



ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Дәріс тақырыбы: ТАЛДАУДАҒЫ ТҰНДЫРУ РЕКЦИЯЛАРЫ. ЕРІГІШТІК КӨБЕЙТІНДІСІ. ТҰНБАНЫҢ ЕРІГІШТІГІ. ТҰНДЫРЫП ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ. ГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІСТІҢ НЕГІЗДЕРІ, ҚОЛДАНЫЛУЫ ЖӘНЕ АНЫҚТАУ МҮМКІНДІКТЕРІ.

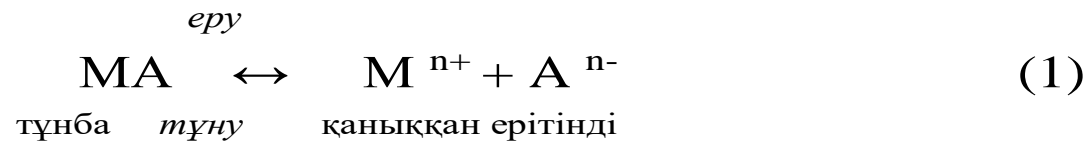
Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,
химия ғылымдарының кандидаты,
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

1. Тұнба мен ерітіндінің арасындағы тепе-теңдік.

Ерігіштік көбейтіндісі

Химиялық реакциялардың негізгі бір аналитикалық әсері – тұнбалар пайда болуы. Тұнбалар, әсіресе түсті болса, көзбен жақсы көрінеді. Тұнба алу реакциялары заттарды бөлуге пайдаланылады. Тұнба түсу процесін сандық жолмен сипаттауға болады: тұнбаның массасын анықтау гравиметриялық анализ, не анықтайтын затты түгел тұнбаға түсіруге кеткен стандартты реактивтің көлемін анықтау – титриметриялық анализ. Осының бәрі тұнба алу реакцияларын заттарды ашуға, анықтауға және бөлуге пайдалануға мүмкіншілік береді.

Тұнба түзілгенде гетерогенді екі фазалы «ерітінді – тұнба» жүйесі пайда болады. Негізгі заңдылықтар кристалдық торы иондардан тұратын нашар еритін электролиттерге қорытып шығарылған. Мұндай жүйедегі тепе теңдікке:



әрекеттесуші массалар заңы қолданылады:

$$K = \frac{a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{n-}}}{a_{\text{MA}}} \quad (2)$$

Қатты фазаның активтігін бірге тең деп есептесе:

$$K \cdot a_{\text{MA}} = EK^T = a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{n-}}$$

Тұну және еру жылдамдықтары теңескенде нашар еритін электролиттің қаныққан ерітіндісіндегі иондардың концентрацияларының (активтіктерінің) көбейтіндісі белгілі температура мен қысымда тұрақты мән. Бұл константаны термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісі деп атайды – EK^T .

$$EK^T = a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}} \quad (3)$$

(11.3) теңдігі тек артық мөлшердегі ерімеген қатты затпен тепе – теңдікте болған қаныққан ерітіндіге пайдаланылады.

$$EK^T = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}} = EK^K \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}}$$

$$EK^K = \frac{EK^T}{f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}}}; \quad EK^K = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] \quad (4)$$

EK^K – концентрациялы ерігіштік көбейтіндісі Бұл мәнді тек $\mu \rightarrow 0, f_{M^{n+}} = f_{A^{n-}} \rightarrow 1$ болғанда ғана пайдалануға болады.

Егер тұнба түзілуімен қатар бәсекелес реакциялар жүретін болса шартты ерігіштік көбейтіндісі қорытылады:

$$\begin{aligned} EK^u &= C_{M^{n+}} \cdot C_{A^{n-}} = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} = \\ &= EK^K / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} = EK^T / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}} \end{aligned} \quad (5)$$

Жалпы жағдайда тұнбаның құрамы $M_m A_n$ болса

$$\begin{aligned} EK^T &= a_{(M^{n+})}^m \cdot a_{(A^{m-})}^n = \\ &= [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \cdot f_{(M^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n \end{aligned} \quad (6)$$

$$EK^K = EK^T / f_{(M^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n; \quad EK^K = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (7)$$

$$EK^u = a_{(M^{n+})}^m \cdot a_{(A^{m-})}^n / \alpha_{M^{n+}}^m \cdot \alpha_{A^{m-}}^n \cdot f_{(M^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n$$

