

Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом. Методы гравиметрического анализа подразделяются на методы отгонки, методы выделения и методы осаждения.

Методы отгонки. В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество отгоняют в виде какого-либо летучего соединения. Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

Для определения содержания SiO_2 часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий тетрафторид кремния: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по уменьшению массы вещества в результате термической обработки или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения. В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения. Эти методы применяют более широко, чем методы отгонки. Успешное проведение гравиметрического анализа зависит от правильности выполнения целого ряда важных операций, специально разработанных для того, чтобы получить чистый осадок в форме, удобной для фильтрования и взвешивания. Рассмотрим методы осаждения более подробно.

Этапы гравиметрического анализа. Операции, которые необходимо выполнить в ходе гравиметрического анализа следующие:

1. расчет и взятие навески
2. растворение навески

3. осаждение
4. старение осадка
5. фильтрование и промывание осадка
6. высушивание или прокаливание осадка до постоянной массы
7. взвешивание и расчет содержания определяемого компонента.

1. *Расчет и взятие навески.* Навеска – определенная часть пробы, используемая для единичного измерения. Проба – часть анализируемого материала, представителью отражающая его химический состав. Если навеска велика, осадка получается много, работать с большим количеством трудно, тратится много реактивов. Если навеска слишком мала, осадка получается мало, увеличивается погрешность определения. Выбирают оптимальное количество образующегося осадка. Его рассчитывают по уравнению реакции для заданного оптимального количества гравиметрической формы. Если осадок кристаллический – 0.5 г, аморфный – 0.1 - 0.3 г.

2. *Растворение навески.* Выбирают подходящий растворитель (вода, кислоты, щелочи, сплавление). Осаждение кристаллических осадков проводят из разбавленных растворов, а аморфных – из концентрированных.

3. *Осаждение.* Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется *формой осаждения*. Например, при осаждении сульфатов формой осаждения является BaSO_4 , при осаждении железа (III) - соответствующий гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок. К форме осаждения предъявляются следующие основные требования: 1) осадок должен быть мало растворим и 2) полученный осадок должен быть чистым (крупнокристаллическим) и легко фильтрующимся. Необходимо также, чтобы из формы осаждения легко получалась гравиметрическая форма.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при

которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени. Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия: 1) концентрация осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Пусть, например, SO_4^{2-} осаждается ионами Ba^{2+} в виде BaSO_4 . Концентрация ионов в растворе над осадком будет определяться произведением растворимости: $K_s^0 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{Ba}^{2+}}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как произведение растворимости - величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т.е. меньше чем $1.0 \cdot 10^{-4}$ г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и, таким образом, не может изменить показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит $1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Это значение - *количественный критерий полноты осаждения*. Найдем, при какой концентрации ионов Ba^{2+} сульфат будет полностью осажден из раствора. Из выражения произведения растворимости находим:

$$[\text{Ba}^{2+}] > K_s^0 / [\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{Ba}^{2+}}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \cdot 10^{-10} / 1.0 \cdot 10^{-6} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, для достижения полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, вызывающие возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта, кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнение осадка вследствие процессов соосаждения. На практике берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того,

полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т.е. $\Delta H > 0$, и, следовательно, с ростом температуры K_s° растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения желательна низкая температура. При очень малых значениях K_s° , например, гидроксиды железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается несущественным - полнота осаждения достигается при всех температурах.

О структуре осадка. В гравиметрии необходимо получать или плотные аморфные осадки или крупнокристаллические. Для этого необходимо правильно выбрать условия осаждения для кристаллических и аморфных осадков.

Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, легко фильтруются. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра, и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля.

Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации - мельчайших образований по размерам, сравнимым с размерами молекул. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. Структура осадка определяется тем, какая из этих двух стадий является доминирующей.

