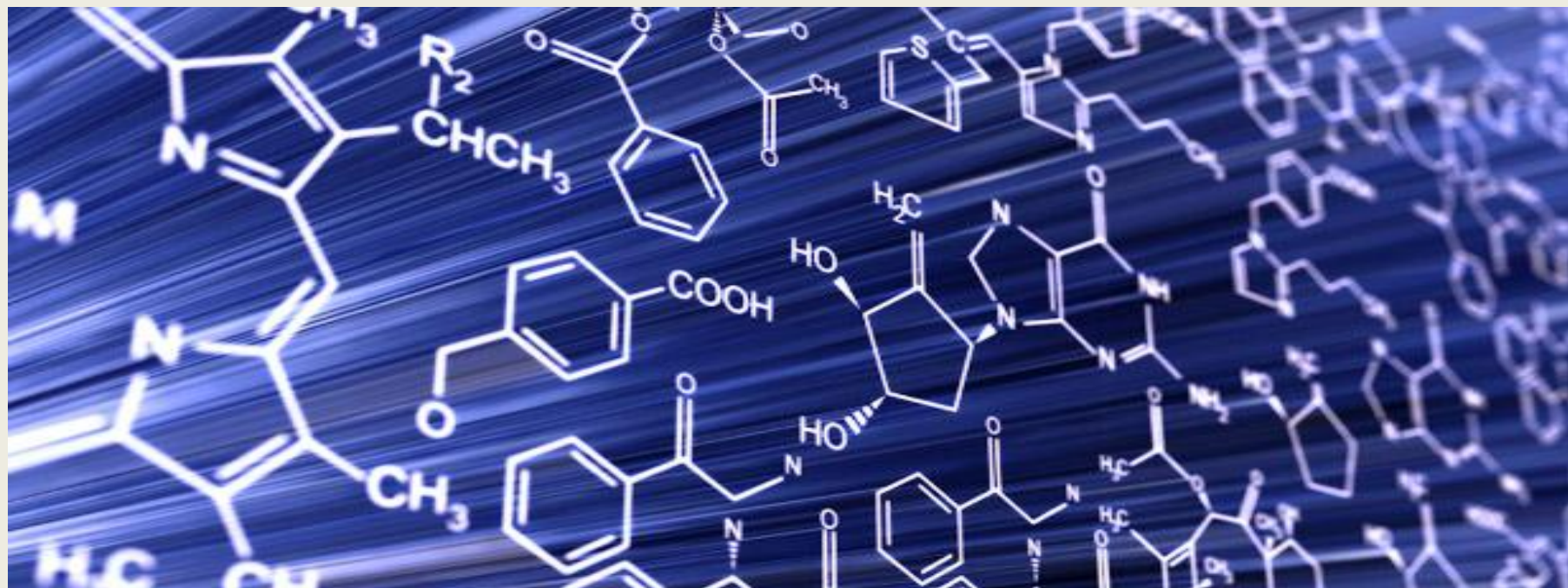


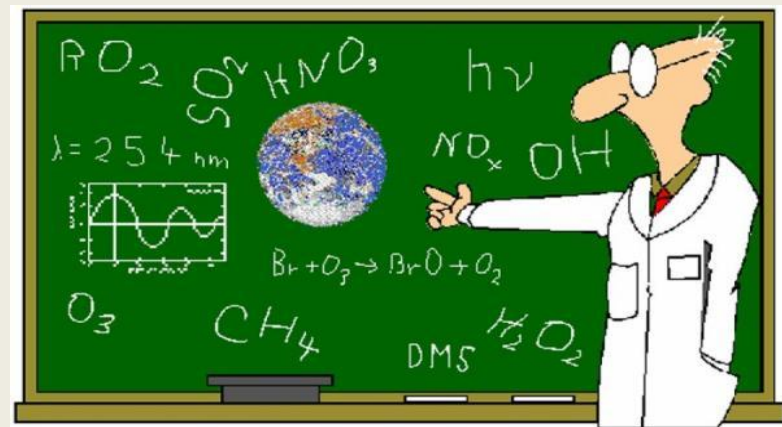
Лекция 19. Тема:

Гравиметрический анализ в аналитической химии



ПЛАН:

- Теоретические основы гравиметрического метода анализа
- Основные этапы методики гравиметрического анализа
- Расчет результатов гравиметрического анализа
- Погрешности метода



Теоретические основы гравиметрического метода 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.



Типы гравиметрических определений.

Метод отгонки

- Определение зольности угля, сланца, торфа
- Для этого навеску анализируемой пробы взвешивают, сжигают (муфельный шкаф, $T > 500-600^{\circ}\text{C}$) и золу опять взвешивают.
- Обязательное условие – взвешивание до постоянной массы ($\Delta m \leq 0,0002\text{г} - S_r$ – величина погрешности взвешивания на аналитических весах).



Типы гравиметрических определений.

