

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е.В. Сальникова

# **ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Оренбург  
2019

УДК 543.24(075.8)  
ББК 24.4 я 73  
С 16

Рецензент - кандидат технических наук, доцент Т.Ф. Тарасова

**Сальникова, Е.В.**  
С 16 Гравиметрический метод количественного анализа : методические указания / Е. В. Сальникова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019.

Методические указания подготовлены в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом третьего поколения. В издании рассмотрены теоретические основы гравиметрического метода анализа, лабораторные работы с описанием методики их выполнения и вычисления конечного результата, приведены типовые расчетные задачи и показаны принципы их решения, включены вопросы и задачи для самостоятельной работы. Предназначены обучающимся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.03.01 Химия.

УДК 543.24(075.8)  
ББК 24.4 я 73

© Сальникова Е.В., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

Введение .....	4
1 Теоретические основы гравиметрического метода анализа .....	5
1.1 Характеристика гравиметрических методов .....	5
1.2 Посуда и оборудование весового анализа .....	7
1.3 Техника выполнения операций при весовом анализе .....	11
1.4 Отбор средней пробы .....	11
1.5 Взятие и выбор величины навески .....	12
2 Экспериментальная часть .....	30
2.1 Лабораторная работа № 1 Определение массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария .....	30
2.2 Лабораторная работа № 2 Определение массовой доли бария в хлориде бария весовым методом осаждения .....	32
2.3 Лабораторная работа № 3 Определение массовой доли магния в сульфате магния .....	38
3 Контрольные вопросы .....	40
4 Примеры решения задач .....	41
5 Задачи для самостоятельного решения .....	45
6 Рекомендуемые темы для выполнения курсовых работ с использованием гравиметрического метода анализа .....	47
Список использованных источников .....	48

## Введение

Химические методы количественного анализа сохраняют актуальность наряду с новейшими методами определения качественного и количественного состава традиционных и новейших материалов, интенсивно создаваемых и применяемых в различных областях науки, техники и быта.

Предлагаемые методические указания направлены на изучение теоретических предпосылок гравиметрического метода анализа как раздела аналитической химии, приведены основные сведения об используемой химической посуде и химико-аналитическом оборудовании, приемах работы с ними, а также о технике выполнения химико-аналитических операций. В экспериментальном разделе рекомендуется выполнение лабораторных работ с целью получения практических навыков анализа веществ одним из наиболее точных методов – гравиметрическим, применен процессный подход, позволяющий представить анализ как процесс получения аналитической информации, выделить в нем основные стадии и установить связь между ними. Для контроля усвоения изученного материала предлагаются вопросы и задачи.

# 1 Теоретические основы гравиметрического метода анализа

## 1.1 Характеристика гравиметрических методов

Термин «гравиметрия» происходит от латинского «gravis» - тяжелый и греческого «metreo» - мерить, измерять.

Гравиметрия – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы искомого вещества или его составных частей, выделяемых химически чистыми в индивидуальном состоянии или в виде соединений известного состава.

К преимуществам метода относятся:

- универсальность, позволяющая исследовать широкий круг объектов: металлы и неметаллы в сплавах, рудах, силикатах, органических и неорганических веществах;

- высокая точность по сравнению с объемным методом – абсолютная ошибка определения от 0,01 % до 0,02 %.

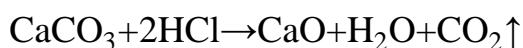
К недостаткам метода можно отнести в отдельных случаях значительную трудоемкость и большой расход реактивов.

Весовой анализ может выполняться разными методами, наиболее распространены: метод выделения искомого компонента, метод отгонки летучего компонента и метод осаждения.