При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. И, наоборот, если скорость образования центров кристаллизации превышает скорость роста

кристаллов - в растворе образуется большое число мелких кристаллов. Фон Веймарн установил, что средний размер частиц осадка обратно пропорционален величине относительного пересыщения раствора в ходе осаждения. Таким образом, скорость образования центров кристаллизации зависит от величины относительного пересыщения (ОП) раствора, которая выражается формулой:

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S}$$

где Q - концентрация осаждаемого компонента; S – его растворимость.

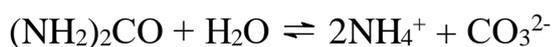
Чем больше ОП, тем больше скорость образования центров кристаллизации и тем мельче будут образующиеся кристаллы. Чтобы получить крупнокристаллический осадок, необходимо добиваться в первоначальный момент наименьшего относительного пересыщения раствора (Q должно быть минимальным, а S – максимальным).

Для этого перед осаждением многих веществ раствор рекомендуется разбавить для уменьшения Q и нагреть для увеличения S , а также ввести электролит (соли аммония) или подкислить раствор. Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением рН раствора.

Итак, для образования крупнокристаллических осадков осаждение проводят из горячих разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя, медленно, при постоянном перемешивании, с добавлением в первоначальный момент веществ, повышающих растворимость осадка и с добавлением к концу осаждения веществ, которые понижают растворимость осадка. Осадок отфильтровывают не сразу, а оставляют на созревание.

Еще более эффективным приемом равномерного введения небольших концентраций осадителя является *метод возникающих реагентов*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Вспомогательными веществами в методе

возникающих реагентов, как правило служат различные органические соединения – мочевины, диэтилсульфат, метилоксалат, триметилфосфат и др., которые вследствие гидролиза образуют ионы осадителя. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуется:

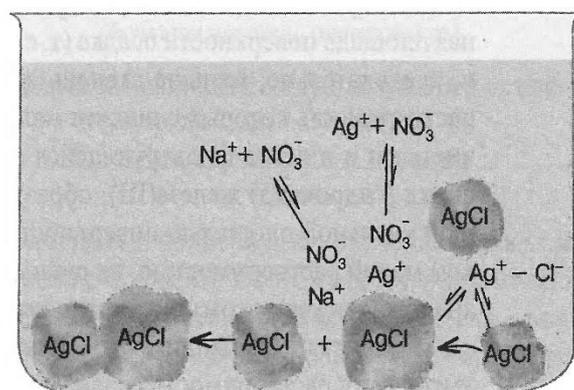


Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция.

Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, а фосфат-ионы - при гидролизе триметилфосфата.

Однако растворимость некоторых осадков бывает настолько малой, что ее не удастся повысить до значений, которые могли бы привести к уменьшению числа центров кристаллизации в растворе. К таким соединениям относятся, например, гидроксиды алюминия, железа и др. Эти осадки не удастся получить в виде крупнокристаллических, и они всегда осаждаются как мелкокристаллические или аморфные. *Легко фильтрующиеся аморфные осадки* получают при быстром смешении горячих концентрированных растворов и последующем разбавлении раствора с осадком перед фильтрованием.

4. *Старение осадка.* После образования осадка его необходимо оставить на созревание (старение), потому что в первоначальный момент образуются кристаллы мелкие и несовершенной формы. Под *старением* или *оствальдовским созреванием* понимают все необратимые структурные изменения в осадке, которые происходят при стоянии его под маточным раствором. Длительность старения или созревания различных



осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. При этом происходит растворение мелких кристаллов (т.к. у них больше общая поверхность) и за счет их растворения вырастают крупные кристаллы, причем происходит не только увеличение кристаллов, но и совершенствуется форма кристаллов и их чистота. При этом протекает также обменная адсорбция, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся. Поэтому во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является переосаждение или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается.