Метод отгонки

- Определение влажности (влаги), кристаллизационной воды
- После взвешивания навески пробы определяемую составную часть удаляют при нагревании (сушильный шкаф, $T \geq 105 \pm 5^\circ\text{C}$), а остаток взвешивают
- Обязательное условие – взвешивание до постоянной массы ($\Delta m \leq 0,0002\text{г} - S_r$ – величина погрешности взвешивания на аналитических весах).

Типы гравиметрических определений.

Метод осаждения – основной метод гравиметрии

- Определяемую составную часть осаждают в виде химического соединения со строго определенным составом.
- Полученный осадок отделяют и промывают, высушивают и взвешивают.
- Обязательное условие – взвешивание до постоянной массы ($\Delta m \leq 0,0001\text{г} - S_{\text{г}}$ – величина погрешности взвешивания на аналитических весах).

Типы гравиметрических определений.

Метод осаждения – основной метод гравиметрии

- Важнейшим этапом гравиметрического определения в методе осаждения является получение осадка, без примесей и крупнокристаллического
- Отношение F-величина постоянная и называется **гравиметрическим фактором** (в аналитических справочниках – аналитический (стехиометрический) множитель)

Типы гравиметрических определений.

Метод осаждения – основной метод гравиметрии

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме (ОсФ) в гравиметрии

- Осадок должен быть достаточно малорастворим. 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 – условие полного осаждения!!!.
- Желательно, чтобы осадок был крупнокристаллическим, т.к. такой осадок проще промывать и отделять.
- Осадок не должен поглощать из раствора примеси.
- Осадок должен иметь постоянный состав.
- ОсФ должна легко и просто превращаться в весовую (гравиметрическую). Например, ОсФ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при прокаливании легко превращается в весовую форму Fe_2O_3 со строго определенным составом.
- Осаждаемая форма может соответствовать гравиметрической

Требования, предъявляемые к гравиметрической форме (ГФ)

1. Точное соответствие состава химической формуле.
2. Достаточная термическая и химическая устойчивость, т.е. ГФ осадка не должна поглощать из воздуха CO_2 и H_2O , не должна окисляться и т.д.
3. Содержание определяемого элемента в ГФ должно быть как можно меньшим, а M гр.ф. – как можно большим, т.к. в этом случае погрешности взвешивания меньше скажутся на результатах анализа.
4. Необходимая для гравиметрического определения масса ГФ определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой - оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность обычных аналитических весов – $S_{\text{г}} = 1-2 \times 10^{-4}$ г. Поскольку относительная погрешность определения обычно не превышает 0,1%, погрешность взвешивания должна составлять не больше 0,1% от минимальной массы ГФ.

❖ Обычно рекомендуемая масса ГФ для кристаллических осадков не превышает > 0,5 г, а для аморфных > 0,1 г.

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 BaSO_4 увеличивается в 1,8 раз; растворимость AgCl увеличивается в 25 раз; растворимость же 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 ОН^-* .
- 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

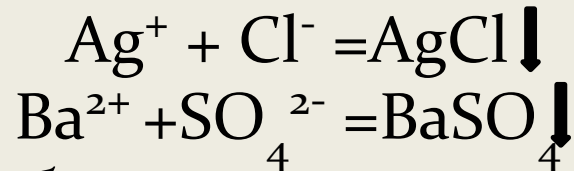
Такие осадки, как $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl , склонны образовывать коллоидные растворы, которые легко переходят в фильтрат, приводя тем самым к большим потерям. В этом случае необходимо принимать особые меры по разрушению коллоидов, то есть образованию устойчивых гелей.-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

Механизм образования осадков.

Теория кристаллизации.



На первый взгляд, образование осадков идет по одинаковому механизму: ион Ag^+ или Ba^{2+} взаимодействуют с одним ионом Cl^- или SO_4^{2-} и выпадают в осадок.

На самом деле осадки AgCl и BaSO_4 состоят из отдельных кристаллов, включающих в себя огромное число ионов, расположенных строго определенным образом.

Сначала образуются зародышевые кристаллы, которые не могут выпасть в осадок (кластеры).

Затем идет постепенное укрупнение, в результате образуются осадки двух типов: **аморфные и кристаллические.**

Механизм образования осадков.

Теория кристаллизации.