*Метод выделения* основан на термическом или химическом удалении из предварительно взвешенного анализируемого образца всех сопутствующих веществ и получении определяемого компонента в индивидуальном состоянии. Этот выделенный из общей массы компонент взвешивают и выполняют расчет. В качестве примера можно рассмотреть количественное определение зольных элементов в органических материалах естественного и искусственного происхождения. Для нахождения массовой доли микроэлементов в зерне (и других растительных материалах) взвешивают порцию зерна, помещают в тигель

с известной массой, озоляют на плитке, возможно, с добавлением кислот (окислителей), после чего прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при определенной температуре. Полученный остаток – золу – взвешивают при комнатной температуре и вычисляют массовую долю минеральных веществ. В дальнейшем, растворив золу, можно разными методами объемного анализа установить содержание отдельных микроэлементов.

*Метод отгонки* основан на химической или термической отгонке летучего компонента из анализируемого материала, предварительно взвешенного на аналитических весах. Отгоняемый компонент собирают количественно предварительно взвешенным поглотителем, или дают ему удалиться из исследуемого материала. По завершении отгонки взвешивают поглотитель с поглощенным летучим компонентом или остаток анализируемого объекта после отгонки газообразного вещества и выполняют расчеты. Например, при определении массовой доли диоксида углерода (углекислого газа  $\text{CO}_2$ ) ( $\omega(\text{CO}_2)$ ) в известняке взвешенный образец ( $m_1$ (известняк)) обрабатывают соляной кислотой. Данная химическая отгонка описывается уравнением:



Выделяющийся углекислый газ улавливают взвешенным поглотителем – натронной известью ( $\text{CaO} + \text{NaOH}$ )  $m_2$  (поглотитель). По окончании реакции взвешивают поглотитель ( $m_3$ (поглотитель+ $\text{CO}_2$ )) и выполняют расчеты:

$$m(\text{CO}_2) = m_3(\text{поглотитель} + \text{CO}_2) - m_2(\text{поглотитель})$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_1(\text{известняк})} \cdot 100\%$$

Примером термической отгонки может быть определение массовой доли кристаллизационной воды или основного вещества в кристаллогидратах. С этой

целью взвешивают на аналитических весах образец кристаллогидрата до прокаливания ( $m_1$ ) и по окончании его ( $m_2$ ), после чего выполняют расчеты:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

где  $m_1$  – масса кристаллогидрата до прокаливания, г;

$m_2$  – масса вещества после прокаливания, г.

Подобным способом можно определить влажность различных материалов: солей, сахаров, тканей естественного и искусственного происхождения, почвы, угля, минералов.

Сущность *метода осаждения* заключается в следующем: определяемую составную часть анализируемого вещества выделяют из раствора в виде нерастворимого соединения известного состава, а затем находят массу осадка. По массе осадка вычисляют содержание определяемого компонента в анализируемом веществе.

Осадок перед взвешиванием высушивают или прокаливают, при этом состав его может измениться. Вследствие этого в весовом анализе различают две формы вещества – осаждаемую и весовую. Иногда осаждаемая и весовая формы – одно и то же соединение.

## 1.2 Посуда и оборудование весового анализа

*Стаканы* при весовом анализе используются тонкостенные с носиком емкостью 100, 200 и 400 см<sup>3</sup>.

*Воронки* применяются для фильтрования через бумажные фильтры. Особенность этих воронок в том, что имеют форму правильного конуса с углом 60° и удлиненный, косо срезанный конец (рисунок 1).

