

Лекция 20

Гравиметрический  
метод анализа

(гравиметрия).

# План

1. Сущность гравиметрического анализа. Классификация методов гравиметрического анализа.
2. Основные этапы гравиметрического определения. Выбор и расчет массы навески анализируемой пробы.
3. Основные требования, предъявляемые к осадителю. Расчет объема осадителя.
4. Осаждение (получение осаждаемой формы). Требования к осаждаемой форме. Условия получения и структура осадков.
5. Загрязнение осадков.
6. Фильтрация и промывание осадков.
7. Получение гравиметрической формы. Требования, предъявляемые к гравиметрической форме.
8. Расчеты в гравиметрии. Гравиметрический фактор.
9. Применение гравиметрического анализа.
10. Достоинства и недостатки гравиметрии.

# 1. Сущность гравиметрического анализа. Классификация методов гравиметрического анализа.

- В гравиметрическом анализе используется **прямое определение массы** вещества при помощи взвешивания.
- Определение массы является и начальной, и конечной стадией анализа.
- Основной прибор – аналитические весы.



# Гравиметрический метод анализа основан на законах:

- сохранения массы вещества при химических превращениях;
- постоянства состава;
- законе эквивалентов.

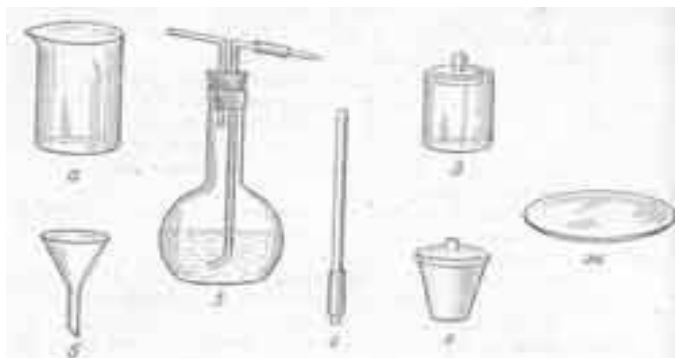
В основе гравиметрического метода анализа лежат *различные химические реакции*

- разложения,
- замещения
- обмена
- комплексообразования.



# Оборудование

**Стаканы.** В гравиметрическом методе анализа применяют химические стаканы различной вместимости. Для осаждения кристаллических осадков обычно применяют стаканы с носиком вместимостью 200-250 мл, для осаждения аморфных осадков – стаканы вместимостью 100-150 мл.



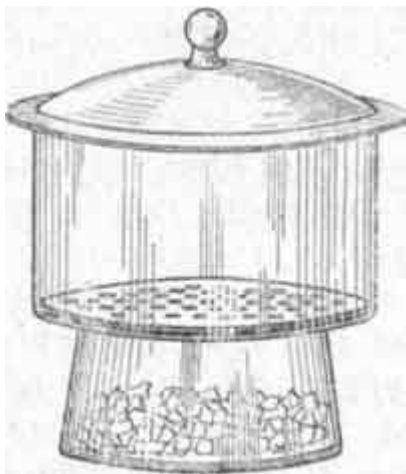
**Воронки,** применяемые для фильтрования, могут быть различного диаметра, в зависимости от количества отделяемого осадка: они должны иметь наклон стенок  $60^\circ$  и удлиненный косо срезанный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней, благодаря этому увеличивается скорость фильтрования и промывания осадка.

**Тигли.** Фарфоровые тигли применяют для высокотемпературного прокаливания осадков. Фарфоровые тигли можно нагревать до температур не выше  $1200^{\circ}\text{C}$ . Кроме фарфоровых тиглей в гравиметрическом анализе для высокотемпературного сплавления и прокаливания металлические, кварцевые и другие тигли. До окончания всех операций тигли нельзя брать руками, а только при помощи металлических щипцов.

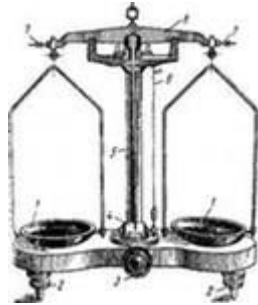
Стеклянные фильтрующие тигли представляют собой стеклянные тигли с вплавленными фильтрующими пластинками из прессованного пористого стекла. Их применяют для фильтрования с последующим высушиванием в сушильном шкафу осадков, которые разлагаются при высоких температурах.



**Эксикаторы** применяют для охлаждения тиглей при доведении их массы до постоянного значения, а также для хранения прокаленных тиглей и высушивания. В качестве осушителя в эксикаторах чаще всего применяют безводный хлорид кальция, реже - концентрированную  $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$  и др. При работе с эксикатором необходимо соблюдать следующие правила: 1) необходимо следить, чтобы притертые части всегда были смазаны; 2) перенося эксикатор, обязательно следует придерживать его крышку; 3) поместив горячий тигель в эксикатор, крышку эксикатора оставляют приоткрытой в течение 3-5 минут, пока воздух внутри эксикатора не прогреется; 4) нельзя оставлять эксикатор открытым; 5) открывая и закрывая эксикатор, крышку следует сдвигать в сторону, а не поднимать.



Кроме перечисленной посуды применяют также стеклянные палочки обычные и с резиновыми насадками, часовые стекла для накрывания стаканов с осадками, промывалки, мерные цилиндры и др.