(4), (7) теңдіктерінен ерігіштік көбейтіндісі мен заттың молярлы ерігіштігінің (ε) арасындағы байланысты табуға болады:

$$MA \leftrightarrow M^{m+} + A^{n-}; \varepsilon = [M^{m+}] = [A^{n-}]$$

(4) теңдігінен:

$$\mathcal{E} = \sqrt{EK^K} \quad (8)$$

Тұнбаның құрамы $M_m A_n$ болғанда:

$$M_m A_n \leftrightarrow m M^{m+} + n A^{n-}$$

$$m\varepsilon \quad n\varepsilon$$

$$EK^K = (m\varepsilon)^m \cdot (n\varepsilon)^n = m^m \cdot n^n \cdot \varepsilon^{(m+n)}$$

$$\mathcal{E} = \sqrt[m+n]{\frac{EK^K}{m^m n^n}} \quad (9)$$

(8), (9) теңдіктері тұнбаның таза судағы ерігіштігін есептеуге мүмкіншілік береді, яғни табылған ерігіштік тек температура мен қысымға байланысты $\mathcal{E} = f(t^o, P)$. Бұл жағдайда активтік коэффициенттері бірге тең, ал пайда болған иондар қосымша реакцияларға қатыспайды деп есептеледі.

Мысалы, 25°C –да 500 мл суда неше грамм кальций фосфаты ериді?

$$EK (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$$



Тұздың еріген ε моль мөлшерінен 3ε моль Ca^{2+} және 2ε моль PO_4^{3-} пайда болады:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3\varepsilon; [\text{PO}_4^{3-}] = 2\varepsilon; EK = (3\varepsilon)^3 \cdot (2\varepsilon)^2 = 3^3 \cdot \varepsilon^3 \cdot 2^2 \cdot \varepsilon^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot \varepsilon^5,$$

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$\varepsilon_{\text{г}/1000\text{мл}} = 10^{-6} \text{ моль / л} \cdot 310,2 \text{ г / моль} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ г / л}$$

$$\varepsilon_{\text{г}/500\text{мл}} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \frac{1}{2} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Тұнбаның ерігіштігі күшті электролиттің ерітіндісінде артады. Бұл құбылыс ерітіндінің иондық күшінің артуына байланысты, ол «тұзды эффект» деп аталады. $\mu \neq 0$, $f < 1$, (3),(6) теңдіктерінен:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK^T}{f_{\pm}^2}}; \quad \varepsilon = \sqrt[5]{\frac{EK^T}{m^m n^n f_M^{m+n} f_A^{m-n}}}$$

Тұнбаның ерігіштігіне ерітіндінің иондық күшіне байланысты иондардың активтік коэффициенті әсер етеді $\varepsilon = f(t^\circ, P, \mu)$.

Мысалы, 25°C –да 500 мл 0,1М NaNO₃ ерітіндісінде неше грамм кальций фосфаты ериді?

Алдымен NaNO₃ ерітіндісінің иондық күшін тауып аламыз:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Na^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Кестеден осы иондық күшке сәйкес Ca²⁺ және PO₄³⁻ иондарының активтік коэффициенттері $f(Ca^{2+}) = 0,33$, $f(PO_4^{3-}) = 0,08$.

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108 \cdot 0,33^3 \cdot 0,08^2}} = 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$\varepsilon_{2/500\text{мл}} = 310,2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{2} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ г,}$$

яғни кальций фосфатының 0,1М NaNO₃ ерітіндісіндегі ерігіштігі таза судағымен салыстырғанда 10 есе артады.