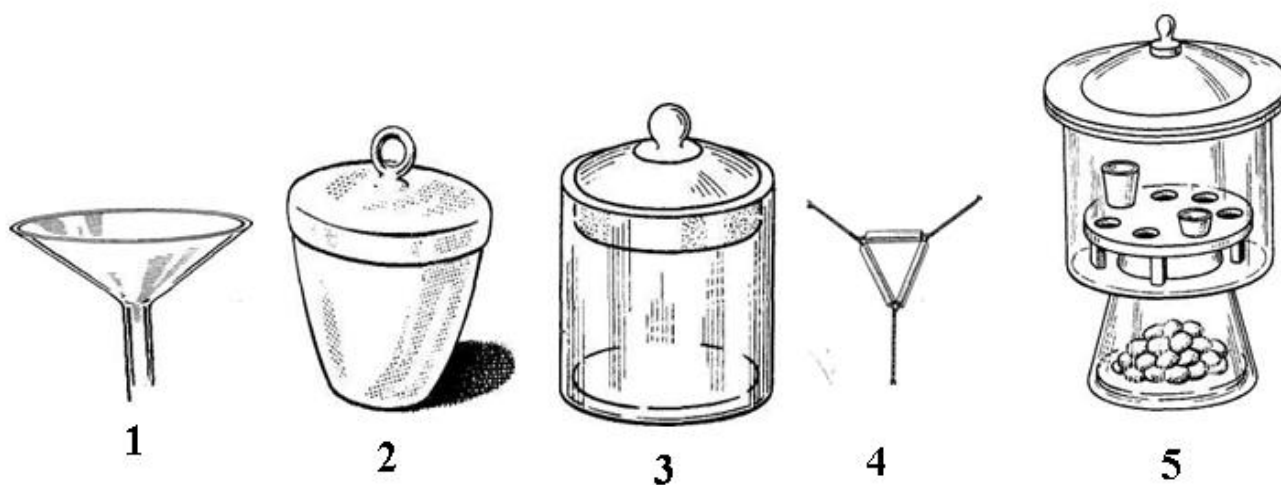
*Стеклянные палочки* длиной от 15 до 20 см и толщиной от 2 до 3 мм используют при фильтровании для сливания жидкости.

*Часовые стекла* диаметром от 4 до 6 см используются для взятия навесок, диаметром от 9 до 11 см для накрывания стаканов и воронок.

*Бюксы* – стаканчики с пришлифованной крышкой - применяются для взвешивания жидкостей и веществ, нестойких на воздухе. Наиболее распространены бюксы высотой 50 мм и диаметром 35 мм, а также высотой 25 мм и диаметром 45 мм (рисунок 1).

*Фарфоровые чашки* диаметром 50 и 70 мм используются для выпаривания жидкостей.

*Фарфоровые тигли* используются для прокаливания осадков. Перед нагреванием на горелках фарфоровые тигли укрепляют на треугольниках, сделанных из фарфоровых трубочек, насаженных на проволоку (рисунок 1).



1- воронка; 2 –фарфоровый тигель; 3 –стеклянный бюкс; 4 –треугольник;  
5- эксикатор.