# Гравиметрический (весовой)

**метод анализа** основан на измерении массы определяемого компонента после его выделения в виде гравиметрической формы.

Классическое название метода - весовой анализ.

**Аналитическим сигналом в гравиметрии является –масса.**

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества при химических превращениях и является наиболее точным из химических методов анализа: предел обнаружения составляет 0,10 %; правильность (относительная ошибка метода)  $\pm 0,2$  %.

*В гравиметрическом анализе используют следующие методы:*

- **Осаждения,**
- **отгонки (прямая и косвенная),**
- **выделения,**
- **термогравиметрию,**
- **электрогравиметрию.**

**1) В методе осаждения** определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом, образуя малорастворимое соединение.

После проведения ряда аналитических операций твердый осадок известного состава взвешивают и проводят необходимые вычисления.

### **Последовательность аналитических операций в гравиметрическом методе осаждения:**

1. Расчет массы навески анализируемого вещества и ее взвешивание
2. Растворение навески.
3. Создание условий осаждения.
4. Осаждение (получение осажденной формы).
5. Отделение осадка фильтрованием.
6. Промывание осадка.
7. Получение гравиметрической формы (высушивание, прокаливание до постоянной массы).
8. Взвешивание гравиметрической формы.
9. Расчет результатов анализа.

## 2) Методы отгонки

основаны на выделении исследуемого компонента в виде летучего соединения, чаще всего под воздействием  $t^\circ$  или кислоты.

Методы отгонки подразделяют на прямые и косвенные.

В методе **прямой отгонки** определяемый компонент выделяют из пробы в виде газообразного продукта, улавливают и затем определяют его массу.

Так, при определении содержания  $\text{CO}_2$  в карбонате кальция  $\text{CaCO}_3$  методом отгонки анализируемый образец (навеску) карбоната кальция растворяют в кислоте:



Выделяющийся диоксид углерода количественно поглощают и измеряют его массу по увеличению общей массы поглотителя.

В методах **косвенной отгонки** массу газообразного продукта определяют по разности масс анализируемого компонента до и после термической обработки.

В практике фармацевтического анализа этот метод широко применяется при определении влажности лекарственных препаратов, растительного сырья.

### 3) **Методы выделения**

основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества. Этот принцип положен в основу электрогравиметрического метода анализа, в котором определяемый компонент выделяется из раствора в результате электрохимических реакций, протекающих на электродах.

**Методы выделения** применимы для количественного определения элементов, достаточно устойчивых в свободном состоянии, например, золота, серебра, меди, ртути и т.д. Выделить элементы из растворов или минералов в свободном виде можно с помощью веществ-восстановителей (окислителей) или электрического тока.

## 4) В термогравиметрическом анализе

фиксируют изменение массы вещества в процессе нагревания, что позволяет судить о происходящих превращениях и установить состав образующихся промежуточных продуктов. Термогравиметрический анализ осуществляют при помощи приборов дериватографов. В ходе эксперимента фиксируют изменение массы анализируемого образца (ось ординат) в зависимости от времени или температуры (ось абсцисс) и представляют в виде термогравиметрической кривой - термогравиграммы. Термогравиметрия широко используется для исследования изменения состава вещества и выбора условий высушивания или прокаливания осадков.

## 5) Электрогравиметрический анализ

основанна на электролитическом выделении металлов и взвешивании полученного на электроде осадка. Основным физическим условием электролитического разделения металлов является определенное напряжение, при котором осаждаются одни и не выделяются другие металлы.

Среди гравиметрических методов анализа наиболее широко применяют метод осаждения.

## 2. ВЫБОР МАССЫ НАВЕСКИ В ГРАВИМЕТРИИ.

Точность анализа зависит как от массы навески, так и от массы гравиметрической формы, получаемой из нее.

**Навеска** – масса вещества, необходимая для выполнения анализа.

Должна быть взята такая навеска, чтобы при ее взвешивании и при взвешивании полученной из нее гравиметрической формы ошибка не превышала  $\pm 0,2 \%$ .

При расчете оптимальной массы навески анализируемого вещества учитывают :

- возможную массовую долю определяемого компонента в анализируемой пробе и в гравиметрической форме,
- массу гравиметрической формы,
- систематическую ошибку взвешивания на аналитических весах (обычно  $\pm 0,0002$  г),
- характер получаемого осадка - аморфный, мелко кристаллический, крупнокристаллический.

Относительная ошибка  $\varepsilon$  взвешивания на аналитических весах определяется соотношением (1):

$$\varepsilon = \Delta m \cdot 100\% / m, \quad (1)$$

где  $\Delta m = 0,0002$  г,  $m$  - навеска анализируемого вещества в граммах. Поскольку относительная ошибка гравиметрического анализа не должна превышать по абсолютной величине  $0,2\%$ , а она определяется относительной погрешностью взвешивания, то  $\varepsilon = 0,2\%$  (не больше). Тогда, согласно (1),

$$0,2\% = 0,0002 \cdot 100\% / m.$$

Следовательно, оптимальная масса  $m$  навески, при которой допустима относительная ошибка гравиметрического анализа не более  $\pm 0,2\%$ , должна быть не меньше чем

$$m = 0,0002 \cdot 100 \% / 0,2 = 0,1 \text{ г.}$$

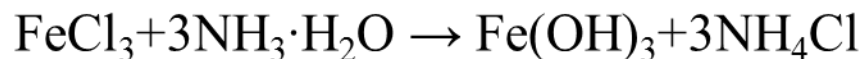
- На практике при расчете оптимальной массы исходной навески исходят из того, чтобы оптимальная масса конечной гравиметрической формы была бы не меньше  $0,1$  г.



