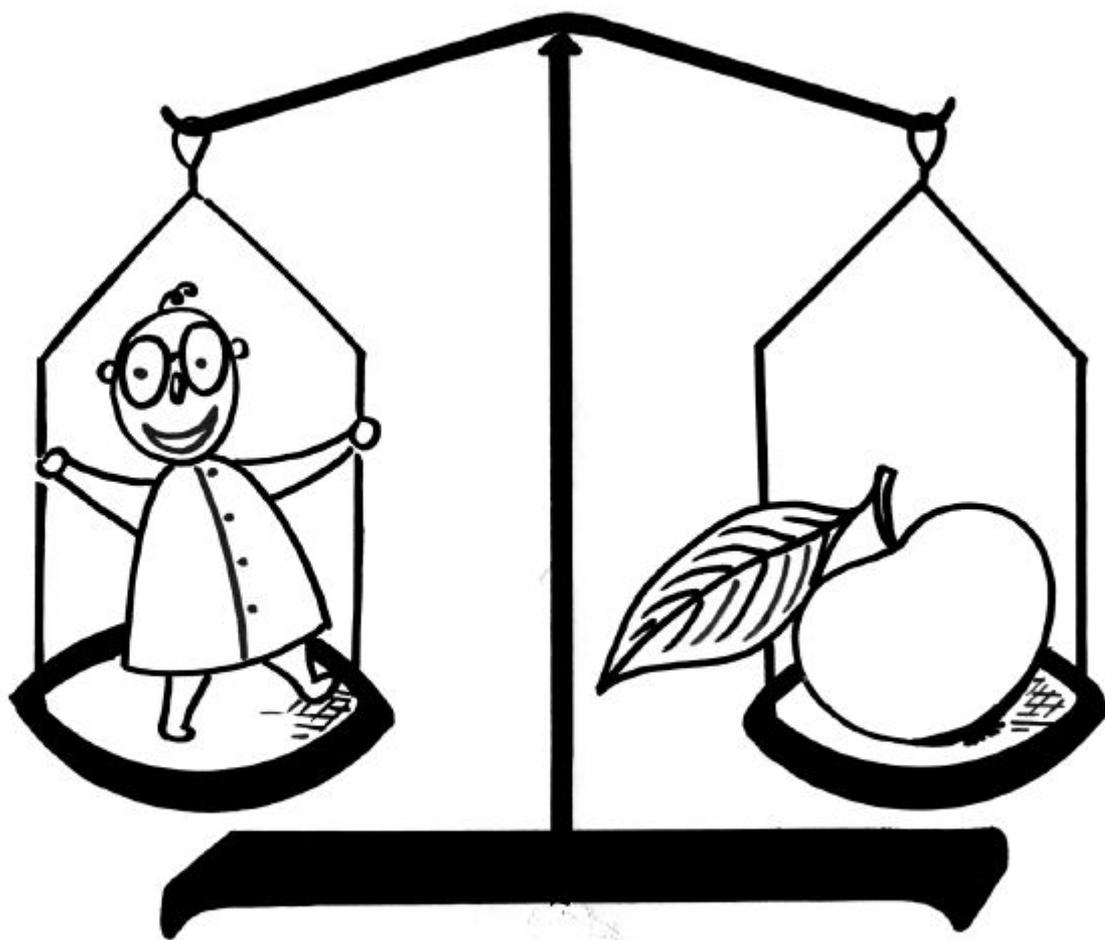


Гравиметрический анализ



План

1. Принцип и история метода анализа
2. Классификация методов гравиметрии
3. Основные этапы метода осаждения

1. Принцип и история метода анализа

Название «гравиметрический» происходит от латинского слова «gravitas» (вес, тяжелый), поэтому метод изначально называли «весовой». Однако термин «весовой анализ» не совсем верно отражает сущность данного метода анализа, поскольку аналитическим сигналом в аналитической химии является масса, а не вес.

Гравиметрией называют совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде, или соединений точно известного состава.

Гравиметрический анализ является первым из известных методов количественного анализа.

Торберн Улаф (Олаф) Бергман
(швед. Torbern Olof Bergman,
1735–1784) – шведский химик и
минералог



Ключевое значение для развития
гравиметрического анализа имело введенное
Вильгельмом Фридрихом Оствальдом
(1853–1932)

понятие **произведение растворимости**, с
помощью которого химики-аналитики
научились правильно подбирать количество
осадителя, условия для формирования
крупнокристаллических осадков, их
фильтрования и промывания



2. Классификация методов гравиметрии

2.1. Методы выделения

Основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого образца в свободном состоянии с последующим взвешиванием на аналитических весах.

Например, определение массовой доли золы в пищевых продуктах или массовой доли сухих веществ (сухого остатка).