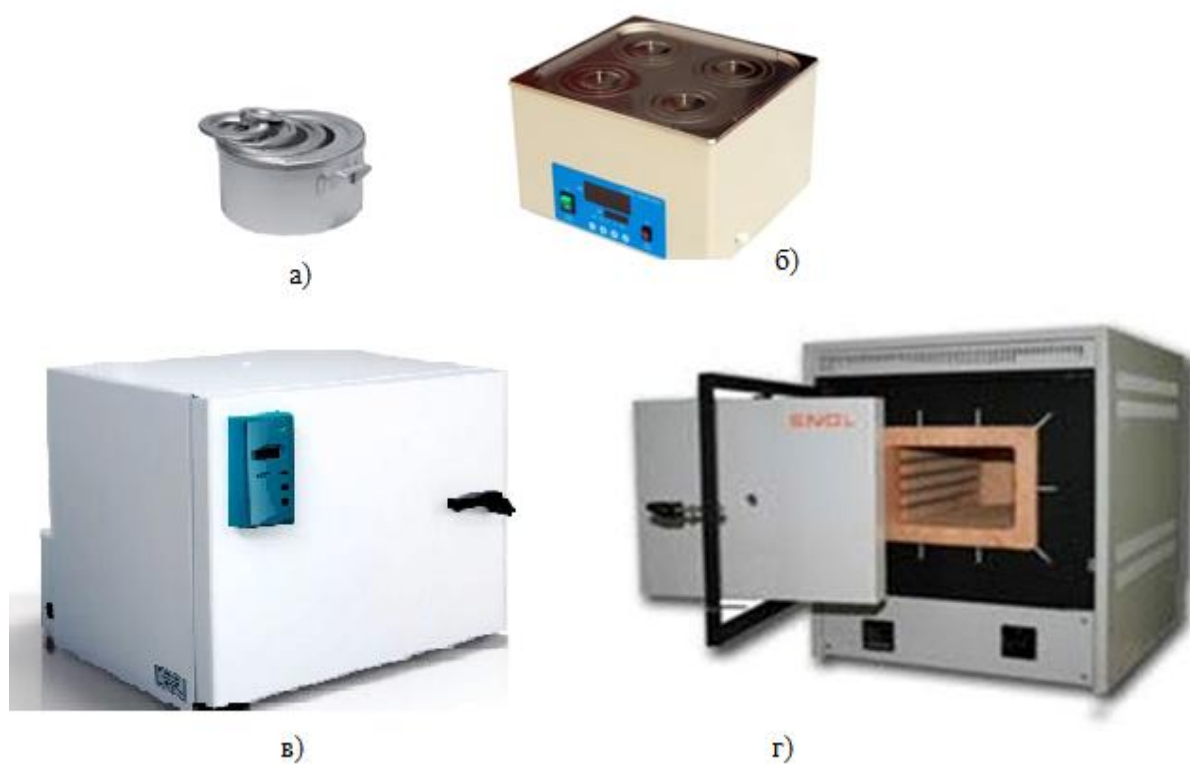
Рисунок 1 - Посуда весового анализа

*Эксикаторы* применяются для недопущения поглощения влаги из окружающего воздуха нагретыми или прокаленными веществами. Эксикатор – это толстостенный стеклянный сосуд, закрывающийся пришлифованной крышкой. Шлифованные края эксикатора смазывают тонким слоем вазелина. На



дно эксикатора помещают водоотнимающее вещество – прокаленный хлорид кальция, силикагель или концентрированную (не менее, чем 85 %) серную кислоту. Над поглотителем в эксикаторе устанавливается фарфоровая вкладка с отверстиями для тиглей. При переноске эксикатора его берут обеими руками так, чтобы большие пальцы плотно прижимали крышку. Открывают эксикатор, сдвигая крышку в горизонтальном направлении правой рукой. Эксикатор можно открывать только на очень короткие промежутки времени (рисунок 1).

*Водяные бани* применяются, когда требуется нагревание при температуре менее 100 °С (рисунок 2 б). Наиболее удобны электрические водяные бани (рисунок 2 б).



а)- водяная баня без электроплитки; б) – водяная баня электрическая;  
в)-сушильный шкаф –; г) - муфельная печь

Рисунок 2 - Оборудование весового анализа

*Сушильный шкаф* имеет двойные стенки, между которыми укрепляется никелиновая или нихромовая спираль. Внутри шкафа находятся металлические

полки с отверстиями. На полки ставят стаканы, бюксы, часовые стекла и другие предметы, а воронки вставляют в отверстия полок. В сушильном шкафу с терморегулятором температура нагревания может достигать 250 °С. Сушильные шкафы ставят на стол на теплоизолирующую прокладку (рисунок 2 в).

*Муфельные печи* изготавливают из огнеупорной массы. Температура в этих печах может достигать 1200 °С. Во время нагревания дверка муфельной печи должна быть закрыта (рисунок 2 г).

*Прибор для вакуумного фильтрования* (рисунок 3) включает фарфоровую воронку Бюхнера с сетчатым дном, которую вставляют при помощи резиновой пробки в толстостенную колбу для отсасывания. Эта колба соединена толстостенной резиновой трубкой через предохранительную склянку с насосом Камовского или водоструйным насосом. На сетчатое дно воронки аккуратно кладут два кружка фильтровальной бумаги, причем диаметр нижнего кружка почти равен диаметру дна воронки, диаметр верхнего кружка на два – три мм больше. Бумажные кружки перед фильтрованием смачивают дистиллированной водой.