- В результате обобщения многочисленных исследований было рекомендовано задавать оптимальную массу гравиметрической формы следующей:
  - для объемистых аморфных осадков - около 0,1 г,
  - для кристаллических осадков - от 0,1 до 0,5 г (для легких осадков от 0,1 до 0,2 г, для тяжелых осадков - от 0,4 до 0,5 г).

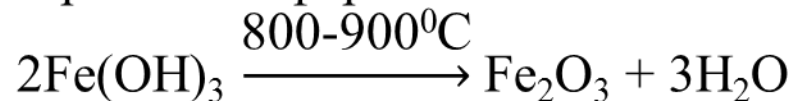
*Пример 1.* Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении железа(III) в хлориде  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждением раствором аммиака в виде гидроксида железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием осаждаемой формы до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гравиметрическая форма).

Получение осаждаемой формы:



Осаждаемая форма представляет собой аморфный сильно гидратированный осадок гидроксида железа(III), практически нерастворимый в воде.

Получение гравиметрической формы:



- В соответствии с изложенным выше (осадок аморфный) задаваемую массу гравиметрической формы примем равной  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,1$  г.
- Число атомов железа(III) в одном моле гравиметрической формы равно двум, а в одном моле исходного хлорида железа(III) - единице. Следовательно, число молей хлорида железа(III) в исходной навеске должно быть в два раза больше числа молей оксида железа(III) в навеске гравиметрической формы. Тогда масса исходной навески хлорида железа(III) будет равна:
- $$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$= 2 \cdot 0,1 \cdot 270,3 / 159,7 = 0,340 \text{ г.}$$
- Таким образом, масса исходной навески хлорида железа(III) не должна быть меньше  $\sim 0,340$  г.

# *Взвешивание (взятие) навески*

- Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания, чаще всего равной  $\pm 0,0002$  г. Обычно навеску помещают в чистый сухой стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на тех же аналитических весах. Иногда навеску вначале взвешивают на технических или аптечных весах и уже после этого - на аналитических весах. По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески.

## *Растворение навески*

- Навеску растворяют в подходящем растворителе в условиях, предусмотренных методикой анализа. Наиболее часто в качестве растворителя применяют дистиллированную воду или водные растворы кислот. Если в качестве растворителя используют дистиллированную воду, то в оптимальном варианте берут 100-150 мл воды.

# Взятие навески

1. Берут чистый бюкс, маркируют его графитовым карандашом на пришлифованной части и помещают в сушильный шкаф с температурой 120-125°C.
2. Через 45-60 мин. помещают бюкс с помощью тигельных щипцов в эксикатор. Когда бюкс остынет до температуры аналитических весов, взвешивают его и записывают результат в лабораторный журнал.
3. Повторяют высушивание бюкса еще 1-2 раза по 30 мин., чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание заканчивают, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться не более, чем на 0,0002 г.
4. В подготовленный бюкс помещают 1,5-2,0 г свежеперекристаллизованного воздушно-сухого хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и взвешивают на аналитических весах.

# Высушивание навески

1. помещают бюкс в сушильный шкаф. Первое высушивание соли проводится 1,5-2,0 часа, строго следя, чтобы температура находилась в пределах 120-125°C. При более высокой температуре возможно частичное разложение и улетучивание соли, а при более низкой – не вся кристаллизационная вода будет удалена.
2. Затем переносят бюкс в эксикатор, оставляют охлаждаться на 15-20 мин., т. е. доводят бюкс с его содержимым до постоянной массы.

# Растворение навески анализируемого вещества

Для растворения навеску анализируемого вещества переносят (т. е. осторожно пересыпают) в чистый химический стакан нужного объема. Подходящий растворитель подбирают заранее, делая пробы с отдельными порциями вещества. Если предварительной пробой было установлено, что анализируемое вещество растворимо в воде, то навеску растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды. При необходимости содержимое стакана нагревают на асбестированной сетке или на водяной бане, накрыв стакан часовым стеклом и не допуская кипения раствора.

Если исследуемое вещество не растворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусной, соляной, серной, азотной) или царской водки. Количество той или иной кислоты, необходимое для растворения, вычисляют (с учетом ее концентрации) по уравнению реакции.

Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например, известняк  $\text{CaCO}_3$  следует растворять в соляной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ . Навеску растворяют в кислоте осторожно, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) увлекают с собой капельки раствора.

**Разложение малорастворимых неорганических веществ.** Разложение пробы малорастворимого неорганического вещества осуществляют «мокрым» путем (действием кислот) или «сухим» путем (сплавлением с карбонатом натрия, едкими щелочами и другими плавнями).