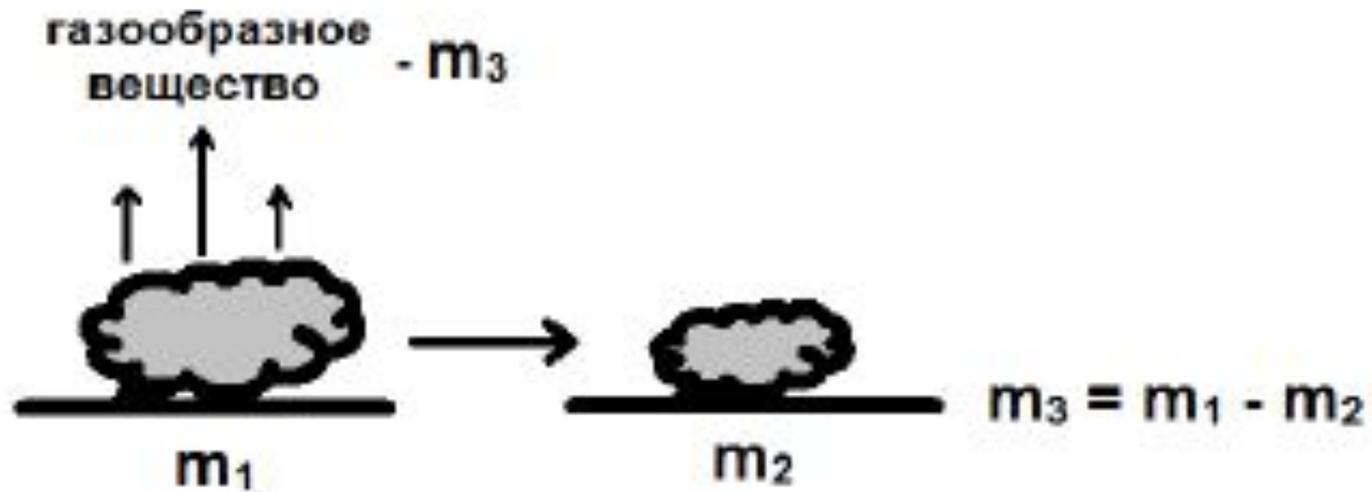
2.2. Методы отгонки

В основе метода лежит принцип количественной отгонки определяемого компонента в виде летучего соединения путем нагревания анализируемого образца или действия соответствующих реагентов.

Методы отгонки бывают прямыми и косвенными

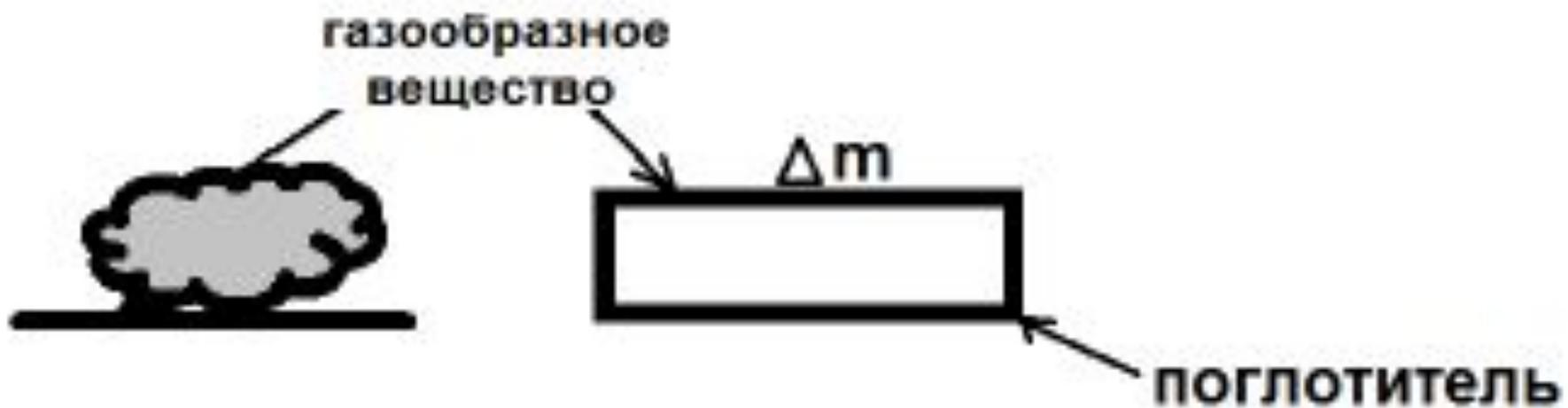
В прямых методах отгонки определяемый летучий компонент поглощают специфическим поглотителем и делают выводы из величины прироста массы, или определяемое вещество отгоняют из смеси и взвешивают образовавшийся отгон.

В косвенных методах отгонки определяемое вещество отгоняют из точной навески анализируемого образца. После окончания отгонки образец снова взвешивают. Массу определяемого вещества находят по разности масс образца до и после отгона определяемого вещества.