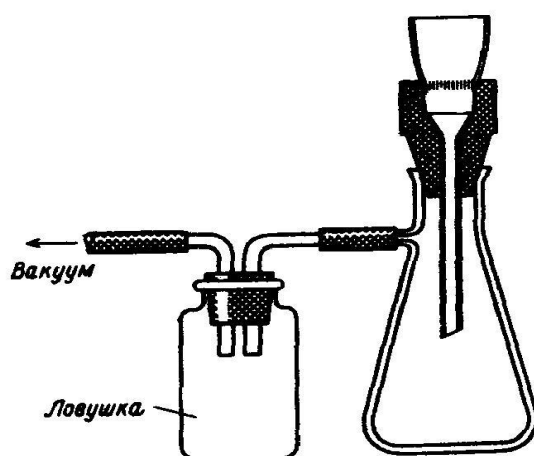


Рисунок 3 – Прибор для вакуумного фильтрования

### **1.3 Техника выполнения операций при весовом анализе**

Рабочий лабораторный стол и приборы необходимо содержать в чистоте и порядке.

В весовом анализе можно применять реактивы только химически чистые (х.ч.) или чистые для анализа (ч.д.а.).

При проведении анализа в целях экономии времени некоторые операции следует выполнять параллельно: например, проводить фильтрование во время продолжительного прокаливания тигля с целью доведения его до постоянной массы.

Все данные анализа следует немедленно записывать в лабораторный журнал в определенном порядке.

### **1.4 Отбор средней пробы**

Для весового анализа берут небольшие навески вещества. Чтобы результаты анализа более точно отражали количественные соотношения между составными частями, необходимо правильно отобрать среднюю пробу.

Отбор средней пробы способом квартования. Куски исследуемого вещества измельчают до размеров примерно с грецкий орех. Размельченную пробу располагают на бумаге равномерным слоем в виде квадрата. Квадрат делят по диагонали на четыре треугольника. Куски, находящиеся в двух противоположных треугольниках, отбрасывают, а в двух других – соединяют вместе и измельчают.

Повторяют операцию квартования несколько раз, получая каждый раз все меньшую пробу образца.

Когда проба не будет менее 10 г и не превышать 20 г, ее следует хорошо растереть в ступке, предварительно вымытой и высушенной в сушильном шкафу.

Размельчаемое вещество насыпают в ступку тонким слоем, растирают пестиком и с помощью шпателя переносят в чистый бюкс или помещают на часовое стекло.

## **1.5 Взятие и выбор величины навески**

### **1.5.1 Расчет массы навески анализируемой пробы**

Масса навески, предназначенной для анализа и, следовательно, для взвешивания на аналитических весах, берется произвольно. Если масса навески взята слишком малой, то относительные потери при последующих операциях могут привести к заметной относительной ошибке анализа. Если, напротив, навеска взята слишком большой, то при получении осаждаемой формы образуется значительная масса осадка, что затрудняет его фильтрование и промывание, способствует соосаждению из раствора значительных количеств примесей, увеличивает продолжительность анализов и расход реактивов.

При расчете оптимальной массы навески анализируемого вещества учитывают возможную массовую долю определяемого компонента в анализируемой пробе и в гравиметрической форме, массу гравиметрической формы, систематическую ошибку взвешивания на аналитических весах (обычно 0,0001 г), характер получаемого осадка – аморфный, мелкокристаллический, крупнокристаллический.

Часто исходят из того, что относительная ошибка гравиметрического анализа не должна превышать 0,1 %. Используют такие методики анализа, при которых основной вклад в ошибку анализа вносит погрешность взвешивания на аналитических весах, чтобы ошибки, связанные с растворимостью осадка в маточном растворе, с потерями при его промывании, были бы меньше погрешности взвешивания на аналитических весах. Оптимальная масса  $m$

навески, при которой допустима относительная ошибка гравиметрического анализа не более 0,1 %, должна быть не меньше чем 0,1 г.

