

Лекция 4*

Гравиметрический анализ

Метод **количественного химического анализа**, основанный на **точном измерении** массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в **химически чистом** состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного постоянного состава).

Применяют при определении **химического состава**:

- естественных и технических объектов
- горных пород и руды
- минералов
- металлов и сплавов
- силикатов
- и других неорганических и органических веществ.

Схема анализа и главные операции метода осаждение

- расчет и взятие навески;
- растворение навески;
- выбор осадителя и осаждение;
- фильтрование;
- промывание осадка;
- прожаривание или высушивание осадка.

По массе осадка и его формуле вычисляют содержание определяемых ионов и их процентное соотношение к навеске.

Расчет величины навески

$$g = \frac{mF}{p} \cdot 100\%$$

g – масса навески, г;

m – масса гравиметрической (весовой) формы, г;

p – процентное содержание определяемого компонента;

F – гравиметрический фактор.

$$F = \frac{mM_A}{nM_{AI}}$$

M_A - молярная масса определяемого вещества;

M_{AI} - молярная масса весовой формы;

m , n - коэффициенты (m относится к определяемому веществу, а n - к весовой форме определяемого вещества).

Группы гравиметрического анализа

Метод выделения

Определяемый компонент **количественно выделяют** в свободном состоянии из анализируемой смеси и взвешивают на аналитических весах.

Метод осаждения

Определяемый компонент **количественно осаждают** химическими способами в виде малорастворимого химического соединения строго определенного состава. Осадок промывают, высушивают или прожаривают.

При этом осадок в большинстве случаев превращается в **новое вещество** точно известного состава, которое и взвешивают на аналитических весах.

В анализе различают:

- **осаждаемую форму**, в виде которой осаждают определяемое вещество
- **весовую (гравиметрическую) форму**, в виде которой определяемое вещество взвешивают.

Метод отгонки

Определяемый компонент **количественно отгоняют** в виде летучего соединения путем нагревания или действием соответствующих реагентов.

Прямые методы

Определяемый летучий компонент **поглощают** специфическим поглотителем и **по увеличению** массы последнего **рассчитывают** массу определяемого компонента.

Косвенные методы

Определяют массу остатка вещества после полного удаления определяемого вещества. Взвешивают вещество до и после отгонки определяемого вещества.

Требования к осаждаемой форме:

- должна иметь **минимальную** растворимость
- должна образовывать **крупные** кристаллы (не засоряют поры, мало адсорбируют примеси, их легко отмыть)
- должна **легко** переходить в весовую форму

Требования к весовой форме:

- точное **соответствие** состава химической формуле
- достаточная химическая **устойчивость**
- **содержание** определяемого элемента должно быть по возможности **меньшим**, тк погрешности будут меньше проявляться на конечном результате анализа

Требования к осадителю:

- был летучим веществом.
- должен быть достаточно специфическим – осаждать один ион в присутствии посторонних ионов.

Кристаллический

Не появляются новые центры кристаллизации. Выделение осадка происходит преимущественно уже на сформированных поверхностях зачаточных кристаллов, которые постепенно растут, и в результате получается кристаллический осадок, который состоит из небольшого числа крупных кристаллов.

Аморфный

Происходит возникновение новых в больших количествах зачаточных кристаллов, которые растут путем откладывания осадка не на поверхности существующих кристаллов, а в результате их соединения в более крупные агрегаты, которые оседают под действием силы тяготения.

Условия осаждения кристаллических осадков:

- осаждение проводить из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;
- прибавлять осадитель очень медленно, по каплям;
- непрерывно перемешивать раствор стеклянной палочкой, чтобы предотвратить сильных местных точек пересыщения при добавлении осадителя;
- вести осаждение из горячего раствора, а иногда нагревают и раствор осадителя (чтобы повысить растворимость);
- отфильтровывать осадок только после охлаждения раствора;
- прибавлять при осаждении вещества, которые повышают растворимость осадка.

Условия осаждения аморфных осадков.

- осаждение ведут из концентрированных растворов концентрированными растворами осадителя;
- осаждения ведут в горячих растворах (повышение температуры оказывает содействие быстрой коагуляции осадка);
- осаждения ведут в присутствии какого-нибудь электролита коагулянта;
- осадки быстро фильтруются и не оставляют под маточным раствором.

Совместное осаждение – **загрязнение** осадка веществами, которые должны были бы полностью **оставаться в растворе**, так как они в условиях осаждения **растворимы**.

В аналитической практике нередко концентрация определяемого компонента настолько маленькая, что осаждение его невозможно.

Тогда проводят соосаждение микрокомпонента с каким-нибудь подходящим **коллектором** (носителем).

Типы соосаждения:

- адсорбция
- окклюзия
- изоморфизм

Адсорбция

Вещество, которое загрязняет, находится **на поверхности** твердой фазы, которая в данном случае называется адсорбентом.

В первую очередь адсорбируются ионы, которые образуют кристаллическую решетку осадка;

Ионы адсорбируются:

- с высшим зарядом;
- с одинаковым зарядом, но большей концентрации;
- из ионов с одинаковым зарядом, имеющих одинаковую концентрацию, более сильно адсорбируются те, которые более сильно притягиваются ионами кристаллической решетки

Окклюзия

Загрязняющее вещество находится внутри частичек осадка и распределяются по осадку неравномерно.

Окклюзированные примеси занимают те места, где в кристаллической решетке есть дефекты.

Причины:

- адсорбция в процессе кристаллизации;
- захватывание загрязненного вещества при кристаллизации;
- образование химического соединения между осадком и соосадительной примесью.

Изоморфизм

Образование смешанных кристаллов.

Соединения способны кристаллизоваться, образуя совместную кристаллическую решетку, причем образуются так называемые смешанные кристаллы.