Егер ерітіндіде бәсекелес бөгде реакциялар жүретін болса ($a \neq 1$, $a < 1$), тұнбаның ерігіштігі бәсекелес реакцияның коэффициенттеріне де тәуелді болады $\varepsilon = f(t^\circ, P, f, \alpha)$:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK^T}{f_{\pm}^2 \alpha_{M^{n+}} \alpha_{A^{n-}}}};$$

$$\varepsilon = \sqrt{(m+n) \frac{EK^T}{m^n n^m f_{M^{n+}}^m f_{A^{m-}}^n \alpha_{M^{n+}}^m \alpha_{A^{n-}}^n}} \quad (10)$$

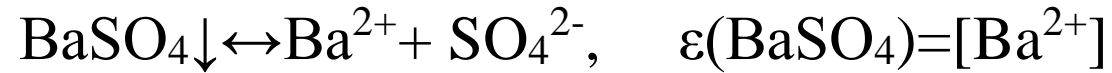
Тұнбаның ерігіштігіне бәсекелес реакциялардың әсерін төменде қарастырамыз.

2. Тұнбаға түсіру жағдайлары

Гетерогенді тұнба түзілу және еру тепе-теңдігінің константасы – EK -мәнін пайдаланып тұнба пайда болу процесін реттеуге болады. Тұнба алу үшін ерітіндідегі тұнба түзетін иондардың концентрацияларының көбейтіндісі ($ИК$) EK -нен көп болуы керек $ИК > EK$. Бұл жағдайда ерітінді аса қаныққан болады, тұнба аса қаныққан ерітіндіден қаныққан ерітінді пайда болғанша түседі, яғни $ИК = EK$. Тепе-теңдік орнағаннан кейін тұнбаның пайда болуы тоқталады. Сондықтан тұнбаның толық түсуіне тұнбаға түсіргіштің мөлшері әсер етеді. Тұнбаны толық түсіру үшін тұнбаға түсіргіштің артық мөлшерін қосу керек, бұл жағдайда $ИК$ көбейеді. Тәжірибеде тұнбаға түсіргіштің – 1,5 есе ғана артық мөлшерін қосады, одан артық мөлшері керісінше тұнбаның ерігіштігін арттыруы мүмкін. Оның себептері: 1) «тұзды эффект» құбылысын әсері; 2) бәсекелес комплекс түзу реакциясының жүруі. Келтірілген себептер концентрациялық ерігіштік көбейтіндісінің термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісіне қарағанда артуына ($EK^K > EK^T$), соған байланысты тепе-теңдіктің тұнбаның еру жағына қарай ығысуына әкеп соғады.

Мысалы, барий сульфатының 0,01M Na₂SO₄ ерітіндісіндегі молярлы ерігіштігін табайық.

$$EK(\text{BaSO}_4)=[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$



Ерітіндідегі SO₄²⁻ анионы BaSO₄ тұнбасы пен Na₂SO₄ -тен пайда болады:

[SO₄²⁻]=0,01+[Ba²⁺]; [SO₄²⁻] мәнін EK-нің теңдігіне қойсақ: [Ba²⁺](0,01+[Ba²⁺])=1,1·10⁻¹⁰. Барий иондарының дәл концентрациясын табу үшін квадратты теңдікті шешу керек. Тұнбаның нашар еритіндігін еске алып ([Ba²⁺] ≤ 0,01) теңдіктің жуық шешімін табуға болады:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01; \quad [\text{Ba}^{2+}] \cdot 0,01 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$\varepsilon(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

BaSO₄-тің таза судағы ерігіштігін тапсақ:

$$\varepsilon_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Атлас (SO₄²⁻) ионның қатысында BaSO₄-тің ерігіштігі жуық мәнмен 3000 есе азаяды.

BaSO₄-тің ерігіштігін ерітіндінің иондық күшін еске алып есептесек:

$$J = \frac{1}{2} (2[Na^+] \cdot 1^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}) = 0,03$$

$$f_{Ba^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,54; \quad [Ba^{2+}] \cdot 0,01 = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{(0,54)^2}$$

$$\varepsilon(BaSO_4) = [Ba^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

BaSO₄-тің ерігіштігі 3 еседей артады.

Көптеген тұнбалар оның құрамына кіретін ионның біреуімен еритін комплекс түзуі мүмкін. Мысалы, күмістің хлориді хлорид иондарының артық мөлшерінде шамамен AgCl₂⁻, AgCl₃²⁻ т.б. хлоридті комплекстер түзеді, бұл комплекстер еритін болғандықтан AgCl тұнбасының ерігіштігі артады. (10)

теңдігінен
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{f_{\pm}^2 \cdot \alpha_{Ag^+}}}$$

Егер тұнбаға түсіруші ретінде әлсіз қышқылдардың аниондары пайдаланылса (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} т.б.), тұнбаның толық түсу – түспеуі ерітіндінің рН-на байланысты. Мысалы, сульфидтер мен фосфаттардың әртүрлі рН-та тұнбаға түсуін қарастырайық.

