

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План:

- 1. Сущность гравиметрического анализа.**
- 2. Осаждаемая форма (осадок, форма осаждения). Требования. Полнота осаждения. Промывание осадков.**
- 3. Гравиметрическая (весовая) форма; требования.**
- 4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе.**
- 5. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе.**
- 6. Расчеты в гравиметрическом анализе.**

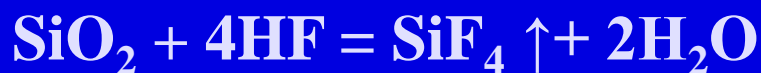
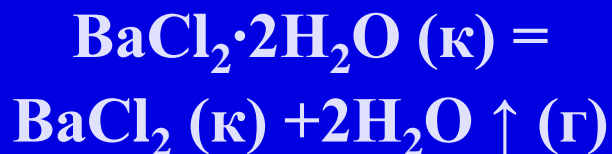
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ОСНОВАН

на определении массы вещества.

ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ ВЕЩЕСТВО

- отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки)

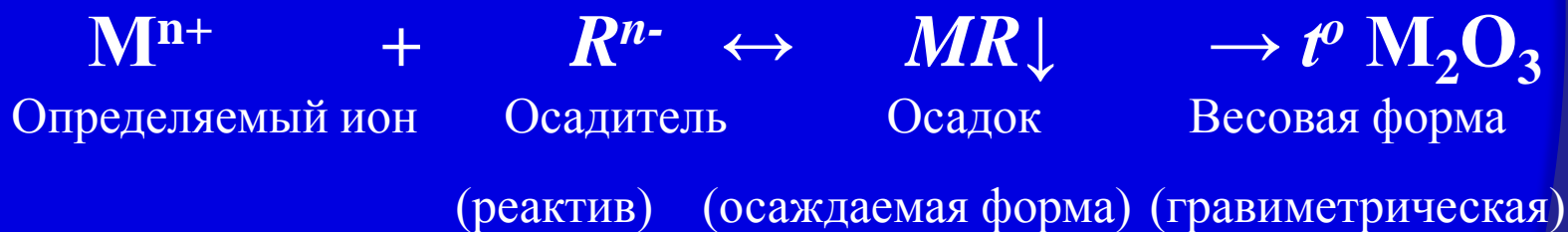


- осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения)



В гравиметрическом анализе различают осадок (осаждаемая форма) и весовую (гравиметрическую) форму, которые по химическому составу *не всегда совпадают между собой.*

Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя и выделяют определяемый компонент в виде труднорастворимого (практически нерастворимого) соединения - осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах.

Основные операции:

- 1. расчет навески,**
- 2. взвешивание образца,**
- 3. растворение пробы,**
- 4. осаждение,**
- 5. созревание осадка,**
- 6. фильтрование и промывание осадка,**
- 7. высушивание,**
- 8. прокаливание,**
- 9. взвешивание гравиметрической формы,**
- 10. расчеты.**

◎ Соединение, в виде которого определяется компонент осаждается из раствора, называется *формой осаждения*.

◎ Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют *гравиметрической (весовой) формой*.

**Осаждаемая
форма**

Гравиметрическая форма



В гравиметрическом анализе к осадкам предъявляется ряд требований.

- 1. Анализируемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать ион, вступающий в реакцию осаждения.**
- 2. Осадок должен обладать очень малой растворимостью. Растворимость осадка не должна превышать 10^{-6} г в 1 л раствора.**
- 3. Осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим. Мелкокристаллические осадки очень медленно фильтруются.**
- 4. Осадок должен легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.**
- 5. Реакции осаждения должны протекать строго стехиометрически; побочные реакции и реакции соосаждения исключаются.**

Полнота осаждения.

- Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше, чем 10,0-100 мг.
- Значение $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л принимают как количественный критерий полноты осаждения.
- Для достижения полноты осаждения необходим *избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты.*
- Реакция должно протекать практически до конца; если ПР:
 - бинарного осадка состава $KtAn < 10^{-8}$;
 - осадка состава $KtAn_2$ и $An_2Kt < 10^{-12}$.

Реакция должна протекать быстро без образования пересыщенных растворов.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы адсорбции и окклюзии.

- ⦿ *При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.*
- ⦿ *Для получения чистых осадков осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя в присутствии аммонийных солей.*
- ⦿ *Для уменьшения загрязнения, за счет соосаждения применяют настаивание.*

Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д.

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА

Требования к гравиметрической форме:

1. Гравиметрическая форма должна *соответствовать определенной химической формуле*, так как только тогда можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе.
2. Гравиметрическая форма на воздухе при обычной температуре *должна оставаться устойчивой*, т.е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающего воздуха. Кроме того, она не должна изменяться при более высоких температурах (от 600 до 1000 °С).
3. Относительная молекулярная масса гравиметрической формы должна быть по возможности большей, а содержание определяемого элемента в ней - возможно меньшим.

В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария.