Азотная кислота как сильный окислитель растворяет медь, серебро, ртуть, мышьяк, висмут, бор, кадмий, германий, ванадий, марганец, молибден и некоторые другие металлы. В концентрированной серной кислоте растворяют сплавы олова, сурьмы, свинца, а также ферротитан. «Нержавеющие» (легированные) стали растворяют в хлорной кислоте.

Золото и платину растворяют в царской водке (конц.  $\text{HCl}$  и конц.  $\text{HNO}_3$ ), которая действует и как окислитель, и как комплексообразователь; в результате такой обработки получают комплексные хлориды этих металлов. Вольфрамовые сплавы, молибден и ферромolibден, цирконий и тантал растворяются в смеси азотной и плавиковой кислоте образованием комплексных фторидов. Наиболее подходящий метод выбирают исходя из особенностей анализируемого материала.

## 4. Требования, предъявляемые к осадителю. Расчет объема осадителя.

- 1. Осадитель** должен быть специфичен, т.е. он должен осаждать данный ион и не осаждать другие. Например,  $\text{Al}^{3+}$  нельзя осадить в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ , с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$ , т.к. в этом случае получается смешанный осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Учитывая амфотерность алюминия,  $\text{Al}^{3+}$  следует осаждать с помощью  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который не дает осадка с  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 2. Осадитель** должен быть легко удаляемым (летучим) для очищения осадка на стадии высушивания и прокаливания. Пример:  $\text{Ag}^+$  в виде  $\text{AgCl}$  с помощью  $\text{HCl}$ , а не  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а не  $\text{NaOH}$ .

# Требования, предъявляемые к осадителю

**3. Осадитель** должен образовывать осадок с максимально малой растворимостью, т.е. с малым значением ПР.

*Для однокатионных соединений  $\text{BaSO}_4$  имеет минимальную величину ПР, следовательно при определении  $\text{Ba}^{2+}$  будут минимальные потери.*

Соединение	$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$\text{BaCO}_3$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaSO}_4$
$K_s$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$ min



## Требования, предъявляемые к осадителю

4. При выборе осадителя нужно точно рассчитывать необходимый избыток осадителя, т.к. при его излишнем количестве возможно:

- проявление амфотерности ( в случае образования гидроксидов), приводящее к растворению осадка;
- образование комплексных и кислых солей

- К важнейшим неорганическим осадителям относятся растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и др.
- В качестве органических осадителей применяют растворы диметилглиоксима, 1-нитрозо-2-нафтола, 8-оксихиналина, щавелевой кислоты и т. д.

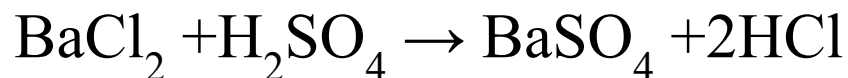
## Преимущества органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, по сравнению с неорганическими осадителями.

- 1) Внутрикомплексные соединения металлов, как правило, обладают незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого катиона металла.
- 2) Адсорбционная способность осадков внутрикомплексных соединений, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, ниже адсорбционной способности неорганических осадков с ионной структурой. Поэтому осадки внутрикомплексных соединений адсорбируют из раствора меньше примесей и получаются более чистыми.
- 3) Возможно селективное или даже специфическое осаждение того или иного катиона металла из раствора в присутствии других катионов.
- 4) Благодаря сравнительно большой молекулярной массе внутрикомплексных соединений относительная ошибка определения понижается (уменьшается значение гравиметрического фактора  $F$ ) по сравнению с использованием неорганических осадителей с невысокой молекулярной массой.

# Расчет объема раствора осадителя

- **Расчет объема раствора осадителя** проводят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации. Применяют избыток осадителя, при этом масса осаждаемого вещества, остающаяся в растворе вследствие некоторой (пусть и незначительной) его растворимости, не должна, как правило, превышать 0,0002 г, т. е. ошибки взвешивания на аналитических весах. В противном случае необходимо вносить поправки на потери определяемого компонента вследствие частичного растворения осадка.
- **Пример.** Рассчитаем количество осадителя и оптимальный объем раствора осадителя для гравиметрического определения серной кислоты в виде сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  (осаждаемая и гравиметрическая форма). Ориентировочная масса серной кислоты в растворе объемом 100 мл около 0,2 г:  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$  г. Осадитель - водный 0,2 моль/л раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ .

- При прибавлении раствора осадителя к анализируемому раствору серной кислоты выделяется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария (осаждаемая форма):



- Осадок (после его созревания под маточным раствором) отделяют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

### *Решение.*

- 1) Рассчитаем приблизительное количество  $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  серной кислоты в анализируемом растворе:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 / 98,08 \approx 0,002 \text{ моль.}$$

- 2) Рассчитаем объем  $V(\text{BaCl}_2)$  0,2 моль/л раствора хлорида бария, необходимый для стехиометрического превращения всей серной кислоты в сульфат бария. Количество хлорида бария, требуемое для связывания 0,002 моля серной кислоты, также равно 0,002 моля, что следует из стехиометрии реакции.