Бөлме температурасында күкіртті сутегінің қаныққан ерітіндісінің концентрациясы 0,1 моль/л шамасында. (5.40) теңдігінен:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{C_{H_2S}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{a,1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}, \quad \text{осыдан}$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_{H_2S} \cdot K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{a,1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}, \quad (11)$$

$$C(H_2S) = 0,1 \text{ моль/л}, K_{a,1} = 8,9 \cdot 10^{-8}, K_{a,2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a,1} \cdot K_{a,2} = K^{жс}(H_2S) = 1,1 \cdot 10^{-20}$$

Ерітіндінің рН 1 сәйкес 0,1М $CdSO_4$ және $FeSO_4$ ерітінділерінен қаныққанша күкіртті сутегін жіберсек, кадмий мен темірдің сульфидтері тұнбаға түсе ме?

$$EK_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}; EK_{FeS} = 5,1 \cdot 10^{-18}$$

$$C(\text{H}_2\text{S})=0,1 \text{ моль/л}, K_{a,1}=8,9 \cdot 10^{-8}, K_{a,2}=1,3 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a,1} \cdot K_{a,2} = K^{\text{жс}}(\text{H}_2\text{S})=1,1 \cdot 10^{-20}$$

Ерітіндінің рН 1 сәйкес 0,1М CdSO_4 және FeSO_4 ерітінділерінен қаныққанша күкіртті сутегін жіберсек, кадмий мен темірдің сульфидтері тұнбаға түсе ме?

$$E_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}; E_{\text{FeS}} = 5,1 \cdot 10^{-18}$$

Алдымен келтірілген рН-тағы иондардың концентрациясын табамыз. (11.11) теңдігінен:

$$[S^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-20}}{(10^{-1})^2 + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} + 1,1 \cdot 10^{-20}} = 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

Енді ИК-ні табамыз да, ЕК-мен салыстырамыз.
[Cd^{2+}]= 10^{-1} М; [Fe^{2+}]= 10^{-1} М.

$$IK=[\text{Cd}^{2+}] \cdot [S^{2-}]=10^{-1} \cdot 10^{-19}=10^{-20}; IK \gg EK; 10^{-20} \gg 7,9 \cdot 10^{-27}.$$

CdS тұнбаға түседі.

$$IK=[\text{Fe}^{2+}] \cdot [S^{2-}]=10^{-1} \cdot 10^{-19}=10^{-20}; IK < EK; 10^{-20} \gg 5,1 \cdot 10^{-18}.$$

FeS тұнбаға түспейді.

FeS қандай рН-та тұнбаға толық түседі деген сұрақты қарастырайық. Тұнбаға түсіретін ионның ерітіндіде 10^{-6} моль/л, не одан аз мөлшері қалса, онда ол тұнбаға толық түсті деп есептеледі.

$$EK_{FeS} = 5,1 \cdot 10^{-18}. \quad [S^{2-}] = \frac{5,1 \cdot 10^{-18}}{10^{-6}} = 5,1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

(11.11) - теңдігінен:

$$5,1 \cdot 10^{-12} = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot 8,9 \cdot 10^{-8} + 1,1 \cdot 10^{-20}},$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{5,1 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{-10}, \quad [H_3O^+] = 1,4 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,90$$

Темір сульфидін толық тұнбаға түсіру үшін ерітіндінің рН ~ 5, не одан көп болуы керек. Осыдан кез-келген сульфидтерді толық тұнбаға түсіруге қажет ерітіндінің рН есептеп шығаратын жалпы теңдік алуға болады:

$$\frac{EK}{[M^{2+}]} = \frac{K_{H_2S}^{жс} \cdot C_{H_2S}}{[H_3O^+]^2}; \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_{H_2S}^{жс} \cdot C_{H_2S} \cdot [M^{2+}]}{EK}$$