Осадок гидроксида железа переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



Беззольные фильтры

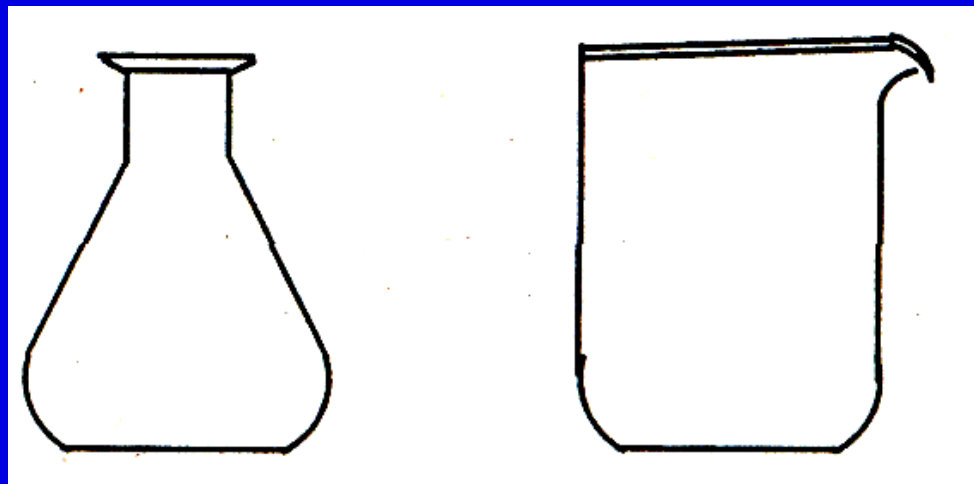
Бывают разного диаметра
и различаются по плотности бумаги.

- ⊙ *Наиболее плотные* фильтры обернуты *голубой* лентой;
- ⊙ *наименее плотные* - *черной* или *красной* лентой;
- ⊙ *средней плотности* - *белой* лентой.

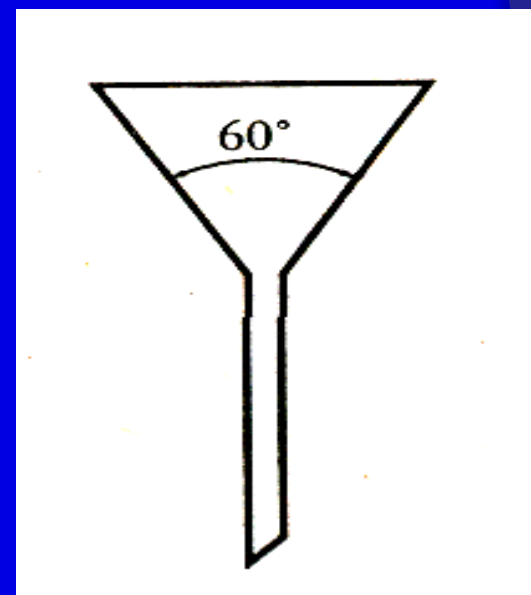
Аморфные осадки фильтруют через фильтры с
малой плотностью,
кристаллические - со средней и большой
плотностью.

4. ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

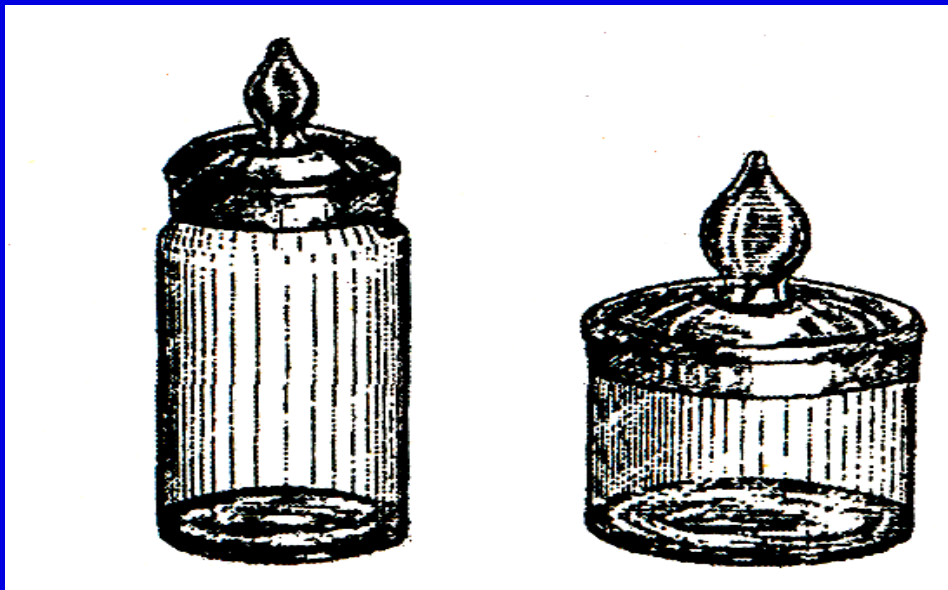
Химические колбы
и стаканы.



Воронка



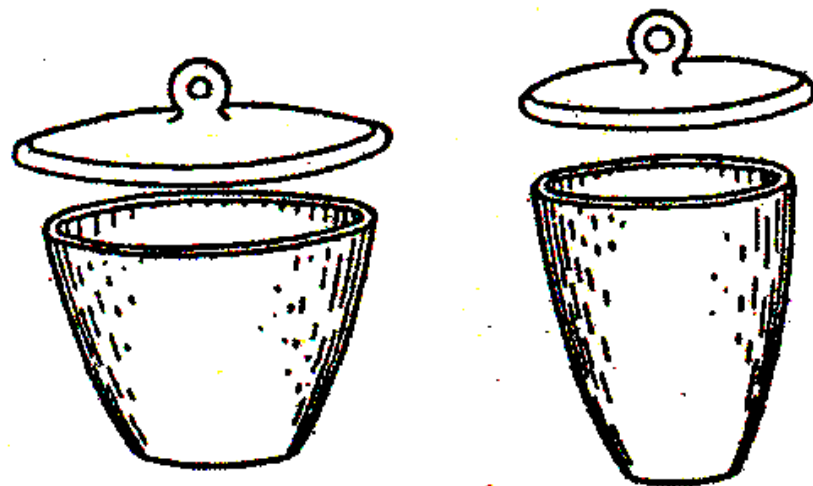
◎ Бюксы



Бюксы представляют собой маленькие стаканчики с шлифованной стеклянной крышкой.