В методе осаждения измеряют не только массу исходной навески определяемого вещества, но и массу конечной гравиметрической формы, которая в соответствии с изложенным выше также должна быть не меньше 0,1 г. Это условие необходимо иметь в виду при расчете массы исходной навески анализируемого вещества. На практике при расчете оптимальной массы исходной навески исходят из того, что оптимальная масса конечной гравиметрической формы должна быть не меньше 0,1 г.

Рекомендуется задавать оптимальную массу гравиметрической формы следующей:

для объемистых аморфных осадков – около 0,1 г,

для кристаллических осадков – от 0,1 г до 0,5 г (для легких осадков от 0,1 г до 0,2 г, для тяжелых осадков от 0,4 г до 0,5 г).

Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, а также примерное содержание определяемого компонента в исходной анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае. В общем случае величину навески рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{нав}} = \frac{m_{\text{грав.ф.}} \cdot F}{\omega} \cdot 100 \%;$$

где  $m_{\text{нав}}$  – масса навески, г;

$m_{\text{грав. ф.}}$  - масса гравиметрической формы, г;

F- гравиметрический фактор;

$\omega$  - содержание определяемого компонента, %.

Гравиметрический фактор определяется по формуле:

$$F = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M_{\text{грав. ф.}}}$$

где  $a$  и  $b$  – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно;

$M(X)$ ,  $M_{\text{грав. ф.}}$  – молярная масса определяемого вещества и гравиметрической формы соответственно, г/моль.

Навеска берется на аналитических весах. Чем больше величина навески, тем меньше ошибка анализа. Но работа с большой навеской затрудняет промывание осадка, его фильтрование и прокаливание, увеличивает продолжительность анализа. Таким образом, навеска должна согласовываться с массой осадка, удобной в работе.

Практически установлено, что в работе удобны кристаллические осадки около 0,5 г, а аморфные от 0,1 г до 0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная примерное содержание определяемого компонента в веществе, вычисляют массу навески анализируемого вещества. Например, при определении массы иона  $\text{Ba}^{2+}$  в двухводном кристаллогидрате  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  рекомендуемая масса осадка  $\text{BaSO}_4$  составляет 0,5 г. Массу исходной навески можно рассчитать по формуле:

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot m(\text{BaSO}_4) = \frac{244,31 \text{ г/моль}}{233,43 \text{ г/моль}} \cdot 0,5 \text{ г} = 0,52 \text{ г}$$

Таким образом, массу навески можно брать в пределах от 0,5 до 0,6 г.

Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания 0,0001 г.

## Правила работы на аналитических весах.

1. Перед началом взвешивания проверяют состояние весов и устанавливают нулевую точку.

2. Нагрузка на чашечки весов не должна превышать предельной, указанной для данной модели весов. Взвешиваемый предмет и разновес помещают в центр чашки весов. Разновесы берут только пинцетом и ставят не на рабочий стол, а только на весы или в футляр, где они хранятся.

3. Взвешиваемый предмет и разновесы можно помещать на чашки весов и снимать с чашек только при закрытом арретире; открывать и закрывать арретир нужно медленно и плавно.

4. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего веса воздуха должны быть одинаковыми (нельзя взвешивать теплые предметы).

5. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, тигли, часовые стекла и другие объекты). Вещества нельзя непосредственно помещать на чашки весов или взвешивать на листе бумаги. Летучие и гигроскопичные вещества можно взвешивать в хорошо закрытых сосудах. Навески твердых веществ берут обычно в бюксах, стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах или лодочках.

6. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

7. Все взвешивания для одного анализа должны производиться на одних и тех же весах.

Ценой деления шкалы называют массу груза, необходимого для смещения стрелки шкалы на одно деление. Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Существуют два основных метода взятия точной навески.

1. Взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г чистый сухой бюкс (стаканчик, часовое стекло, лодочку). Затем помещают его на технические весы, насыпают в него и отвешивают (с точностью 0,01 г) анализируемое вещество. После чего бюкс с веществом взвешивают на аналитических весах (с точностью 0,0001 г). Разность двух взвешиваний на аналитических весах дает

массу взятой навески. Взвешенное вещество осторожно, не распыляя, пересыпают в химический стакан (или через сухую воронку в колбу), после чего смывают в стакан водой из промывалки оставшиеся в бюксе и в воронке частицы вещества.