5. *Фильтрация и промывание осадка.* Для фильтрации осадков в количественном анализе используются так называемые беззольные фильтры, остаток после озоления которых меньше чувствительности аналитических весов. Для фильтрации мелкокристаллических осадков, применяют наиболее плотные фильтры («синяя лента»), для средней зернистости – «белая лента», для крупнокристаллических и аморфных осадков предназначены менее плотные фильтры - «красная лента». Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости, так как при одном и том же общем объеме промывных вод *многократная промывка небольшими порциями является более эффективной*, чем при меньшем числе раз большими порциями.

$$\text{Уравнение Бунзена: } m_n = V_o c_n = \left(\frac{V_o}{V+V_o} \right)^n V_o \cdot c_o$$

V_o - объем маточного раствора, остающийся в осадке после фильтрации

c_o - концентрация загрязняющих примесей в этом растворе (г/мл)

$V_o \cdot c_o$ - общее содержание примесей (г)

V - объем порции промывной жидкости (мл)

n – число промываний

Легко показать, что при использовании одного и того же объема промывной жидкости, содержание примесей в осадке примерно на два порядка меньше при пятикратном промывании, чем при двукратном.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты, или какого-либо другого электролита. Добавление солей аммония, как и других электролитов, предотвращает образование коллоидных растворов. Соли аммония предпочтительнее, т.к. при последующем прокаливании осадка они образуют летучие продукты и, таким образом, их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки - раствором соли аммония или другого подходящего электролита.

б. Высушивание или прокаливание осадка до постоянной массы.

На заключительной стадии анализа осадок после промывания высушивают или прокаливают и в результате термической обработки получают соединение, пригодное для взвешивания. Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется *гравиметрической формой*. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до постоянной массы. Осадки, полученные в результате реакции с органическим осадителем, обычно высушивают, осадки неорганических соединений - прокаливают.

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(III) и алюминия переходит в оксид. Более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



Таким образом, в зависимости от температуры прокаливания можно получить CaCO_3 или CaO или их смесь. Если в результате прокаливания будет получена смесь с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает *главное требование к гравиметрической форме*: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле. Необходимо тщательно соблюдать условия работы, изложенные в аналитических методиках, чтобы при осаждении и последующей обработке получить в качестве гравиметрической формы соединение ожидаемого состава. Гравиметрическая форма должна обладать также определенной химической устойчивостью в некотором достаточно широком интервале температур, а также оставаться устойчивой на воздухе, т.е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы. Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса, при этом меньше будут сказываться погрешности взвешивания.

Примеры распространенных гравиметрических методик

Определяемый элемент	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма	Мешающие компоненты
Fe	Fe(OH) ₃ купферонат Fe	Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Многие элементы: Al, Ti, Cr и др. Четырехзарядные катионы
Al	Al(OH) ₃ Al(ox) ₃ ^a	Al ₂ O ₃ Al(ox) ₃	Многие элементы: Fe, Ti, Cr и др. Многие элементы. Mg в кислой среде не мешает
Ca	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ или CaO	Все металлы, кроме щелочных и Mg
Mg	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	Все металлы, кроме щелочных
Zn	ZnNH ₄ PO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇	Все металлы, кроме Mg
Ba	BaCrO ₄	BaCrO ₄	Pb
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₃ ⁻
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Ag	AgCl	AgCl	Hg(I)
PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	MoO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , K ⁺
Ni	Ni(dmг) ₂ ^b	Ni(dmг) ₂	Pd

^aox — анион 8-оксихинолина (однозарядный)

^bdmг — анион диметилглиоксима (однозарядный)

7. *Взвешивание и расчет содержания определяемого компонента.* Если m - масса гравиметрической формы, например, BaSO₄, а в результате анализа требуется определить массу серы S, то результат можно рассчитать по простой пропорции. $M_{\text{BaSO}_4} \Gamma - M_S \Gamma$, а $m_{\text{BaSO}_4} \Gamma - x_S \Gamma$

$$x_S = m_{\text{BaSO}_4} \cdot M_S / M_{\text{BaSO}_4}$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют фактором пересчета, или *гравиметрическим фактором* и обозначают буквой F, следовательно, $x = m \cdot F$. Как можно видеть, если $m = 1$, то $x = F$, т.е. *гравиметрический фактор* показывает массу определяемого вещества, которое содержится в 1 г гравиметрической формы.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем чтобы число атомов