В 1000 мл 0,2 моль/л раствора  $BaCl_2$  содержится 0,2 моля  $BaCl_2$

В  $V(BaCl_2)$  мл 0,2 моль/л того же раствора содержится 0,002 моля  $BaCl_2$ . Следовательно,

$$V(BaCl_2) = 0,002 \cdot 1000 / 0,2 = 10 \text{ мл.}$$

3) Поскольку осадитель - хлорид бария - нелетучее вещество, то в соответствии с изложенным выше следует брать примерно полтора кратный его избыток, т. е. оптимальный объем раствора осадителя равен  $1,5 \cdot 10 \text{ мл} = 15 \text{ мл}$ .

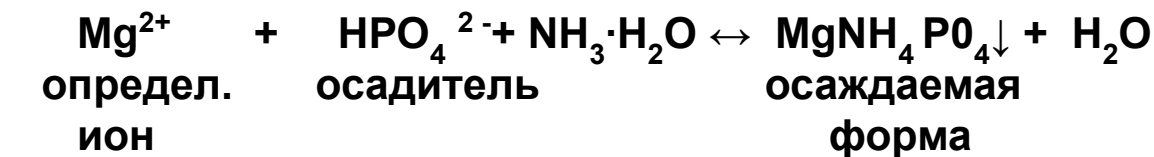
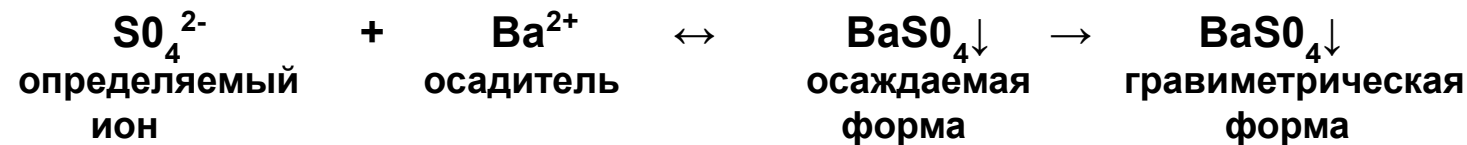
В приведенном примере была известна молярная концентрация раствора осадителя. Если же задается не молярная концентрация, а массовая доля осадителя в растворе, то для расчета количества осадителя и объема раствора осадителя необходимо знать плотность раствора осадителя.

# 4. ОСАЖДЕНИЕ (ПОЛУЧЕНИЕ ОСАЖДАЕМОЙ ФОРМЫ). ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ОСАЖДАЕМОЙ ФОРМЕ.

В гравиметрическом методе осаждения существуют понятия осаждаемой и гравиметрической форм вещества.

**Осаждаемой формой** называют соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора.

Представим схемы гравиметрического определения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .



# Осаждение.

## Факторы, влияющие на полноту осаждения осадка

### 1. Количество осадителя

### 2. Солевой эффект

- Наличие посторонних ионов в растворе повышает растворимость осадков за счет увеличения ионной силы раствора. Чем больше концентрация индифферентных ионов в растворе, тем меньше величины коэффициентов активности, и тем сильнее отличаются величины активности ионов от их концентраций
- Чем меньше коэффициент активности, тем больше растворимость соединений



## Осаждение.

*Факторы, влияющие на полноту осаждения осадка*

### 3. Температура раствора

При увеличении температуры от 100 до 1000°С растворимость  $\text{BaSO}_4$  увеличивается в 1,8 раз; растворимость  $\text{AgCl}$  увеличивается в 25 раз; растворимость же  $\text{CaSO}_4$  сначала увеличивается, а потом уменьшается.

# Осаждение.

## Факторы, влияющие на полноту осаждения осадка

### 4. Кислотность раствора

- Величина рН раствора сильно влияет на полноту осаждения осадков, в состав которых входят анионы *слабых кислот* или *группа  $OH^-$* .
- Величина рН раствора оказывает влияние на полноту осаждения осадков, в состав которых входят анионы *сильных кислот*. Некоторые соли растворяются в избытке *кислоты-осадителя* по причине
  - комплексообразования
  - образования кислых солей
  - солевого эффекта

# Осаждение.

## Факторы, влияющие на полноту осаждения осадка

### 5. Образование коллоидных систем

Такие осадки, как  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AgCl}$ , склонны образовывать коллоидные растворы, которые легко переходят в фильтрат, приводя тем самым к большим потерям. В этом случае необходимо принимать особые меры по разрушению коллоидов, то есть образованию устойчивых гелей.- Осаждение проводят в присутствии сильных электролитов

### 6. Размеры частиц образуемого осадка

Полнота осаждения зависит от размеров частиц осадка, т.е. от дисперсности частиц. Крупные частицы менее растворимы, чем мелкие, поэтому очень важно получить по возможности более крупные частицы осадка

# Кристаллические осадки.

- При образовании кристаллических осадков выделение вещества из раствора идет на поверхности уже образовавшихся зародышей, за счет их постепенного роста.
- **Условия образования:**
  1. Использование разбавленных и нагретых растворов пробы и осадителя, т.к. более крупные кристаллы образуются в растворе, содержащем меньшее число зародышей, а также предварительное подкисление раствора пробы.
  2. Медленное добавление осадителя (в первые моменты буквально по каплям) с целью предотвратить образование большого количества зародышевых частиц.
  3. Постоянное перемешивание раствора, препятствующее образованию новых зародышей.
  4. Использование стадии «старения» осадка. В ходе «старения - созревания» мелкие кристаллы растворяются, а крупные кристаллы – увеличиваются из-за обмена ионов кристаллической решетки с ионами раствора на поверхности кристалла, при этом осадок очищается, примеси переходят в раствор.