Метод косвенной отгонки

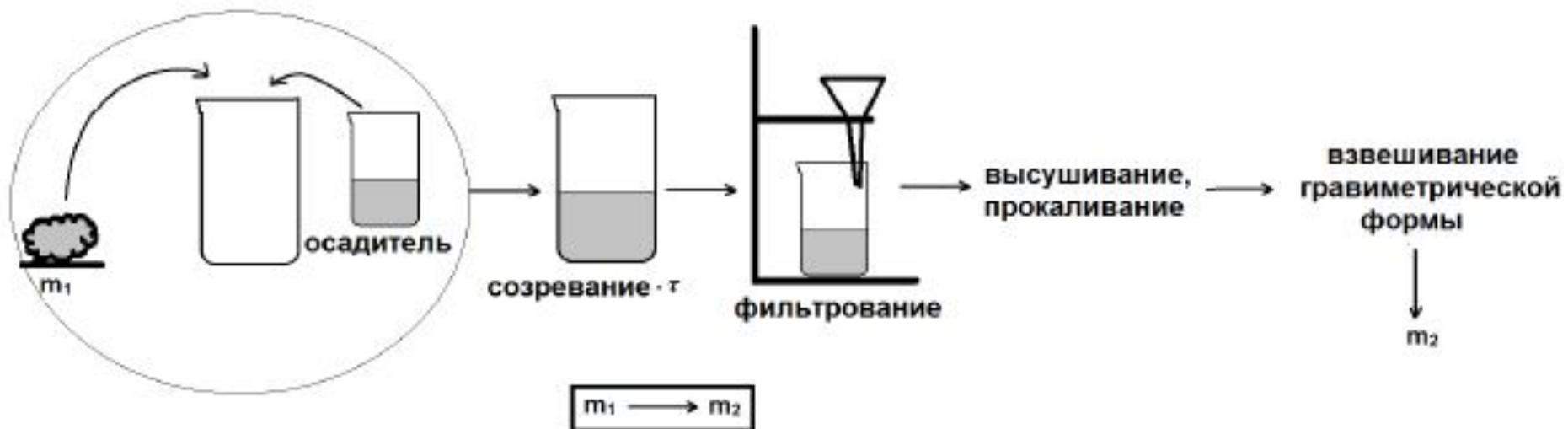
Определение влажности хлеба, кристаллизационной воды в кристаллогидратах



Метод прямой отгонки

2.3. Методы осаждения

Основаны на том, что определяемый компонент количественно осаждают химическими способами (т. е. при взаимодействии с подходящим реактивом-осадителем) в виде малорастворимого соединения. Выделившийся осадок отделяют, промывают, высушивают, прокалывают (если нужно) и взвешивают.



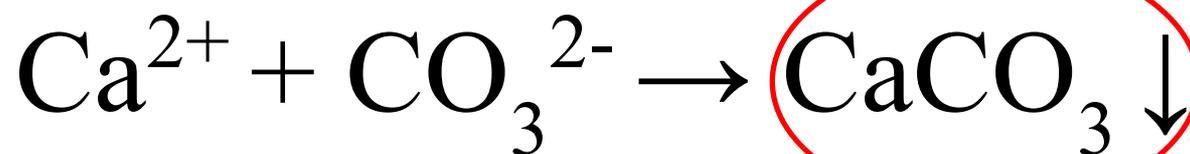
Метод осаждения

3. Основные этапы метода осаждения

1. Выбор осадителя.
2. Расчет массы навески исходной анализируемой пробы.
3. Взвешивание (взятие) навески анализируемого образца (пробы) на аналитических весах.
4. Растворение навески анализируемого образца.
5. Расчет объема раствора (или массы) осадителя.
6. Осаждение, т. е. получение осаждаемой формы определяемого компонента в виде осадка.
7. Фильтрование (отделение осадка от маточного раствора).
8. Промывание осадка.
9. Высушивание, озоление (превращение фильтра в золу) и при необходимости прокаливание осадка до постоянной массы, т.е. получение гравиметрической формы; взвешивание гравиметрической формы на аналитических весах.
10. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

3.1. Выбор осадителя

Осаждаемая форма



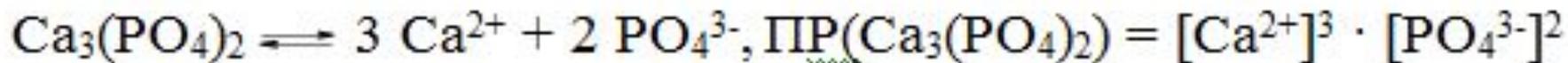
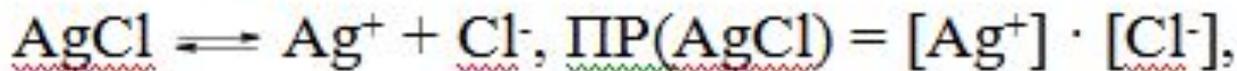
Гравиметрическая форма

Критерии выбора осадителя!