◎ Фарфоровые тигли

Фарфоровые тигли употребляют для прокаливания осадков. Наиболее удобны низкие тигли с широким дном.



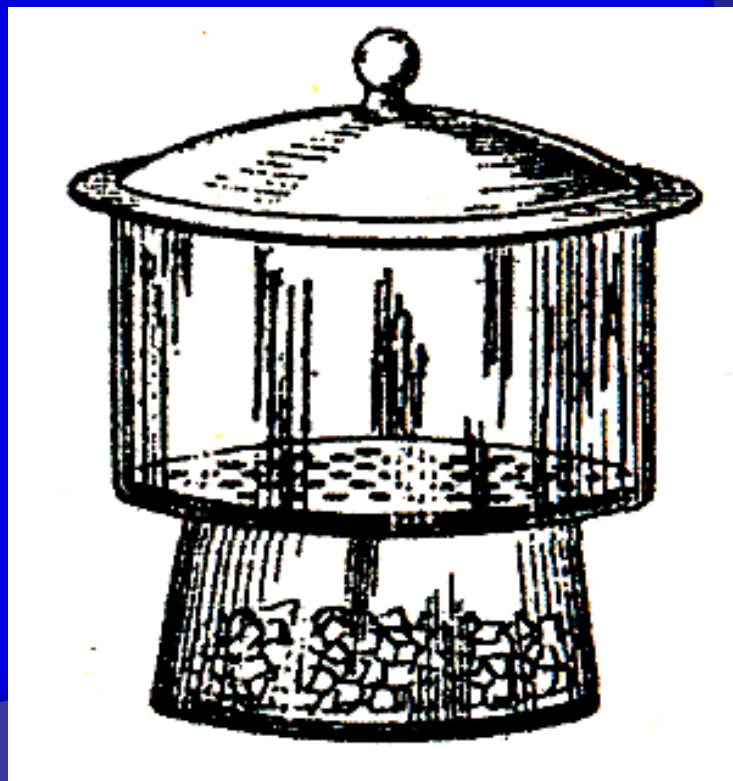
⦿ **Тигельные ножницы
или щипцы**



**Тигли переносят
специальными щипцами,
имеющими плоские,
загнутые кверху концы.**

⦿ **Эксикатор**

**Эксикаторы служат для
хранения веществ, которые
могут поглощать влагу из
воздуха.**



Ступки фарфоровые и агатовые
употребляют для измельчения проб.