Сол сияқты үш негізді фосфор қышқылына (5.44) теңдігінен:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}},$$

$$[PO_4^{2-}] = \frac{C_{H_3PO_4} \cdot K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}},$$

$$K_{a,1}=7,6 \cdot 10^{-3}; K_{a,2}=6,2 \cdot 10^{-8}, K_{a,3}=4,4 \cdot 10^{-13}$$

pH 3 болғанда 1M H₃PO₄ ерітіндісіндегі PO₄³⁻ анионының концентрациясын табайық:

$$\begin{aligned} [PO_4^{2-}] &= \frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}}{(10^{-3})^3 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-3})^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-22}} = \\ &= \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{10^{-9} + 7,6 \cdot 10^{-9} + 4,7 \cdot 10^{-13} + 2,1 \cdot 10^{-22}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{7,6 \cdot 10^{-9}} = 2,7 \cdot 10^{-14} M \end{aligned}$$

Осы жағдайда FePO₄ тұнбаға түсе ме?
EK (FePO₄)=1,3 · 10⁻²²; EK=[Fe³⁺] · [PO₄³⁻]=1,3 · 10⁻²²

$$[Fe^{3+}] = \frac{EK_{FePO_4}}{[PO_4^{3-}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-22}}{2,7 \cdot 10^{-14}} = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

10⁻⁶ > 4,8 · 10⁻⁹, яғни, Fe³⁺ ионы FePO₄ түрінде тұнбаға толық түседі.

1. Гравиметриялық анализдің негізі

Заттың сандық мөлшерін оны тұндырып, бөлінген тұнбаның массасын анықтауға негізделген әдісті гравиметриялық анализ дейді. Тұндыру әдісінде анализдейтін заттың белгілі бір мөлшерін өлшеп ерітеді, содан кейін анықтайтын элементті нашар еритін қосылыс түрінде тұндырады. Түскен тұнбаны сүзіп ерітіндіден бөледі, мұқият жуады, қыздырады, содан кейін оның массасын үлкен дәлдікпен өлшейді. Тұнбаның өлшенген массасы мен оның формуласын пайдаланып анықтайтын элементтің мөлшерін табады.

Гравиметриялық анализде тұнбаны екі түрге бөледі: тұндыру түрі және өлшеу немесе гравиметриялық түрі. Тұндыру түрі деп ерітіндіні лайықты реагентпен әрекеттестіргенде түсетін тұнбаны, ал өлшеу түрі деп массасы өлшенетін қосылысты айтады. Көптеген жағдайда тұнбаның тұндыру түрі мен гравиметриялық түрі бір-біріне сәйкес келеді (BaSO_4 , AgCl т.б.). Жиі тұнбаның тұндыру түрінің құрамы мен гравиметриялық түрінің құрамында айырмашылық болады. Мысалы, Mg^{2+} анықтағанда тұндыру түрі $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бұл тұнбаны қыздырғанда $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ болып ауысады. Тұнба $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ түрінде өлшенеді.

Гравиметрияда қолданылатын тұнбалар белгілі шарттарға сәйкес болуы қажет. Бірінші шарт тұнбаның ерігіштігіне қойылады: тұнбаның ерігіштігі өте төмен болуы керек, яғни анализдейтін элемент толық тұнуы қажет. Екінші шарт тұнбаның құрамына қойылады: тұндырғыштың әсерінен тек анықтайтын компонент және ол құрамы белгілі қосылыс түрінде тұнуы керек. Жоғарыда айтылғанындай, қосарланатұну нәтижесінде тұнба бөгде заттармен ластанып түсуі мүмкін, сондықтан кейде оның құрамының белгілі формуласын келтіру қиынға соғады. Бұл тұнбаның құрамындағы элементтің мөлшерін анық есептеуді қиындатады. Сондықтан, қосарланатұну – гравиметриялық анализдегі жіберілетін қателердің негізгі көзі. Қатені азайту үшін анализдің нәтижесіне қосарланатұну құбылысының әсерін жою керек.

Қосарланатұнуды кеміту үшін алдымен ұтымды анализдеу жолын таңдап алу керек. Мысалы, қоспаларды (микрокомпонент) анықтау қажет болса негізгі компонент (макрокомпонент) пен анықтайтын компонентті бөліп алу ретін сақтау керек. Бірінші аз мөлшердегі қоспаны тұндыру керек. Егер алдымен негізгі компонентті тұндырса, онда көп мөлшерде көлемді тұнба түседі де, бұл тұнба анықтайтын қоспаның негізгі мөлшерін қосарландыра тұндырады, сондықтан қоспаны анықтағанда дұрыс нәтиже алынбайды.