# *Аморфные осадки*

При образовании аморфных осадков в первый же момент слияния растворов образуется большое количество зародышевых кристаллов, впоследствии соединяющиеся (слипающиеся) в более крупные агрегаты, которые и оседают на дно.

**Таким образом, аморфные осадки фактически состоят из мельчайших кристаллов. Псевдокристаллические осадки.**

# Аморфные осадки

Процессы, происходящие при образовании аморфных осадков

- 1) **Коагуляция** - слипание мелких частиц в крупные агрегаты (с определенным электрическим зарядом), оседающие из раствора в виде хлопьев (т.наз. Гель).
- 2) **Пептизация** – обратный процесс разрушения (растворения) осадка, превращение геля в коллоид из-за потери электрического заряда.

# Условия образования аморфных осадков :

1. Обязательное присутствие электролита-коагулятора (соли аммония и кислоты).
  2. Осаждение из концентрированных растворов при нагревании для разрушения гидратной оболочки коллоидных частиц и одновременного уменьшения адсорбции ионов, которые придают коллоидным частицам заряд и препятствуют процессам слипания.
  3. Быстрое приливание осадителя для получения максимального количества зародышевых кристаллов.
- ❖ Добавление сразу по окончании осаждения большого количества горячей воды для вымывания примесей с поверхности осадка (из-за быстрого добавления осадителя происходит усиление адсорбции).- Прием Коренмана
  - ❖ Отделение осадка от маточного раствора (фильтрованием) сразу по окончании осаждения для предотвращения «созревания» - загрязнения осадка примесями из раствора.

# Требования, предъявляемые к осаждаемой форме (ОсФ):

1. Осадок должен быть не растворим. В растворе после осаждения может оставаться не более  $1 \cdot 10^{-4}$  г (величина погрешности взвешивания на аналитических весах) массы аналита, т.е. не более  $1 \cdot 10^{-6}$  М
2. Желательно, чтобы осадок был крупнокристаллическим, т. к. такой осадок проще промывать и отделять.
3. Осадок не должен содержать посторонних примесей.
4. Полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся (что определяет преимущества кристаллических осадков).
5. Осаждаемая форма должна легко переходить в гравиметрическую форму.
6. Осаждаемая форма может соответствовать гравиметрической.



# 6. Загрязнение осадков

1. **Соосаждение** - попадание в осадок посторонних компонентов, содержащихся в растворе, которые сами по себе в данных условиях осадка не образуют.

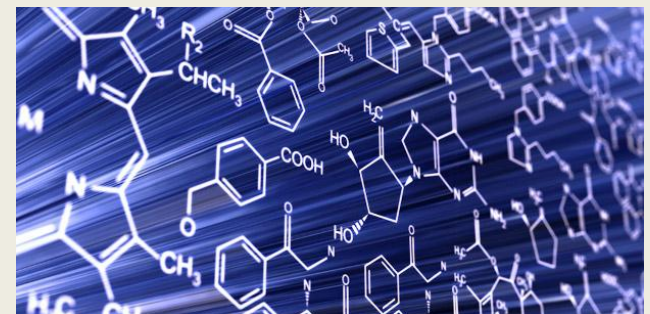
Основная причина – адсорбция развитой поверхностью осадка ионов из маточного раствора.

Правила Панета-Фаянса-Гана преимущественной адсорбции:

- собственные ионы осадка;
- посторонние ионы, способные к образованию малодиссоциированных соединений с ионами осадка;
- посторонние ионы с большим зарядом и размерами;
- ионы с большей концентрацией в растворе.

## Предотвращение соосаждения:

1. Получение крупнокристаллических осадков при повышенной  $T^\circ$  (С, 2)
2. Промывание осадка,
3. Перекристаллизация (старение) осадка



# Загрязнение осадков

Различают следующие виды соосаждения: *адсорбцию, изоморфизм, окклюзию и послеосаждение.*

**1. Адсорбция** - поглощение примесей поверхностью частиц осадка.

Возможность загрязнения вследствие адсорбции наиболее вероятна для мелкокристаллических осадков. Т.к. адсорбция – экзотермический процесс, то понижение температуры способствует увеличению сорбции. Нагревание, наоборот, усиливает десорбцию.

С повышением температуры количество адсорбированных примесей уменьшается.

# Загрязнение осадков

**2. Окклюзия** - механический захват примесей при образовании осадка. Окклюдированные вещества находятся внутри частиц осадка, но не участвуют в построении кристаллической решетки.

Причина – быстрый рост кристаллов или агрегатов осадка

Предупреждение окклюзии- медленное добавление осадителя.

Устранение окклюзии:

- 1) переосаждение осадка;
- 2) перекристаллизация (старение) осадка.

# Загрязнение осадков

Механический захват примесей маточного раствора и молекул растворителя характерен для образования аморфных осадков



# Загрязнение осадков

## 3. Образование смешанных (изоморфных) кристаллов (изоморфное соосаждение)

- ❖ Причина изоморфизма – близость величин зарядов и размеров основных ионов осадка и посторонних ионов.