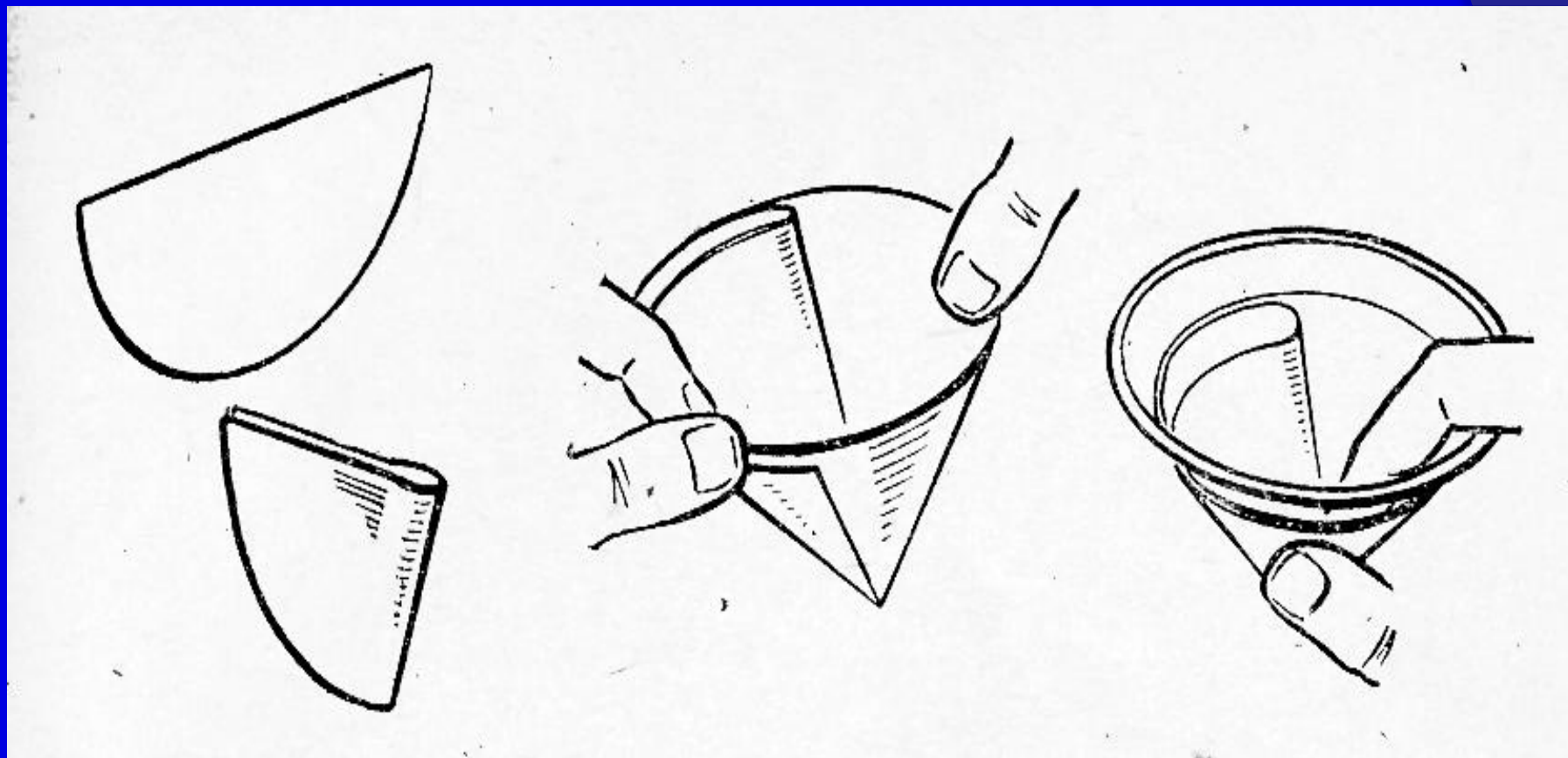
Фарфоровая ступка
с пестиком



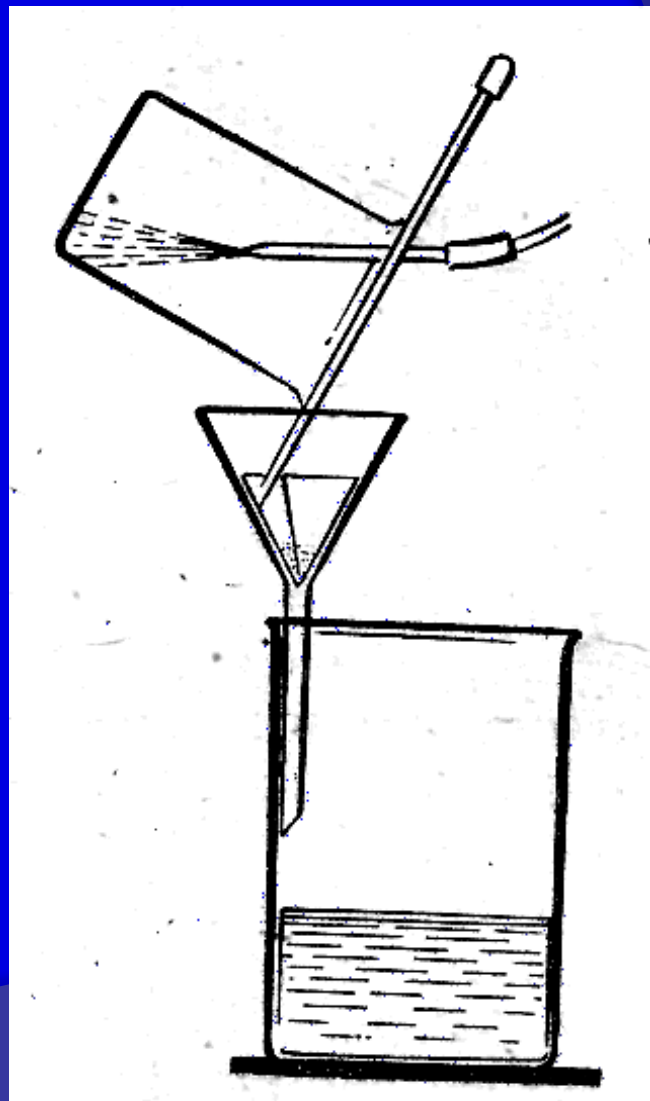
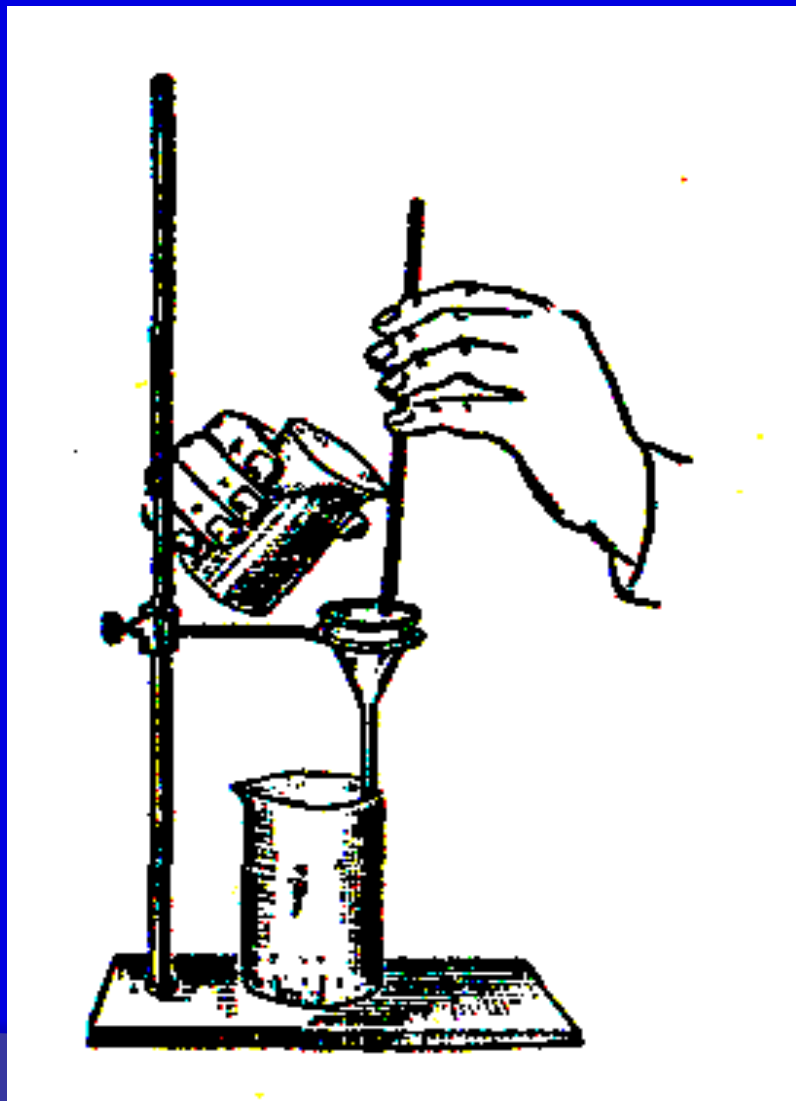
Агатовая ступка
с пестиком

4. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе.