2. На технических весах вначале взвешивают пустой бюкс, а затем бюкс с анализируемым веществом. Помещают бюкс с веществом на аналитические весы и взвешивают (с точностью до 0,0001 г). Осторожно пересыпают, не распыляя, вещество в стакан (или через воронку в колбу). Бюкс с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний на аналитических весах находят массу навески. Этот способ называется «взятием навески по разности», он наиболее часто применяется в гравиметрии.

*Весы лабораторные электронные* (рисунок 4) – это точные измерительные приборы, предназначенные для статического взвешивания грузов. Принцип действия весов основан на компенсации веса груза электромагнитной силой, которая создается системой автоматического уравнивания.



а – аналитические; б – технические

Рисунок 4 - Весы лабораторные

В зависимости от *требуемой точности* в лабораториях используют *аналитические* (рисунок 4 а) или *технические весы* (рисунок 4 б). Погрешность



взвешивания на аналитических весах составляет 0,0001 г, предельная нагрузка – 210 г. Аналитические весы имеют защитный кожух. Погрешность взвешивания на технических весах составляет 0,01 г, предельная нагрузка – 510 г.

Для обеспечения воспроизводимости результатов взвешивания весы должны стоять ровно и устойчиво.

### 1.5.2 Растворение анализируемой пробы

Навеску с часового стекла переносят в чистый стакан. Сначала часовое стекло аккуратно переворачивают над стаканом, а затем оставшиеся частицы вещества смывают в стакан струей воды из промывалки.

Если анализируемый образец растворим в воде, то для растворения берут обычно от 100 до 150 см<sup>3</sup> воды. Если вещество растворяют в кислотах или щелочах, обработку ведут в маленьком стакане, который накрывают часовым стеклом. Затем брызги, попавшие на часовое стекло, смывают водой в тот же стакан.

В том случае, когда для ускорения растворения необходимо нагревание, его проводят на плитке с асбестовой сеткой или на водяной бане, не допуская бурного выделения газов или сильного кипения.

После полного растворения пробы полученный раствор разбавляют водой до 100 или 150 см<sup>3</sup>.

### 1.5.3 Выбор и количество осадителя

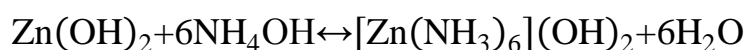
При выборе осадителя решающее значение имеет величина растворимости образующего осадка. Кроме того, осадок извлекает из раствора посторонние вещества или ионы, в том числе и ионы осадителя, поэтому выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим, так как в дальнейшем оно может быть удалено при прокаливании.

Согласно правилу произведения растворимости, образование осадков происходит лишь при условии, если произведение концентраций (точнее активностей) соответствующих ионов в растворе превышает величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре:

$$a_{Kt}^a \cdot a_{An}^b > \text{ПР}(Kt_a An_b)$$

Осаждение продолжается до тех пор, пока ионное произведение не сделается равным ПР осадка, т.е. пока между осадком и раствором не установится динамическое равновесие и дальнейшее осаждение прекратится. Так как абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует, то ни одно осаждение не бывает совершенно полным. Полнота осаждения в первую очередь зависит от количества прибавленного осадителя. Сколько его потребуется, можно вычислить по уравнению реакции, исходя из навески определяемого вещества. Практически, чтобы достигнуть более полного осаждения, берут количество осадителя в 1,5 раза больше расчетного. Применение слишком большого избытка осадителя может вызывать растворение осадка вследствие явлений амфотерности, комплексообразования и других процессов. Если осадитель летуч – удаляется при нагревании осадка, – то берут двух-трехкратный его избыток по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции.