Қосарланатұнуды ұтымды тұндырғыш таңдап алып кемітуге де болады. Тәжірибе көрсеткендей органикалық тұндырғыштарды пайдаланып алынған тұнбалар бөгде заттармен аз ластанады.

Қосарланатұнуды азайтудың бір жолы - тұнбаларды алу жағдайларын қадағалап сақтау (11.5), себебі ерітінділерді араластыру реті, олардың концентрациялары және температурасы, тұндырғышты қосу жылдамдығы т.б. тұнбаның ластануына үлкен әсер етеді.

Кристалды тұнбаларды «ескіртуге» қалдырудың да маңызы зор, себебі бұл жағдайда тұнбаның беткі ауданы кішірейеді, демек бөгде бөлшектердің адсорбциялану мүмкіншілігі азаяды. Сонымен қатар ұсақ кристалдар еріп, окклюзия құбылысы да кемиді.

Қосарланатұну сәйкес иондардың табиғатына өте күшті байланысты болғандықтан бір ионды екінші ионға ауыстырып қосарланатұну құбылысын кемітуге болады. Мысалы $BaSO_4$ тұнбасын Fe^{3+} иондары бар ерітіндіден түсірсе тұнба осы иондармен ластанып түседі. Ал алдын ала Fe^{3+} -ті Fe^{2+} -ге дейін тотықсыздандырса, тұнба таза болып түседі, себебі Fe^{2+} иондарының $BaSO_4$ тұнбасымен қосарланатұну қабілеттігі Fe^{3+} иондарына қарағанда әлдеқайда төмен. Сол сияқты қосарланатұнатын иондарды тұрақты комплекстік қосылысқа айналдыруға да болады. Мысалы, Ba^{2+} мен Fe^{3+} иондары бар ерітіндіден $BaSO_4$ тұнбасын этиленекіаминтөртсіркеқышқылының екі натрийлі тұзын (ЭДТА) қосып түсірген жөн. Бұл жағдайда Fe^{3+} қоспасы комплекстік қосылыс түрінде ерітіндіде қалады.

1.1. Тұнбаның тазалығы, тұнбаны сүзу және жуу

Тұнбаны адсорбцияланған қоспалардан тазалау үшін оны жақсылап жуу керек. Бірақ бұл жолмен изоморфты және окклюзияланып түскен қоспалардан арылуға болмайды. Сондықтан мұндай қоспаларды жою үшін қайта тұндыру тәсілін пайдаланған жөн. Бұл әдісте алынған тұнбаны сүзіп жуғаннан кейін оны сәйкес еріткіште (мысалы, қышқылда) ерітіп, сұйылтып, тұнбаны қайтадан түсіреді. Тұнбаны жуып еріткенде ерітіндіге тек тұнбамен қосарлана түскен қоспалар ғана ауысады, сондықтан олардың концентрациясы бұл ерітіндіде алғашқы ерітіндіге қарағанда анағұрлым (жиі жүз, мың еседей) аз болады.

Қоспалардың тұнбамен адсорбциялану қабілеттігі олардың концентрациясы азайған сайын кемітінін еске алсақ, екінші рет түсірілген тұнбамен қосарланатұскен қоспалардың мөлшері күрт азаяды. Бұл әдіс анықтайтын компонентті тұндырғанда ерітіндіде алынған тұнбамен қосарлана түсетін бөгде компоненттің концентрациясы көп болған жағдайда жиі пайдаланылады. Бұл әдіс әсіресе ескіртуге болмайтын көлемді, қоспаларды жақсы адсорбциялайтын аморфты тұнбалар алғанда тиімді пайдаланылады. Бұл жағдайларда екінші рет тұндыру тұнбаның ластануын азайтып, анықтаудың дәлдігін артырады. Бұл әдісті тұнбаны ерітуге лайықты еріткіш болмаған жағдайда пайдалануға болмайды (мысалы, $BaSO_4$).