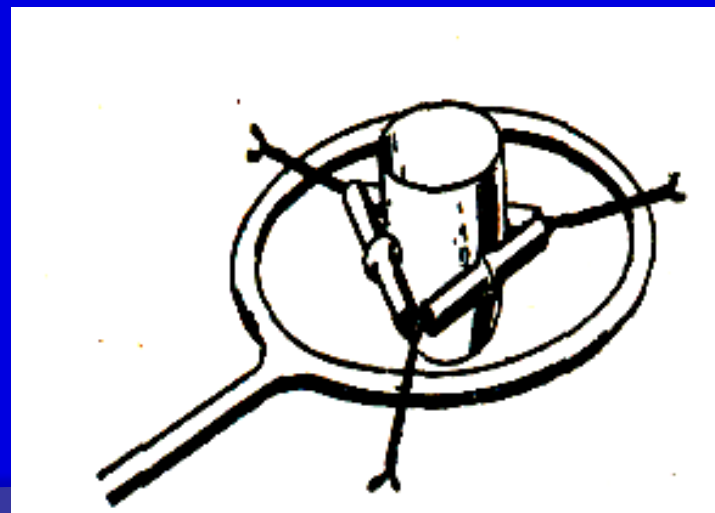
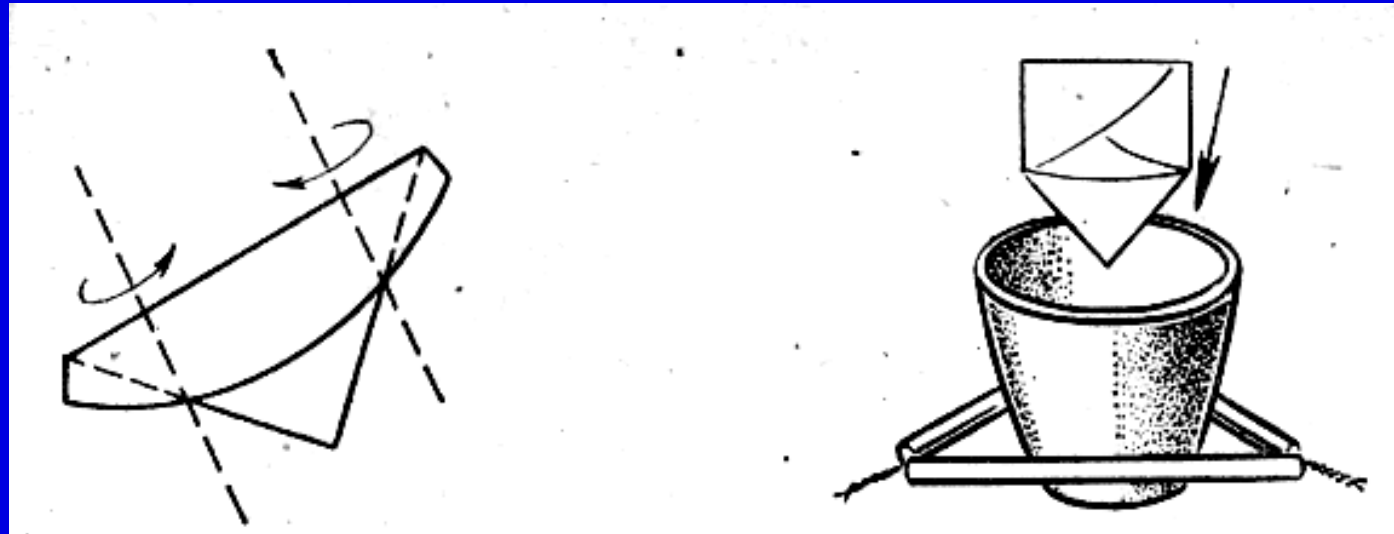
Складывание фильтра и помещение его в воронку