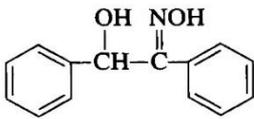
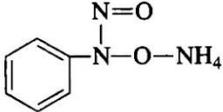
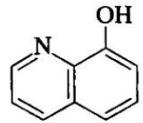
определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым. Например, при расчете содержания Mg по массе $Mg_2P_2O_7$ фактор пересчета будет равен:

$$F = 2M_{Mg} / M (Mg_2P_2O_7)$$

Определяемое вещество может и не входить в состав гравиметрической формы. Например, содержание железа (III) в растворе сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ можно определить по массе осадка $BaSO_4$, полученного из этого раствора. Один моль $Fe_2(SO_4)_3$ содержит 2 моль Fe^{3+} и 3 моль SO_4^{2-} , поэтому фактор пересчета $F = 2M_{Fe} / 3M_{BaSO_4}$.

Числовое значение факторов пересчета для большинства практически важных определений рассчитаны с высокой точностью и приведены в справочниках. *Чем меньше гравиметрический фактор, тем меньше погрешность определения при прочих равных условиях.* Отсюда следует предпочтительность в гравиметрии реагентов осадителей с максимально большой молекулярной массой, существенно превышающей молекулярную массу самого анализата. Помимо неорганических осадителей, которые мы обсуждали, существует множество органических соединений, широко используемых для осаждения катионов металлов. Достоинством органических осадителей является очень низкая растворимость образуемых ими осадков и малая величина гравиметрического фактора. Они, как правило, более селективны, образуют легко фильтруемые и отмываемые осадки. Большинство таких осадителей представляют собой хелатообразующие реагенты, которые образуют с ионами металлов малорастворимые незаряженные хелаты. Примеры наиболее распространенных органических реагентов и определяемых ионов приведены в таблице.

Некоторые органические осадители

Реагент	Формула	Осаждаемые ионы
Диметилглиоксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Ni(II) в аммиачном или ацетатном буфере; Pd(II) в среде HCl $M^{2+} + 2HR \rightarrow \underline{MR}_2 + 2H^+$
α -Бензоиноксим (купрон)		Cu(II) в аммиачно-тарtrateной среде; Mo(VI) и W(VI) в кислой среде $(M^{2+} + H_2R \rightarrow \underline{MR} + 2H^+;$ $M^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{MoO}_2^{2+}, \text{WO}_2^{2+})$ Прокаливание до оксидов и взвешивание
Нитрозофенилгидроксиламинат аммония (купферон)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) ($M^{n+} + nNH_4R \rightarrow \underline{MR}_n + nNH_4^+$) Прокаливание до оксидов и взвешивание
8-Оксихинолин (оксин)		Ионы многих металлов. Часто используют для Al(III) и Mg(II) $(M^{n+} + nHR \rightarrow \underline{MR}_n + nH^+)$
Диэтилдитиокарбамат натрия	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{C} - \text{S}^- \text{Na}^+ \end{array}$	Ионы многих металлов из кислых сред ($M^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \underline{MR}_n + n\text{Na}^+$)
Тетрафенилборат натрия	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}(\text{I}), \text{Cu}(\text{I}), \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{R}_2\text{NH}_2^+, \text{R}_3\text{NH}^+, \text{R}_4\text{N}^+$ из кислых сред ($M^+ + \text{NaR} \rightarrow \underline{MR} + \text{Na}^+$)
Хлорид тетрафениларсония	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{I}_3^-$ из кислых сред $(A^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \underline{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-)$

Гравиметрический анализ характеризуется доступностью, дешевизной и очень высокой точностью, но при этом является одним из наиболее трудоемких методов анализа. Используется как контрольный метод при проведении арбитражных анализов и при аттестации стандартных образцов, когда предъявляются наиболее жесткие требования к точности результатов анализа.