Наименьшая растворимость осаждаемой формы (осадка при осаждении аналита)

Произведение растворимости (ПР) – ключевое понятие методов осаждения

Правило ПР: произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита Ag^+ в Cl^- степенях равных их стехиометрическим коэффициентам в его насыщенном растворе есть величина постоянная при постоянной температуре.

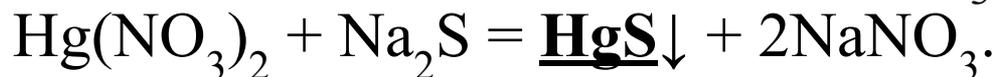


Условия выпадения осадка

$$\text{ИП} > \text{ПР}$$

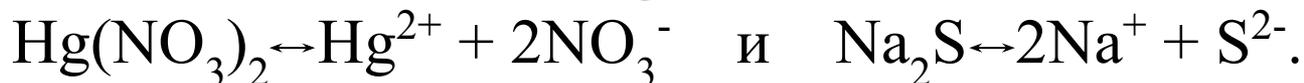
Выпадет ли осадок, если слить равные объемы 0,01 М раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М раствора сульфида натрия Na_2S ?

1. Записываем уравнение реакции между $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S :



2. Осадок выпадет только при условии, когда $\text{ИП} > \text{ПР}$. ИП находим по формуле:

$$\text{ИП} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}].$$



$$[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Hg}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

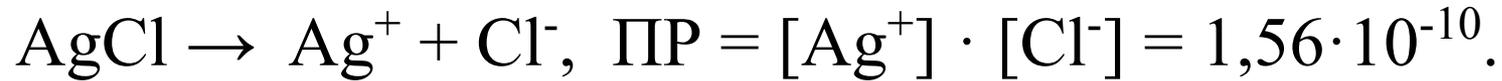
$$\text{ИП} = 0,005 \cdot 0,005 = 0,000025$$

Так как $0,000025 > 1,6 \cdot 10^{-52}$, т. е. $\text{ИП} > \text{ПР}$, осадок HgS выпадет

Растворимость осадка

Например, находим растворимость AgCl в воде:

1. Записываем уравнение диссоциации хлорида серебра и выражение ПР соли:



2. Из уравнения видно, что $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$ в растворе, следовательно, достаточно найти концентрацию одного из ионов, чтобы узнать растворимость соли. В выражении ПР заменим концентрации ионов через x :

$$\text{ПР} = x^2 = 1,56 \cdot 10^{-10}, \text{ отсюда } x = 1,25 \cdot 10^{-5},$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)},$$

$$S_{\text{AgCl}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Если необходимо величину S выразить в г/л, то значение S (моль/л) необходимо умножить на значение $M(\text{AgCl})$:

$$S_{\text{AgCl}} \text{ (г/л)} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 143,34 \text{ г/моль} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

Критерии выбора осадителя!

Осаждаемая форма должна быть такой, чтобы легко и полностью переходить в весовую (гравиметрическую форму)

Критерии выбора осадителя!

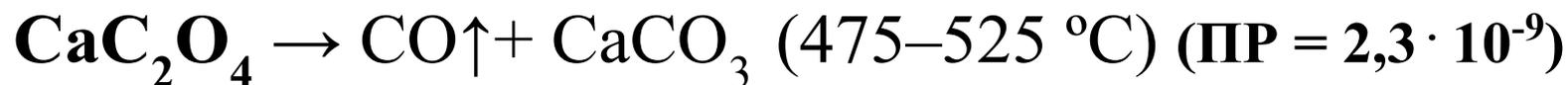
Осадитель должен быть летуч, чтобы примеси его можно было удалить при прокаливании.

Осадитель должен быть специфичным, т. е. осаждать избирательно

ПРИМЕР

Определите массовую долю **Ca** (%) в **CaCl₂ · 6 H₂O** методом гравиметрии

Выбор осадителя. Используя таблицу растворимости, выбираем наименее растворимое соединение кальция, которое будет после прокаливания иметь стехиометрическое строение или образовывать соединение, имеющее стехиометрическое строение. Выбираем карбонат кальция или оксалат кальция.