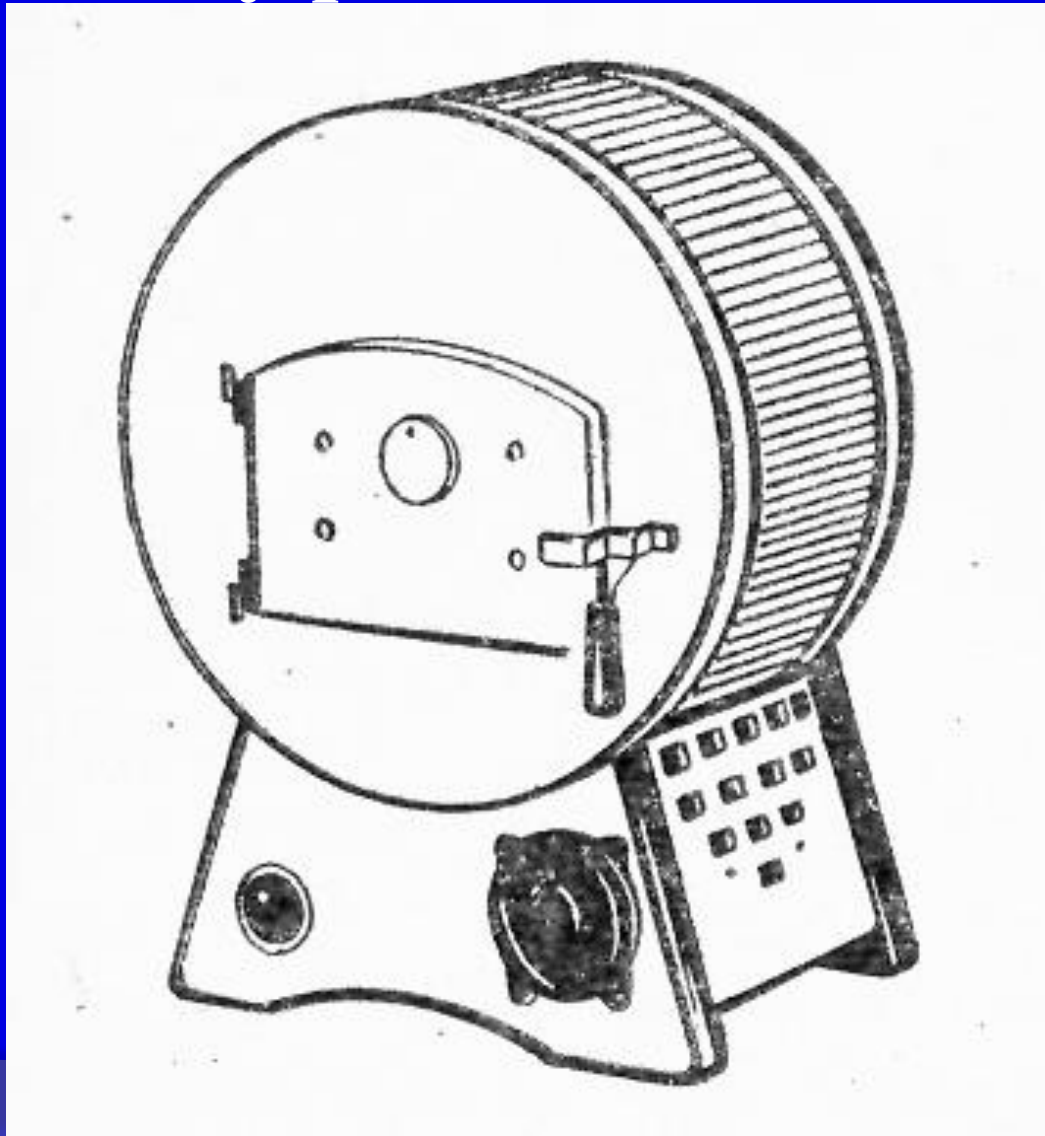
Смывание осадка со стенок стакана на фильтр



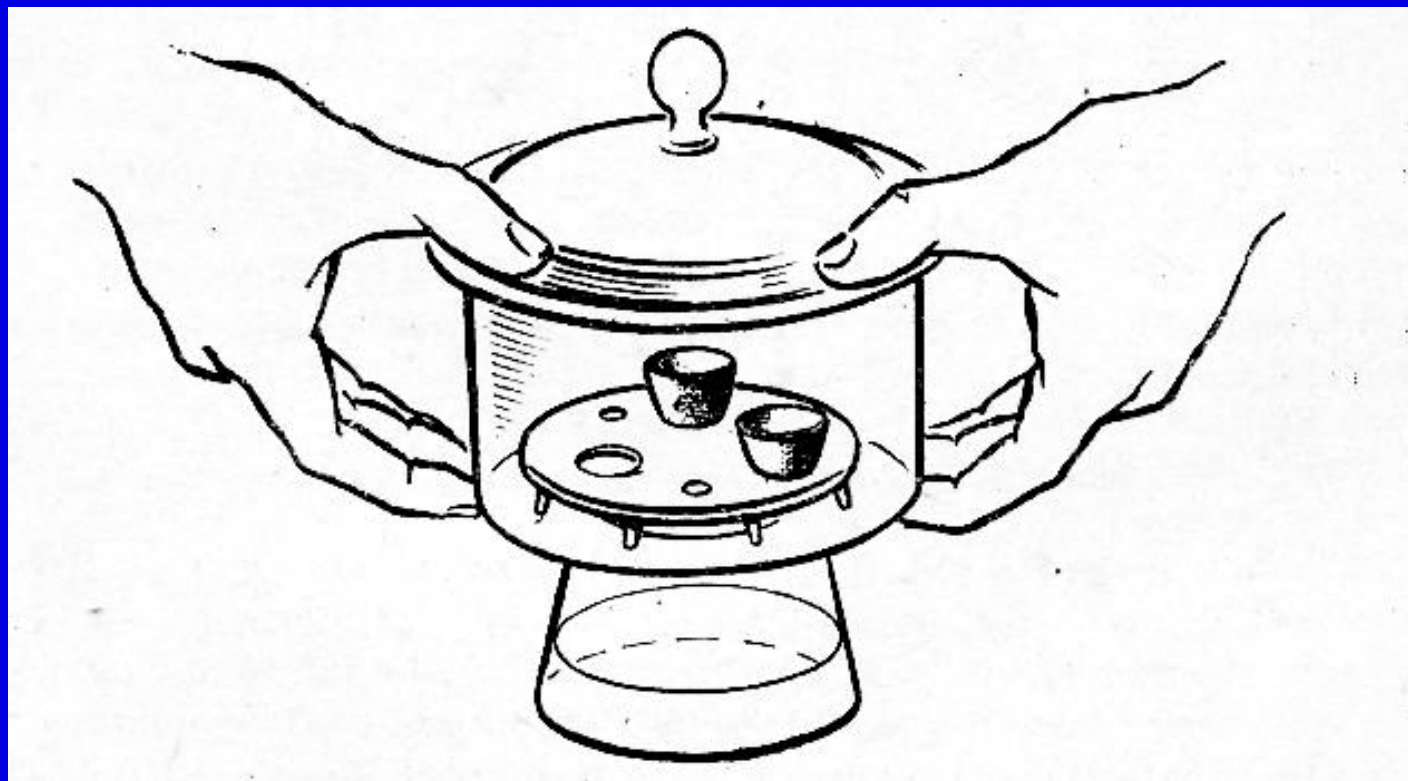
Складывание фильтра с осадком и помещение его в тигель