**Пример:** розовый цвет осадка  $\text{BaSO}_4$  в присутствии  $\text{KMnO}_4$  или желтый – в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

- ❖ Предотвращение изоморфизма – удаление посторонних ионов из раствора до начала осаждения.

# Загрязнение осадков

4. Последующее осаждение - это процесс перехода примесей в осадок при длительном контакте с раствором.

**Пример:** Осаждение на поверхности  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  с  $K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$  осадка  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  с  $K_s = 8,5 \cdot 10^{-5}$ .

Предупреждение последовательного осаждения:

- 1) отделение осадка от раствора сразу после осаждения;
- 2) переосаждение осадка.

# 7. Фильтрация и промывание осадков

- ❖ Фильтрация – отделение твердой фазы осадка от маточного раствора.
- ❖ Для ускорения фильтрации проводят декантацию.
- ❖ **Декантация** – сливание жидкости с отстоявшегося осадка.
- ❖ Для отделения осадка применяют следующий фильтрующий (пористый) материал: бумага (беззольные фильтры разной плотности – маркировка по цвету упаковки: черная, синяя, красная, белая и желтая «лента»), вата, ткань, стекло (фильтры пористые Шотта), фарфор (керамиковые фильтры и тигли фильтрующие Гуча), асбест.
- ❖ Материал фильтра определяют:
  - свойства и структура осадка;
  - размер частиц;
  - температура дальнейшей обработки осадка.
- ❖ Скорость фильтрации определяют:
  - величина частиц осадка;
  - структура осадка;
  - условия фильтрации.



# Фильтрация и промывание осадков

**Промывание** – очищение осадка от остатков маточного раствора и сорбированных примесей.

Промывная жидкость выбирается по типу промываемого осадка.

Для аморфных осадков – растворы сильных электролитов (для предотвращения пептизации).

Для кристаллических осадков – очищенная вода, разбавленные растворы осадителей (для уменьшения растворимости).



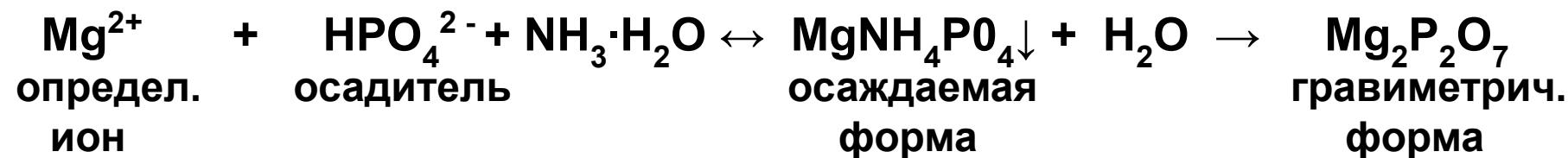
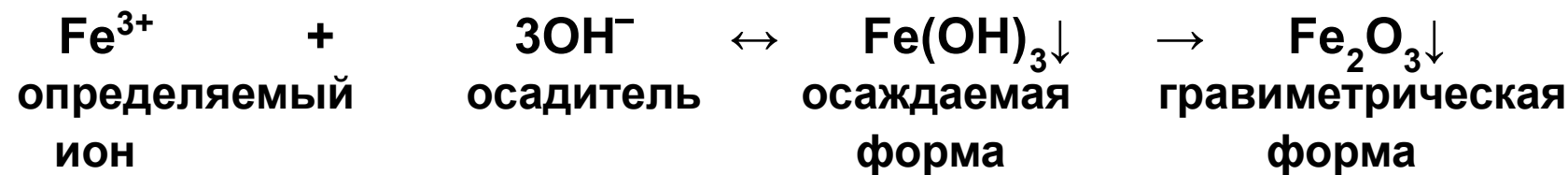
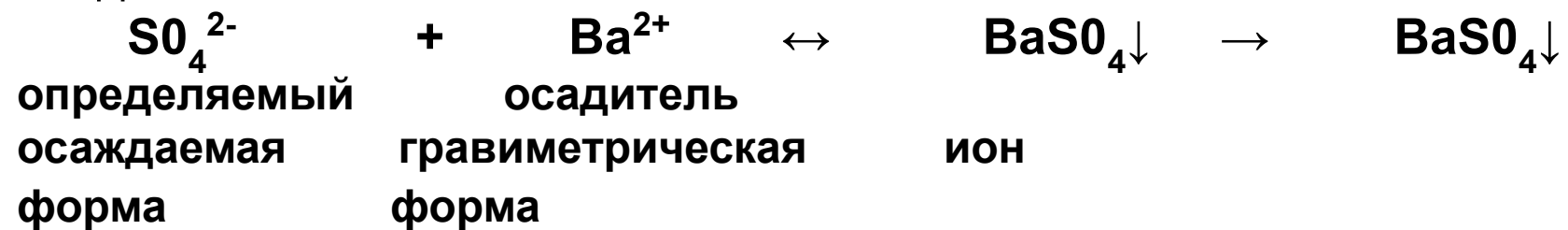
# *Высушивание и прокаливание осадков*

- Условия выбирают на основании термогравиметрических исследований (анализ термограммы).
- Продолжительность устанавливают экспериментально (до достижения постоянной массы).
- Термически нестойкие осадки высушивают на воздухе или в эксикаторах над осушителями.
- Т.к. возможно промывание осадков не водой и водными растворами, а спиртом или эфиром высушивают в эксикаторах и сушильных шкафах.