- I. 1-я стадия. Дегидратация ионов
- II. 2-я стадия. Образование первичных центров кристаллизации (зародыша-кластера)
($\text{Ba}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$)_{n=4-5}
- III. 3-я стадия. Рост кластеров за счет осаждения на них все большего кол-ва ионов, образование крупных агрегатов, но выделения осадка еще нет – Коллоидная стадия образования осадка.
- IV. 4-я стадия. Образование во времени нескольких крупных кристаллов или их агрегатов, которые уже не удерживаются в растворе, выделяются в виде осадка

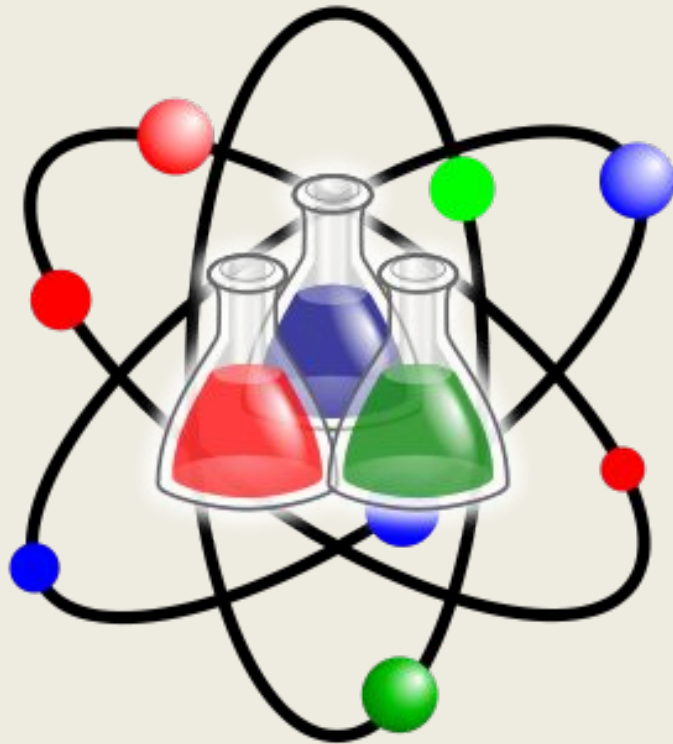
Кристаллические осадки.

- 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.

Гомогенное осаждение.

Получение крупнокристаллических осадков.

Метод «возникающих реагентов» Принцип – обеспечить \min величину относительного пересыщения $(Q-S)/S$.

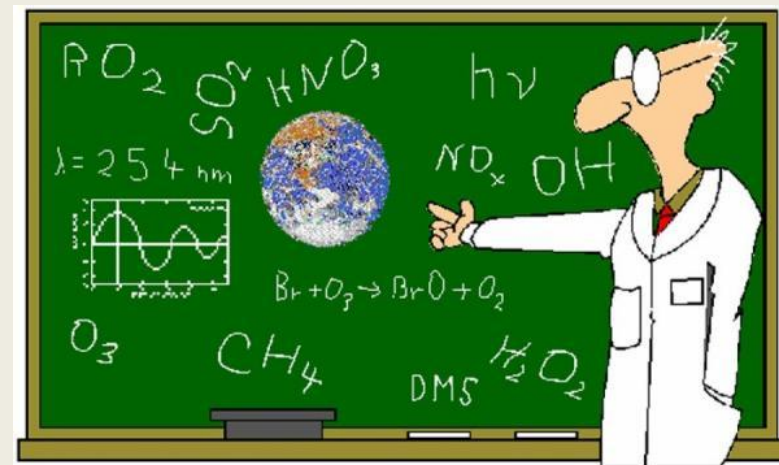


Гомогенное осаждение.

Получение крупнокристаллических осадков.

Способы:

1. Регулирование pH раствора;
2. Постепенное генерирование осаждаемого аниона или катиона в растворе;
3. Синтез реагента в растворе;
4. Испарение растворителя.



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.

Аморфные осадки

Условия образования:

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.

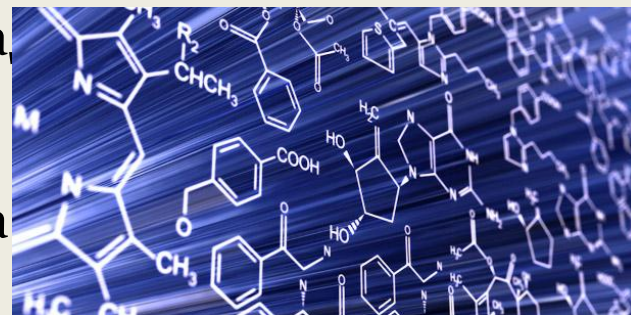
Загрязнение осадков

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 $T^{\circ}\text{C}$, 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 BaSO_4 в присутствии KMnO_4 или желтый – в присутствии K_2CrO_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 CaC_2O_4 с $K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$ осадка MgC_2O_4 с $K_s = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

Предупреждение последовательного осаждения:

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

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.

Расчеты в гравиметрическом анализе

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:

$$F = A/M$$

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 .

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.*

Применение гравиметрического метода анализа:

- установление химического состава многих веществ;
- определение атомных масс элементов;
- определение гигроскопической влаги;
- арбитражные анализы.

Достоинства метода :

- высокая точность анализа,
- простота (метод не требует сложной аппаратуры и специальных знаний),
- доступность (возможность проведения анализа практически в любой химической лаборатории).

Недостатки гравиметрического метода заключаются в длительности проводимого анализа (от нескольких часов до нескольких суток).