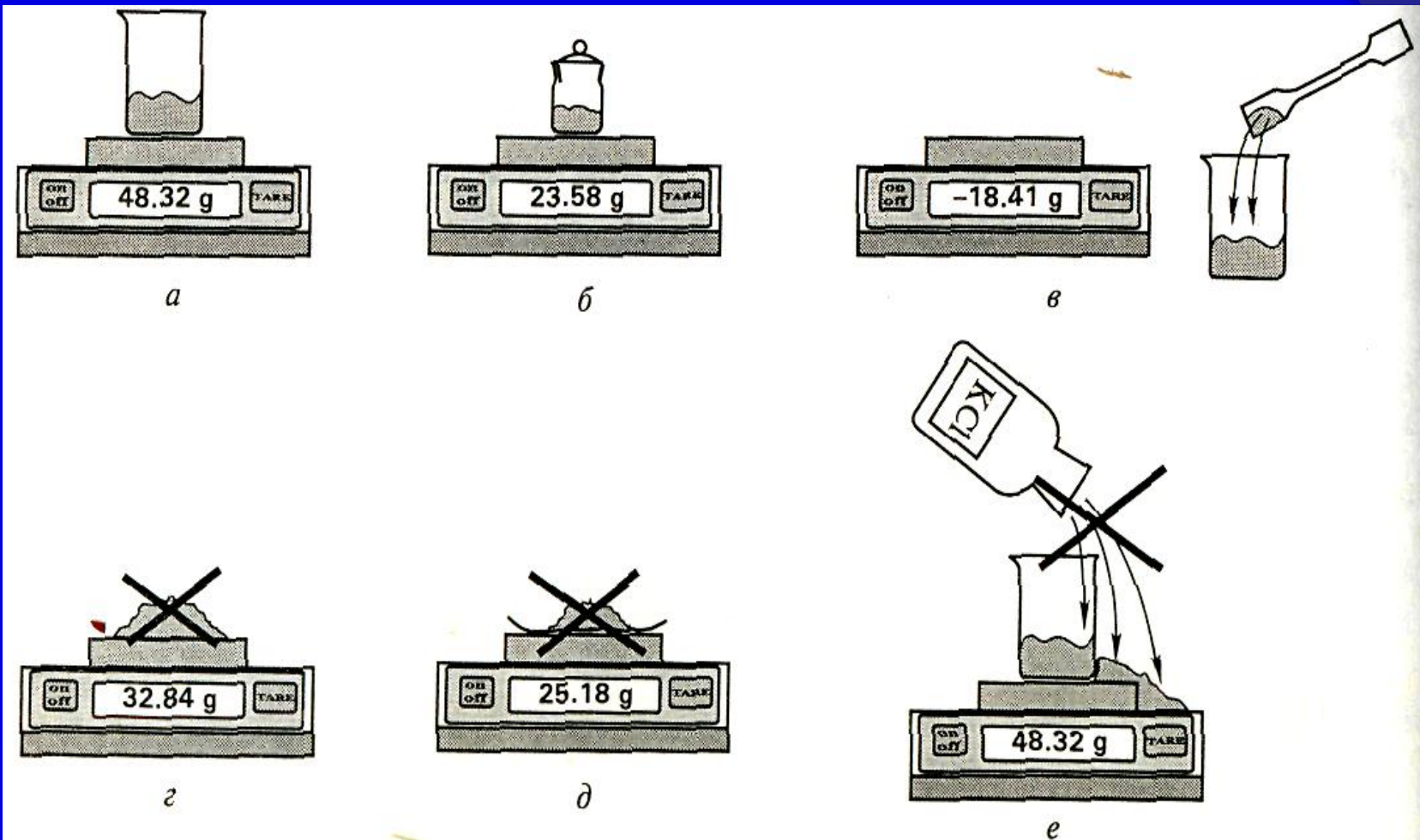
Электрическая муфельная печь



После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.



Взвешивание ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



⦿ *a-в* — правильно; *г-е* — неправильно

6. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называется *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто *фактором* и обозначается буквой *F*.

Следовательно, массу (x) определяемого вещества в общем виде можно записать:

$$\odot x = mF$$

Пример 1

Какую навеску соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для гравиметрического определения в ней меди? Какой объем раствора NaOH с массовой долей 25% ($\rho \approx 1,274 \text{ г/см}^3$) следует взять для осаждения меди с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества меди по массе CuO . Какова массовая доля меди в исследуемом веществе, если из навески 0,6000 г получено 0,1971 г весовой формы CuO ? $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – осаждаемая форма аморфная.