Үшінші шарт тұнбаның құрылымына қойылады. Тұнбаның құрылымы оны жеңіл сүзіп және қоспалардан жеңіл жуатындай болуы керек. Бұл шартты тұнбалардың табиғатына қарай (кристалды, аморфты) тұндыру жағдайларын сақтау арқылы қанағаттандыруға болады. Тұнбаның фильтрленуі және тазалануы қатты заттың бөлшектерінің мөлшеріне байланысты. Ірі кристалды тұнбалармен жұмыс жасау өте ыңғайлы, себебі олар сүзгіштің саңлауларын бітемейді, жеңіл сүзіледі және жуылады. Кристалды тұнбаларды дұрыс тұндырмаса, онда ұсақ кристалды тұнбалар алынып, олар фильтрден өтіп кетуі мүмкін. Сонымен қатар ұсақ кристалды тұнбалар сүзгіштен саңылауларын бітеп, сүзу процесін өте баяулатады.

Қоймалжындалған аморфты тұнбалардың (мысалы, $\text{Al}(\text{OH})_3$) беткі қабаты өте үлкен болады да, ерітіндіден бөгде иондарды жақсы адсорбциялайды және олардан қиын жуылады. Мұндай тұнбалардың сүзілуі де өте баяу жүреді. Сондықтан аморфты тұнбаларды пайдаланғандағы осы ыңғайсыздықтарды жою үшін бұндай тұнбаларды алу жағдайларын қатаң қадағалап сақтау керек.

Тағы бір қажетті шарт – тұнбаның тұну түрі гравиметриялық (өлшеу) түріне жеңіл және толық ауысуы керек. Анализдің аяғында түсірілген тұнбаны сүзіп, жуғаннан кейін оны кептіріп, не қыздырып тұнбаның өлшеуге ыңғайлы гравиметриялық түрін алады. Тұнбаны термиялық өңдеу оның массасы тұрақты шамаға келгенше жүргізіледі. Бұл жағдай тұнбаның тұну түрі түгел гравиметриялық түріне ауысқанын көрсетеді.

Тұнбаның қасиетіне қарай ол оны қыздырғанда не өзгермей қалады (мысалы, BaSO_4), не химиялық өзгеріске түседі (мысалы, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Кей тұнбалардың өзгерісі қыздыру температурасына байланысты болады. Мысалы: 200°C -та $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} (\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O})$ -ге айналады, $475\text{--}525^\circ\text{C}$ -та ол әрмен қарай ыдырайды $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{475^\circ\text{--}525^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}$, $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ -та кальций оксиді пайда болады $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{900^\circ\text{C--}1000^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$.

Тұнбаның гравиметриялық түріне де бірнеше шарттар қойылады:

1. Өлшенетін тұнбаның құрамы белгілі химиялық формулаға сәйкес болуы керек, себебі үлгідегі анализдейтін компоненттің мөлшерін өлшенген тұнбаның салмағына қарап анықтайды.

2. Тұнбаның гравиметриялық түрі ауада химиялық тұрақты болуы керек. Егер қыздырылған тұнба ауадан судың буын, CO_2 не т.б. заттарды қосып алса, өзінің құрамын өзгертіп белгілі химиялық формулаға сәйкес келмеуі мүмкін.

3. Өлшенетін тұнбаның құрамында анықтайтын элементтің мөлшері аз, ал салыстырмалы молекулалық массасы үлкен болғаны жөн. Бұл жағдайда анализдің нақты нәтижесіне анықтауда жіберілген әртүрлі қателер аз дәрежеде әсер етеді.

Тұнбаның ерігіштігіне, қосарланатұну және адсорбциялануға байланысты кедергілерге қарамастан гравиметриялық анализ көптеген элементтерді анықтауға ең дәл химиялық әдіс болып есептеледі. Сондықтан гравиметриялық анализ негізгі талап әдістің жылдамдығына емес, дәлдігіне қойылатын стандартты әдіс ретінде ұсынылады.

