku při srážení a dalším narůstáním krystalů sraženiny kolem zachycené nečistoty. Znečištění okluzí obvykle vzrůstá s koncentrací roztoku a rychlostí vylučování sraženiny. Okludované nečistoty se z velké části odstraní při rekrystalizaci (zrání) sedimentu.

Vnitřní znečištění sedimentu může být někdy způsobeno i mechanickým uzavřením matečného roztoku při růstu krystalů, tzv. inkluzí.

Směsné krystaly. Ionty, které se od sebe neliší svými poloměry o více než 10 až 15 % a krystalují ve stejné krystalografické soustavě, se mohou izomorfně zastupovat v krystalové mřížce a poskytovat v libovolném poměru tuhé roztoky, tzv. směsné krystaly. Nejsnáze se zastupují ionty se stejnými náboji.

Směsné krystaly vytvářejí např. AgCl a AgBr ($r_{Br^-} = r_{Cl^-} + 5,5 \%$), Ba(JO₃)₂ a Pb(JO₃)₂ ($r_{Ba^{2+}} = r_{Pb^{2+}} + 11,2 \%$), BaSO₄ a RaSO₄ ($r_{Ra^{2+}} = r_{Ba^{2+}} + 10 \%$). Někdy mohou být v krystalové mřížce zastoupeny oba ionty, jak je tomu např. ve směsných krystalech BaSO₄ a KMnO₄ nebo BaSO₄ a KBF₄.

Znečištění sraženiny vznikem směsných krystalů je v analytické chemii věnována velká pozornost, neboť cizí ionty se rozdělují mezi sraženinu a roztok vždy v určitém poměru, bez zřetele na původní molární poměr mezi koncentrací srážěného a spolusrážěného iontu v roztoku. Tento poměr lze jen v malé míře ovlivnit podmínkami srážení (teplotou, rychlostí srážení, celkovou koncentrací solí v roztoku), takže sediment znečištěnou tvorbou směsných krystalů nelze přečistit opakovaným srážením tímž činidlem.

Dodatečné srážení

Při dodatečném neboli indukovaném srážení se vyloučí nejprve čistá sedimentina a její přítomnost v roztoku pak indukuje postupné vylučování dalších součástí, jimiž byl roztok nad sedimentinou přesycen, které by se však samy ještě nevyloučily.

Dodatečné srážení si vysvětlujeme podstatným zvýšením koncentrace činidla v blízkosti povrchu částic původně vyloučené sraženiny, které je způsobeno adsorpcí iontů srážedla na těchto částicích. Je též pravděpodobné, že se vodíkové ionty, zachycené v micelách původní sraženiny, nahrazují dodatečně jinými kationty z roztoku nad sraženinou.

Tak např. štavellan hořečnatý ($pK_s = 4,1$) se nevylučuje současně se štavellanem vápenatým, jehož molární rozpustnost je asi stokrát menší ($pK_s = 8,8$), nýbrž teprve dodatečně, ponecháme-li sraženinu vápníku příliš dlouho ve styku s matečným roztokem. Sírnik zinečnatý ($pK_s' = 3,7$, při $pH = 1$) tvoří přesycené roztoky, z nichž se zvolna vylučuje za přítomnosti sedimentu sírníku měďnatého, vizmutitého nebo rtuťnatého.