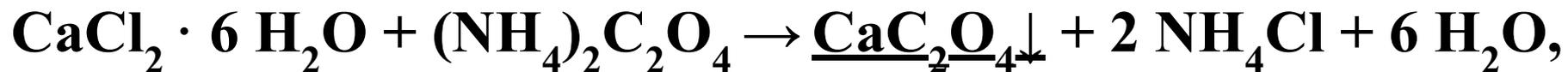


Выбираем осадитель, который позволяет получить осадок необходимого состава: карбонат или оксалат

3.2. Расчет массы навески

(продолжение примера)

($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Осаждение ионов кальция из раствора лучше проводить оксалатом аммония:



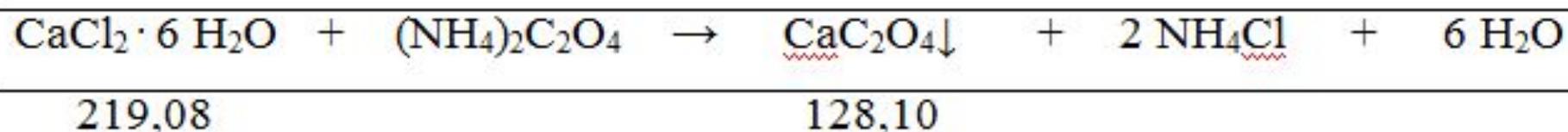
так как осаждаемые вместе с оксалатом кальция (осаждаемая форма) ионы аммония и избыток осадителя ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) при дальнейшей термической обработке разрушаются, а продукты разложения улетучиваются.

Масса осаждаемой формы для разных типов осадков

Тип осадка	Молярная масса, г/моль	Масса осадка, г
Аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	до ≈ 100	0,07–0,10
Легкий, кристаллический (CaCO_3)	≈ 100	0,10–0,15
Тяжелый, кристаллический (BaCO_3)	≈ 200	0,2–0,4
Очень тяжелый кристаллический (PbSO_4)	≈ 300	0,5

X

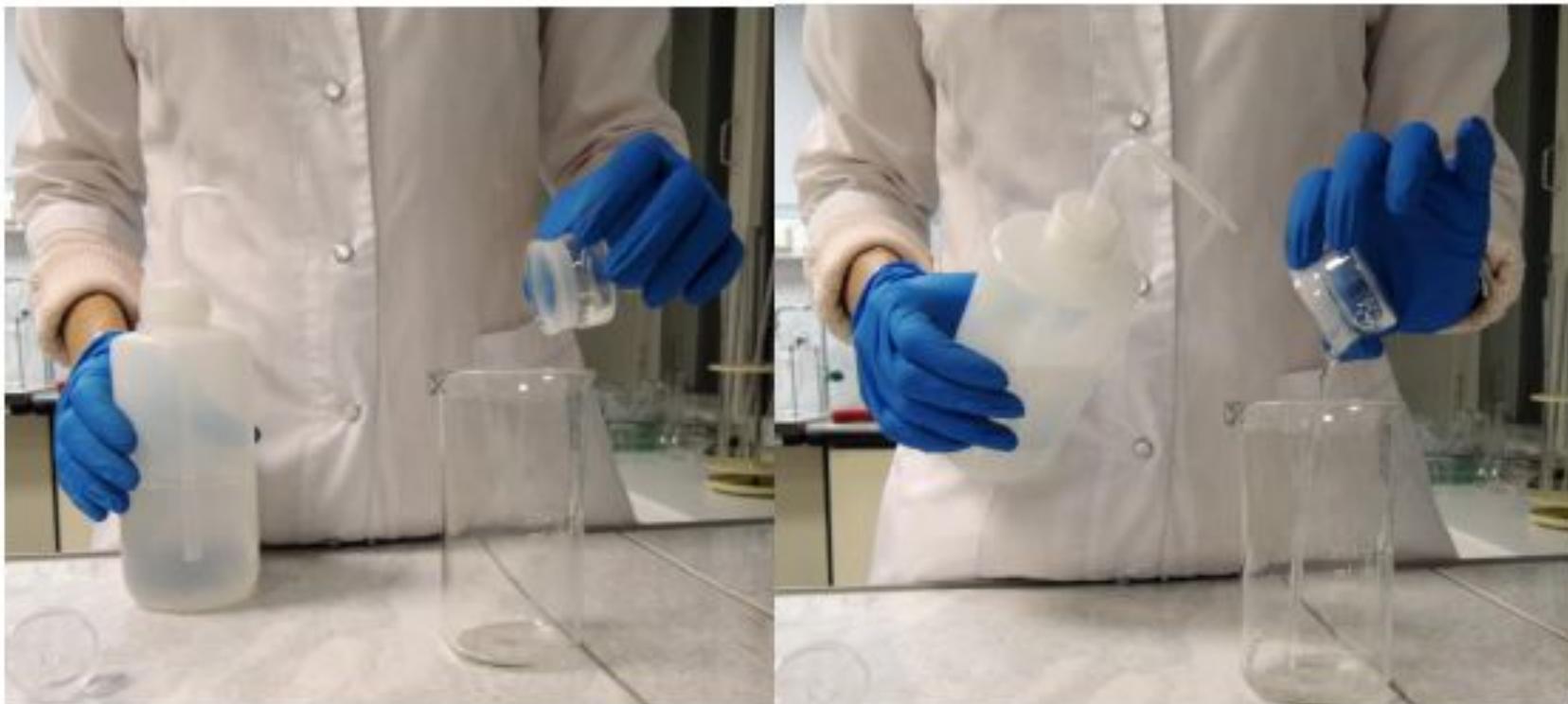
0,15



$X = 0,2565, \underline{m}(\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,2565 \text{ г}$ (точная навеска).