Гравиметриялық анализді жүргізу өте көп уақыт алады. Бұл анализді жүргізетін химик тәжірибелі және сабырлы болуы керек. Осының нәтижесінде жаппай анализде пайдаланылатын көптеген гравиметриялық әдістер басқа ыңғайлы әдістермен ығыстырылды. Бірақ та қазіргі кезде аналитикалық аспаптарды калибрлеуге қажетті стандартты нәтижелер алу үшін гравиметриялық әдістің орнына оны алмастыра алатын басқа әдіс табу өте қиын. Гравиметриялық анализдің кең мүмкіншілігін бағалау үшін оның периодтық жүйедегі барлық дерлік элементтерді анықтауға қолданылатынын атап кетуге де болады.

2. Гравиметриялық анализде жүргізілетін есептеулер

Гравиметриялық әдісте анализдейтін үлгінің нақты мөлшері m (үлгі) және осы мөлшерден алынған құрамы белгілі тұнбаның массасы m (тұнба) өлшенеді. Осы мәндерді пайдаланып анықтайтын компоненттің проценттік мөлшерін табу қиын емес. Егер анықтайтын компонентті A деп белгілесек, онда

$$\omega\% = \frac{A\text{-ның массасы}}{\text{Нақты мөлшердің массасы}} \cdot 100 \quad (13.1)$$

Жиі A -ның массасы тікелей өлшенбейді. Құрамында A бар тұнбаның массасы анықталады. Сондықтан тұнбадағы A -ның мөлшерін есептеу қажет. Мысалы, $BaSO_4$ – тұнбаның гравиметриялық түрі, анализдеу нәтижесінде Ba -дің массасын анықтау керек. Қажетті нәтижені қарапайым пропорция құрып алуға болады. $BaSO_4$ молярлы массасын $M(BaSO_4)$, Ba молярлы массасын $M(Ba)$, ал $BaSO_4$ пен Ba массаларын $m(BaSO_4)$, $m(Ba)$ деп белгілесек:

$M(BaSO_4)$ ε $BaSO_4$ құрамында $M(Ba)$ ε Ba бар

$m(BaSO_4)$ ε – « – - « – X ε – « – - « –

$$X = m(Ba) = \frac{m(BaSO_4) \cdot M(Ba)}{M(BaSO_4)}$$

Анықтайтын заттың молярлы массасының тұнбаның гравиметриялық түрінің молярлы массасына қатынасы гравиметриялық фактор, не қайта есептеу факторы деп аталады, ол F әрпімен белгіленеді:

$F = M(Ba) / M(BaSO_4)$, осыдан

$$m(Ba) = m(BaSO_4) \cdot F$$

Анықтайтын компонент атомдарының саны бөлшектің алымы мен бөлімінде бірдей болу үшін гравиметриялық факторды есептегенде анықтайтын заттың химиялық формуласындағы және гравиметриялық түріндегі стехиометриялық коэффициенттерді еске алу керек. Мысалы, Mg массасы $Mg_2P_2O_7$ массасы арқылы анықталғанда:

$F = 2M(Mg)/M(Mg_2P_2O_7)$, себебі $M(Mg_2P_2O_7)$ құрамында $2M(Mg)$ бар.

$$m(Mg) = m(Mg_2P_2O_7) \cdot \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = m(Mg_2P_2O_7) \cdot F$$

Кейде анықталатын зат тұнбаның гравиметриялық түрінің құрамына кірмеуі де мүмкін. Мысалы, темір сульфаты $Fe_2(SO_4)_3$ ерітіндісіндегі Fe(III) мөлшерін осы ерітіндіден түсірілген $BaSO_4$ тұнбасының массасы арқылы есептеуге болады. Бір моль $Fe_2(SO_4)_3$ екі моль Fe^{3+} және 3 моль SO_4^{3-} иондарынан тұрады, сондықтан гравиметриялық фактор мынандай пропорциямен анықталады:

$$2M(Fe) \text{ ----- } 3M(BaSO_4)$$

$$F \text{ ----- } 1$$

$$F = \frac{2M(Fe)}{3M(BaSO_4)}$$

Көптеген тәжірибелік маңызы бар анықтаулардың гравиметриялық факторлары үлкен дәлдікпен есептелінген және олар аналитикалық анықтамалықтарда келтірілген. Енді (13.1) теңдікті тәжірибеде пайдалануға ыңғайлы түрге келтіруге болады:

$$W(A)\% = \frac{m(\text{тұнба}) \cdot F \cdot 100}{m(\text{үлгі})}$$



СҰРАҚТАР ???