# 8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЕ.

## Гравиметрической (весовой) формой (ГФ)

называют соединение, которое взвешивают. Иначе ее можно определить как осажденную форму после соответствующей аналитической обработки осадка.



# Требования, предъявляемые к гравиметрической форме (ГФ) :

1. Состав гравиметрической формы должен точно соответствовать определенной стехиометрической формуле.
  2. Она не должна менять своей массы на воздухе из-за поглощения паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  или частичного разложения.
  3. Содержание определяемого элемента в гравиметрической форме должно быть как можно меньше, т. к. в таком случае погрешности взвешивания в меньшей степени сказываются на результате.
- ❖ Обычно рекомендуемая масса ГФ для кристаллических осадков не превышает  $> 0,5$  г, а для аморфных  $> 0,1$  г.

## 9. Расчеты в гравиметрии.

### Гравиметрический фактор (F)

В гравиметрии используют фактор пересчета, называемый **гравиметрическим фактором** -  $F$ .

Фактор пересчета ( $F$ ) представляет собой отношение атомной (или молекулярной) массы определяемого вещества к молекулярной массе вещества, находящегося в осадке:

$$F = A/M$$

Гравиметрический фактор  $F$  численно равен массе определяемого компонента в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

$$F = \frac{M(\text{Ba})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{137,3}{233,3} = 0,5885$$

Если известно значение гравиметрического фактора  $F$ , то массу определяемого компонента  $m(X)$  в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$m(X) = F \cdot m(\text{г.ф.}),$$

где  $m(\text{г.ф.})$  - масса гравиметрической формы.

F рассчитывается по формуле  $F = nM(X)/M(\text{г.ф.})$  как отношение молярной массы  $M(X)$  определяемого компонента  $X$  к молярной массе гравиметрической формы  $M(\text{г.ф.})$ , умноженное на число  $n$  молей определяемого компонента, из которого получается один моль гравиметрической формы.

Так, если из двух молей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получается один моль гравиметрической формы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то  $n = 2$ . Если из одного моля  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  получают один моль гравиметрической формы  $\text{BaCrO}_4$ , то  $n = 1$ .

Пользуясь факторами пересчета, делают вычисления по готовым формулам. Например, чтобы вычислить содержание элемента (или другой составной части) в сложном веществе, используют формулу:

$$\% = (mF/G) \cdot 100,$$

где  $m$  - масса полученного осадка, г;

$F$  - фактор пересчета;

$G$  — навеска исследуемого вещества, г.

# ***Погрешности гравиметрического анализа***

## ***Причины систематических погрешностей:***

- потери от растворимости (неправильный выбор промывной жидкости или фильтра);
- неполное превращение ОсФ в ГФ;
- неустойчивость ГФ при хранении;
- недостаточное охлаждение перед взвешиванием;
- применение загрязненных реактивов и т.д.

## **Способ выявления систематической**

**погрешности** – *проведение холостого опыта через все стадии анализа.*



## 10. Применение гравиметрического анализа.

**Гравиметрический анализ** – один из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения почти любого элемента. Гравиметрические методы чрезвычайно точны, потому что на аналитических весах можно взвесить вещества с высокой степенью точности. Массу можно определить до пятой цифры после запятой.

**Гравиметрический анализ** – важнейший метод количественного химического анализа, в котором взвешивание является не только начальной, но и конечной стадией определения. Гравиметрический анализ сыграл большую роль при установлении закона постоянства состава химических соединений, закона кратных отношений, периодического закона и др.

Чаще всего гравиметрический метод применяют для определения основных компонентов пробы, когда на выполнение анализа отводится несколько часов или десятков часов, для анализа эталонов, используемых в других методах, в арбитражном анализе, для установления состава минералов, различных веществ, включая синтезированные, состава различных композиций и т. д. Практическое применение гравиметрического метода остается очень широким. В последнее время успешно развивается гравиметрический анализ органических соединений.



# 11. Достоинства и недостатки гравиметрии

## Достоинства :

- 1). Высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,1—0,2%. При анализе пробы сложного состава погрешность возрастает до нескольких процентов за счет несовершенства методов разделения и выделения анализируемого компонента.
- 2). Отсутствие каких-либо стандартизаций или градуировок по стандартным образцам, необходимых в любом другом аналитическом методе. Для расчета результатов гравиметрического анализа требуется знание лишь молярных масс и стехиометрических соотношений.
- 3). Простота (метод не требует сложной аппаратуры и специальных знаний),
- 4). Доступность (возможность проведения анализа

## **Недостатки гравиметрического метода :**

- 1). Длительность определений. Это практически исключает применение гравиметрического анализа, например, для текущего технологического контроля производства и там, где быстрота выполнения анализа имеет решающее значение.
- 2). Селективность гравиметрического анализа невысока в связи с отсутствием соответствующих реагентов на большинство ионов.

Одним из наиболее селективных является гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксима, но такие примеры единичны и гравиметрические методы, как правило, требуют предварительного химического разделения с целью выделения анализируемого компонента.