

**Лабораторно-практическое занятие
по дисциплине «Аналитическая химия»
Тема: Вычисления в гравиметрическом анализе**

Задание: повторить материал лекций по данной теме. Выполнить задания практической части.

Постоянная ссылка для подключения на занятие: <http://disrm4.zabgu.ru/b/ppe-tdq-zpj>

По всем вопросам общаться по адресу: kns8433@mail.ru

Некоторые вычисления в гравиметрическом анализе носят приближенный характер:

1) расчет величины навески; 2) количества осадителя; 3) объема промывной жидкости.

Расчет величины навески

Величина навески зависит:

1. От мольной доли определяемого компонента.
2. Массы осаждаемой и гравиметрической формы.
3. Чувствительности весов.
4. Содержания определяемого компонента в гравиметрической форме.

Формула, связывающая все эти факторы: $g = (m \cdot F \cdot 100) / p$, где

m – масса гравиметрической формы; F – гравиметрический фактор; p (w) – мольная доля (%) определяемого компонента; g – искомая навеска.

Масса гравиметрической формы определяется:

1. Погрешностью весов.
2. Оптимальной массой осаждаемой формы.

Учитывая, что погрешность аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г.

В идеале относительная погрешность гравиметрического определения не должна превышать 0,1%.

Отсюда, $m \geq 1 \cdot 10^{-4} / 1 \cdot 10^{-1} \cdot 100$, т.е. $m \geq 0,1$ г

Оптимальная масса осаждаемой формы зависит от: - размеров воронки для фильтрования, - размеров тигля для высушивания и прокаливания, - структуры осадка

И может колебаться в следующих интервалах:

Аморфный ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) - ...0,07-0,1 г Кристаллический, легкий ($CaCO_3$) ...0,1-0,15 г.

Кристаллический, тяжелый ($BaSO_4$) ... 0,2-0,4 г. Кристаллический, очень тяжелый ($PbSO_4$, $AgCl$) ...0,5 г.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в виде пирофосфата.

Решение: $Mg / Mg_2P_2O_4$

$$F = 2 M(Mg) / M(Mg_2P_2O_4) = 2 \cdot 24,30 / 222,55 = 0,2184$$

Задача 2. Вычислите гравиметрический фактор при определении К по схеме: $2K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$

Решение: $F = 2 M(K) / M(Pt) = 2 \cdot 39,098 / 195,09 = 0,4008$

Задача 3. Каково содержание оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция.

Решение: $F = M(CaO) / M(CaSO_4) = 56,08 / 136,14 = 0,4119$

$$P(CaO) = (0,4340 \cdot 0,4119 \cdot 100) / 0,4000 = 44,69 \%$$

Задача 4. Какую навеску руды, содержащую около 20% железа, нужно взять для определения железа в виде оксида железа?

Решение: Осаждаемой формой при определении является гидрат оксида железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, относящийся к аморфным осадкам.

Примем массу осаждаемой формы равной 0,1 г.

Масса гравиметрической формы меньше вследствие потери воды при прокаливании. Однако минимальная масса гравиметрической формы должна быть не менее 0,1 г, поэтому полагаем $m = 0,1$ г.

Гравиметрический фактор F находим:

$$F = 2 M(Fe) / M(Fe_2O_3) = 0,6994$$

Рассчитываем навеску:

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0,6994}{20} \cdot 100 \cong 0,3 \text{ г}$$

Задача 5. Какую навеску стали, содержащей около 5% никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата?

Решение: Диметилглиоксимат никеля - скрытокристаллический осадок, внешне напоминающий аморфный. Поэтому в расчете используем оптимальную массу осаждаемой формы, равную 0,1 г.

Гравиметрическая и осаждаемая форма в данном случае совпадают, поэтому принимаем $m = 0,1$ г.

Гравиметрический фактор: $F = M(\text{Ni}) / M(\text{Ni}(\text{Dm})_2) = 0.2032$

Рассчитываем навеску:

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0.2032}{5} \cdot 100 \cong 0.4 \text{ г}$$

Задача 6. Рассчитайте навеску почвы для определения влажности, если предположительно влажность не превышает 8%?

Решение: Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0.1 г, что составляет 8% навески, следовательно

$$g \geq \frac{0.1}{8} \cdot 100 \geq 1.2 \text{ г}$$

Расчет количества осадителя

Осаждение считается практически полным, если количество осаждаемой формы в растворе не превышает погрешность взвешивания ($1 \cdot 10^{-4}$ г). Избыток осадителя определяется его свойствами.

Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать 2-3 кратный его избыток.

Если осадитель нелетучий, то ограничиваются введением 30-50 % избытка осадителя.

Задача 7. Сколько мл 5%-го раствора нитрата серебра необходимо взять для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты?

Решение: Рассчитываем стехиометрическое количество нитрата серебра по реакции: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$.