3.3. Взвешивание (взятие) навески анализируемого образца (пробы) на аналитических весах





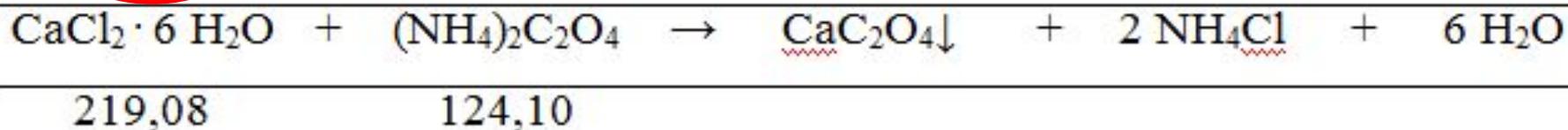
Количественное перенесение навески в емкость для осаждения

3.4. Растворение навески анализируемого образца

3.5. Расчет объема раствора (или массы) осадителя

0,2570

X



$$X = 0,1456, \quad m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1456 \text{ г.}$$

Мы должны взять такой объем 2 н. раствора оксалата аммония, чтобы в нем содержалось 0,1456 грамма реагента:

$$\begin{aligned} V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) &= m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) / (M_{\text{э}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C_{\text{э}}) = \\ &= 0,1456 / (62,05 \cdot 2) = 0,00117 \text{ (л)} = 1,2 \text{ (мл)} \end{aligned}$$

Для того, чтобы уменьшить растворимость, образующегося CaC_2O_4 , необходимо взять полуторный избыток осадителя:

$$V = 1,2 \cdot 1,5 = 1,8 \text{ (мл)}$$

Получение аморфных и кристаллических осадков

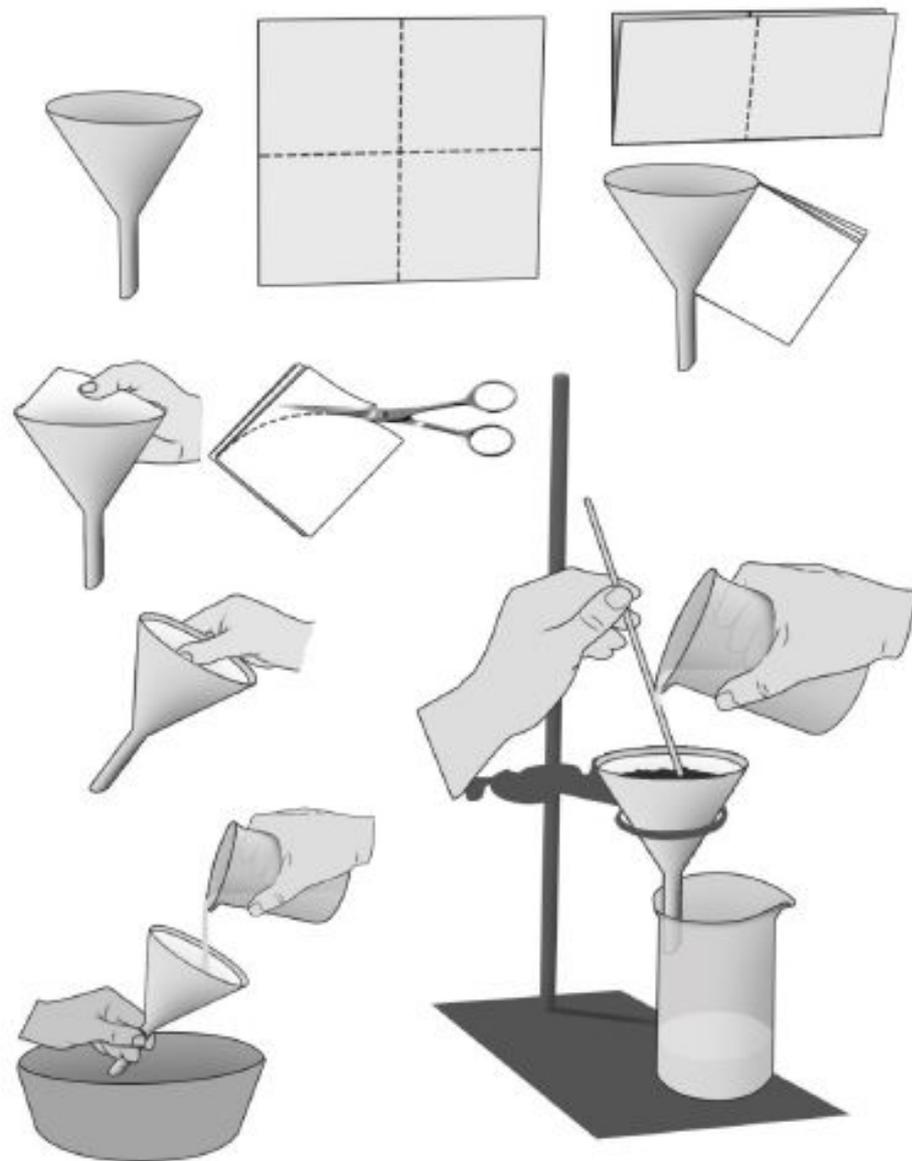
Критерий сравнения	Получение кристаллического осадка	Получение аморфного осадка
1	2	3
Температурный режим	Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя в присутствии коагулянта
Концентрации растворов осадителя и осаждаемого компонента	Осаждение ведут из достаточно разбавленного исследуемого раствора разбавленным раствором осадителя	Осаждение ведут из достаточно концентрированного раствора концентрированным раствором осадителя
Скорость прибавления осадителя	Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании	Допускается любая скорость
Созревание осадка	Требуется оставлять на созревание	Нельзя оставлять на созревание