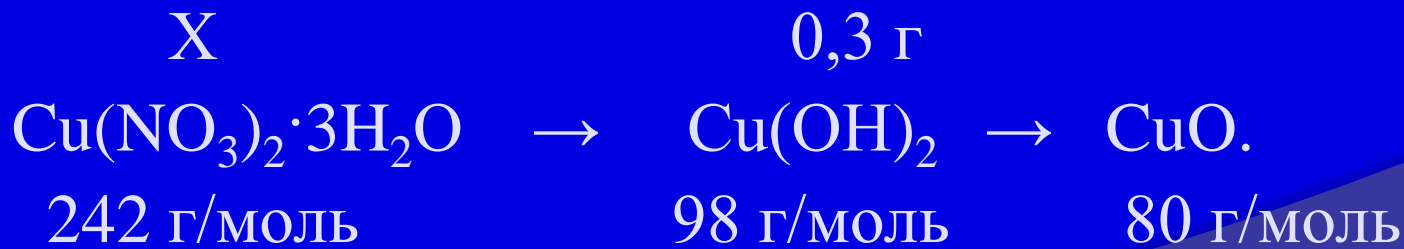
Решение

Составим аналитическую цепочку:

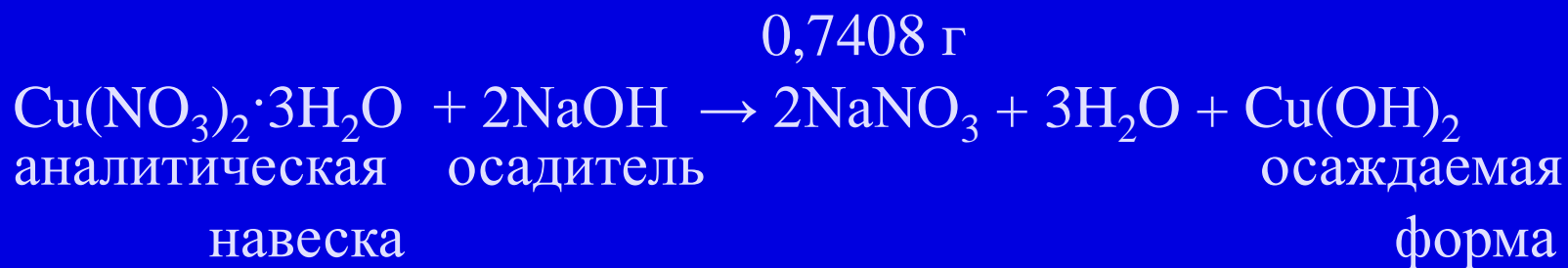
Аналитическая навеска → осаждаемая форма → весовая форма.



Гравиметрически определяется медь, поэтому его количество в каждой из аналитических форм должно быть одинаковым. Для этого необходимо удвоить аналитическую навеску и осаждаемую форму:



242г анал. навески – 98 осаждаемой формы
x г анал. навески – 0,3г осаждаемой формы
 $x = 0,7408$ г.



Далее определяется соотношение между аналитической навеской и раствором осадителя: 1 моль анал. навески – 2 моль осадителя.

Составим пропорцию:

242 г анал. навески – 2 · 40 г раствора осадителя

0,7408 г анал. навески – m осадителя

m (осадителя) = 0,2449 г.

Зная массовую долю (25%) и плотность ($\rho \approx 1,274 \text{ г/см}^3$) раствора, определим его объем, необходимый для осаждения магния:

$$\omega (\text{вещества}) = m(\text{вещества}) * 100\% / m (\text{раствора}),$$

$$m (\text{раствора}) = m(\text{вещества}) * 100\% / \omega (\text{вещества}),$$

$$m (\text{раствора}) = 0,2449 \text{ г} * 100\% / 25\% = 0,9796 \text{ г},$$

$$V(\text{раствора}) = m (\text{раствора}) / \rho (\text{раствора}),$$

$$V(\text{раствора}) = 0,9796 \text{ г} / 1,274 \text{ г/см}^3 = 0,77 \text{ см}^3.$$

Для достижения полноты осаждения раствор осадителя берётся в полуторном избытке:

$$V(\text{фактич.}) = V(\text{расчетный}) \cdot 1,5 = 0,77 \cdot 1,5 = 1,2 \text{ см}^3.$$

Фактор пересчета для определения количества меди по массе CuO – это коэффициент, который определяется следующим образом:

$$F (\text{Cu}/\text{CuO}) = A_r (\text{Cu}) / M (\text{CuO}),$$

$$F (\text{Cu}/\text{CuO}) = 64 / 80 = 0,8.$$

Массовая доля магния в исследуемом веществе определяется с помощью фактора пересчета:

$$m(\text{Cu}) = F(\text{Cu}/\text{CuO}) \cdot m \text{ (весовой формы),}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,8 \cdot 0,1971 = 0,15768 \text{ г,}$$

$$\omega (\text{Cu}) = m(\text{Cu}) \cdot 100\% / m \text{ (навески),}$$

$$\omega \cdot (\text{Cu}) = 0,15768 \text{ г} \cdot 100\% / 0,6000 \text{ г} = 26,28 \text{ \%}.$$

Пример 2

На сколько граммов уменьшится масса осадка AlPO_4 , если его промыть 300 см^3 дистиллированной воды ($\text{ПР}=(K_s)_{(\text{AlPO}_4)} = 5,8 \cdot 10^{-19}$)?

Решение.

1. Запишем уравнение диссоциации осадка и выражение константы растворимости K_s (произведения растворимости) для $AlPO_4$



$$K_s \text{ (ПР)} = [Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = c^2$$

2. Найдем растворимость соли (c).

$$c = \sqrt{K_s \text{ (ПР)}} = \sqrt{(5,8 \cdot 10^{-19})} = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

3. Найдем массу потерь осадка.

$$m (AlPO_4) = c \cdot M \cdot V_{\text{л}} = 7,6 \cdot 10^{-10} \cdot 122 \cdot 0,3 = 2,78 \cdot 10^{-8} \text{ г}$$

Спасибо за внимание !