В 200 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соляной кислоты содержится 0.073 г HCl поэтому

$$\begin{aligned} m_{\text{AgNO}_3} &= \frac{(\text{мол. масса AgNO}_3)}{(\text{мол. масса HCl})} \cdot m_{\text{HCl}} = \\ &= \frac{179 \cdot 0.073}{36.5} \cong 0.36 \text{ г} \end{aligned}$$

Учитывая приближенный характер расчетов, принимаем плотность 5%-го раствора нитрата серебра равной единице и находим:

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0.36}{5} \cdot 100 = 7.2 \text{ мл}$$

Поскольку нитрат серебра - нелетучее вещество, для количественного осаждения хлорид-ионов следует взять 30%-ный избыток осадителя. Следовательно, $V_{\text{AgNO}_3} = 7.2 + 2.0 = 9.2 \cong 9 \text{ мл}$

Расчет объема промывной жидкости

Для освобождения осадка от адсорбированных примесей применяют промывание. Кристаллические осадки с низкой растворимостью можно промывать водой. Для очистки аморфных осадков следует использовать разбавленные растворы летучих электролитов (нитрат аммония), предотвращающие пептизацию осадка. Осадки с высокой растворимостью промывают растворами электролитов, содержащих одноименный с осадком ион.

Приемы промывания осадков (промывание ведут небольшими порциями).

Концентрация посторонних веществ, остающихся в осадке после n-го числа промываний:

$$C_n = C_0(V_0/(V_0+V))^n, \text{ где}$$

C_0 – исходная концентрация постороннего вещества;

V_0 – объем жидкости, удерживаемой осадком;

V – объем одной порции промывной жидкости.

Зная C_n , можно вычислить массу примесей, оставшихся в осадке:

$$m_n = C_n \cdot V_0 \text{ (моль)}$$

$$m_n = C_n \cdot V_0 \cdot M_n \text{ (г)}$$

Задача 8. Сравните количество посторонних веществ, оставшихся в осадке при промывании сульфата бария 100 мл воды порциями по 10 мл и по 20 мл, если объем удерживаемой воды равен 1 мл, а концентрация примесей в исходном растворе составляет $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Решение. Находим концентрацию примесей, оставшихся в осадке после десятикратного промывания:

$$c_{10} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

и пятикратного промывания осадка:

$$c_5 = \left(\frac{1}{1+20} \right)^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

Промывание десятью порциями, меньшими по объему, эффективнее, чем промывание пятью порциями большего объема.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать объем 0,5 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа (III) из навески 0,1140 г, содержащей 89% железа (III).
2. Определить массовую долю серебра в нитрате серебра, если при осаждении его из раствора, содержащего 0,5 г этой соли, получено 0,4216 г хлорида серебра.
3. Навеска известняка 0,8134 г. Масса осадка CaO составляет 0,5017 г. Найти процентное содержание CaO и Ca в известняке.
4. Требуется определить содержание железа в железоаммонийных квасцах. Осаждают железо аммиаком в виде гидроксида. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - осадок аморфный, весовая форма - оксид железа Fe_2O_3 , масса весовой формы примерно 0,1 г. Найти массу навески.
5. Сколько мл 0,5 М раствора соляной кислоты потребуется для растворения 0,5 г мела при двукратном избытке соляной кислоты?
6. Сколько мл 5% раствора нитрата серебра необходимо для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты?
7. Какой объем 0,1 М раствора соляной кислоты необходим для осаждения хлорида серебра из 200 мл раствора, содержащего 10 мг нитрата серебра?
8. Какой объем 2% раствора 8-гидроксинолина ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$), взятого с 10% избытком, необходим для осаждения 8-гидроксинолината магния ($\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$) из 100 мл раствора, содержащего 50 мг хлорида магния?
9. Какой объем раствора нитрата серебра с массовой долей 2 %, потребуется для осаждения хлорида из навески шестиводного хлорида кальция массой 4,382 г?
10. Написать выражение для гравиметрического фактора в следующих вариантах:

Определяемое вещество	Bi	K_3PO_4	Mg
Гравиметрическая форма	Bi_2O_3	K_2PtCl_6	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

11. При определении железа в препарате сульфата железа (III) взвешивают сульфат бария. Написать выражение для гравиметрического фактора.
12. Вычислить произведение растворимости сульфата бария, если по табличным данным его растворимость равна 2,33 мг/дм³.
13. Вычислить растворимость карбоната кальция в граммах на 100 г насыщенного раствора, если $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 1,8 \cdot 10^{-8}$.
14. Может ли образоваться осадок гидроксида магния, если смешать равные объемы 0,5 М хлорида магния и 0,1 М раствора гидроксида аммония?
15. При каком значении pH начнется выпадение осадка гидроксида железа (II) из 0,1 М раствора сульфата железа при добавлении гидроксида натрия?