3.6. Осаждение, т. е. получение осаждаемой формы определяемого компонента в виде осадка



3.7. Фильтрация

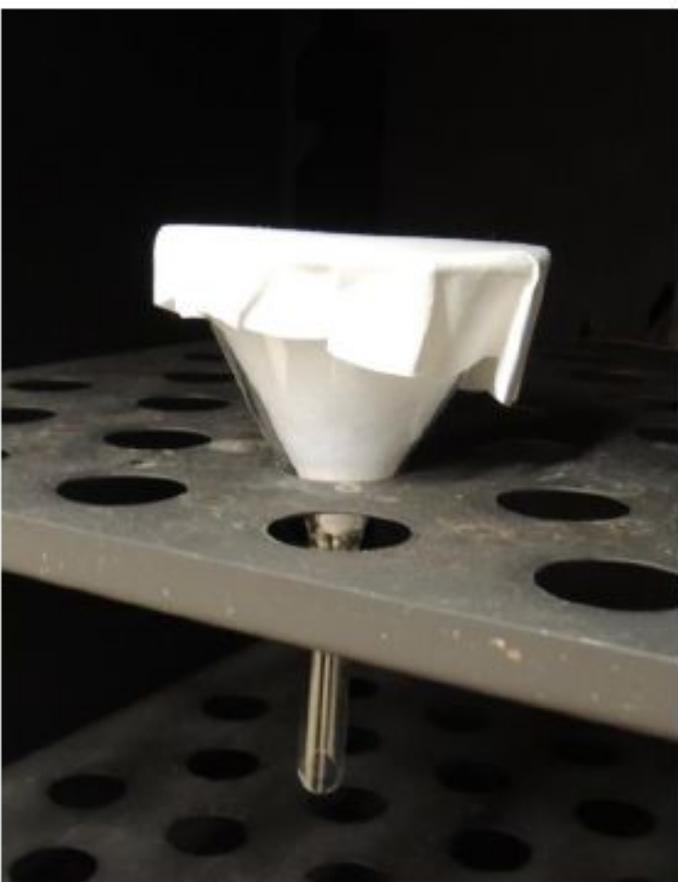
- **черная лента** – крупнопористая структура, быстрофильтрующие фильтры (диаметр пор $\sim 13-15$ мкм);
- белая лента – бумага средней проницаемости (диаметр пор $\sim 8-12$ мкм);
- **красная лента** – средняя плотность, умеренная скорость (диаметр пор $5-8$ мкм);
- **синяя лента** – «баритовые» плотные фильтры (диаметр пор $\sim 2-3$ мкм), предназначенные для фильтрации мелкозернистых осадков



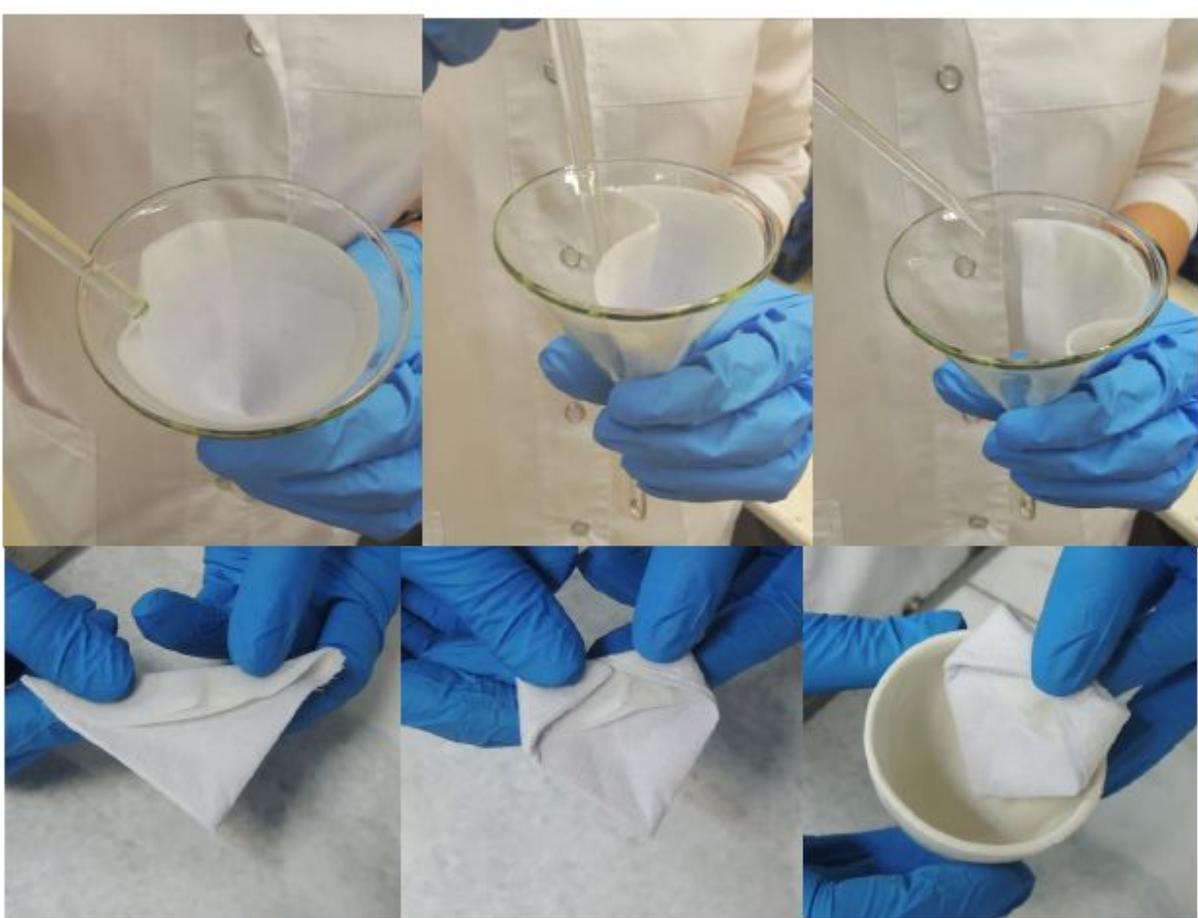
Подбор фильтра и фильтрование

3.8. Промывание осадка

**3.9. Высушивание, озоление
(превращение фильтра в золу) и при
необходимости прокаливание осадка
до постоянной массы, т.е. получение
гравиметрической формы;
взвешивание гравиметрической
формы на аналитических весах**



Высушивание осадка на фильтре в термостате



Складывание фильтра



Прокаливание тигля в муфельной печи

3.10. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление

Предположим, что после прокаливания получилось 0,0657 г оксида кальция. Таким образом реализована схема:



Расчет массовой доли кальция в исследуемом веществе:

$$F = A_r(\text{Ca})/M_r(\text{CaO}) = 40,08/56,08 = 0,71,$$

$$m(\text{Ca}) = F \cdot m(\text{CaO}) = 0,71 \cdot 0,0657 = 0,0470 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{Ca}) = m(\text{Ca})/m(\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = (0,0470/0,2570) \cdot 100 = 18,3 \text{ (\%)}.$$

Ответ: $\omega(\text{Ca})$ в $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ равна 18,3 %.

Можно сравнить со значением массовой доли, рассчитанной теоретически: $\omega(\text{Ca}) = A_r(\text{Ca})/M_r(\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = (40,08/219,08) \cdot 100 = 18,3 \text{ (\%)}$

$$\omega(\text{Ca})_{\text{эксп.}} = \omega(\text{Ca})_{\text{теор.}} = 18,3 \text{ \%}.$$

F – гравиметрический фактор
(аналитический, стехиометрический множитель).

Гравиметрический фактор – это отношение атомной (молекулярной) массы определяемого компонента к молекулярной массе гравиметрической (весовой) формы.

$$F = \frac{a \cdot M_r (\text{опред. комп.})}{b \cdot M_r (\text{грав. форм.})}$$

a и b – стехиометрические коэффициенты,

M_r – молекулярная масса.

$$\omega(\text{опред. комп.}), \% = \frac{F \cdot m(\text{грав. форм.}) \cdot 100\%}{m}$$

m – масса навески исследуемого вещества, г.