Например, при осаждении  $Zn^{2+}$  действием  $NH_4OH$  осадок  $Zn(OH)_2$  растворяется в избытке аммиака в результате образования комплексного аммиаката  $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$



Кроме того, применение слишком большого количества осадителя в ряде случаев может вызвать явление солевого эффекта, т.е. повышение растворимости осадков в присутствии сильных электролитов. Практически полное осаждение избытком осадителя может быть достигнуто только тогда, когда величина произведения растворимости осаждаемого соединения не превышает  $10^{-8}$ . Поэтому вещества с ПР больше или меньше  $10^{-8}$  в гравиметрическом анализе в качестве осаждаемой формы, как правило, не применяются.

Расчет объема осадителя производят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации.

#### 1.5.4 Механизм образования осадков

В гравиметрическом анализе желательно получить крупнокристаллический осадок, который легко промыть и фильтровать. Поэтому выбор оптимальных условий осаждения при количественных определениях имеет большое значение.

Процесс образования твердой фазы осадка значительно сложнее, чем это отражает простое уравнение химической реакции между веществами. Например, из двух ионов  $Ba^{+2}$  и  $SO_4^{-2}$  не может получиться кристаллическая структура для образования осадка  $BaSO_4$ . Для протекания этого процесса необходимо довольно большое количество реагирующих ионов в определенном соотношении и при определенном их расположении в пространстве. На первой стадии осаждения образуются мельчайшие частицы осадка – зародышевые или первичные кристаллы, которые растут в трех измерениях. Время с момента смешения растворов до появления видимого осадка называется индукционным периодом. Продолжительность его зависит от природы осадка: он очень мал для хлорида серебра, но сравнительно велик для сульфата бария. Образовавшиеся первичные кристаллы, сталкиваясь в растворе с ионами, растут до макрочастиц за счет

нехимического взаимодействия (агрегации). Эта стадия формирования осадка соответствует существованию коллоидных систем. Затем образуются более крупные частицы (агрегаты) и выпадают в осадок в виде малорастворимых соединений. Этот процесс может идти двумя путями, которые определяют форму осадка – кристаллического или аморфного. В первом случае по мере прибавления в раствор реактива - осадителя не появляются в пересыщенном состоянии, а затем выделение вещества из раствора происходит на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут, образуя кристаллический осадок. Если прибавление каждой порции осадителя вызывает быстрое возникновение в растворе большого количества мельчайших зародышевых кристаллов, которые растут в результате их соединения в более крупные агрегаты, оседающие под действием силы тяжести, то образуется аморфный осадок.

Оптимальные условия осаждения оказываются весьма различными при образовании кристаллических и аморфных осадков.

*Загрязнение осадков.* Причиной загрязнения осадков является сопряженное осаждение (соосаждение) примесей с выпадающим в осадок малорастворимым соединением. Соосаждение практически имеет место при любом аналитическом осаждении и является одним из наиболее важных источников погрешностей гравиметрического анализа. Аккуратное осаждение и тщательное промывание осадка способствует уменьшению соосаждения.

Соосаждение может быть вызвано различными явлениями.

1. *Адсорбция.* Адсорбция ионов на поверхности твердой фазы характерна для всех осадков, но больше всего она присуща веществам, обладающим относительно большой поверхностью - аморфным осадкам. В первую очередь на поверхности осадка адсорбируется ион, входящий в состав кристаллической решетки и находящийся в избытке.

2. *Окклюзия.* Это вид соосаждения, при котором примеси захватываются растущим кристаллом и распределяются по всему осадку неравномерно. Примеси занимают преимущественно те места, где в кристаллической решетке имеются

дефекты. Если при формировании осадка в кристаллах образуются трещины или пустоты, они заполняются растворителем с растворимыми примесями, находившимися в растворе во время осаждения.

3. Изоморфные включения (образование смешанных кристаллов). Это явление имеет место в том случае, когда в растворе находятся соединения, кристаллизующиеся в одинаковых геометрических формах и имеющие одинаковые размеры кристаллических решеток. Одно из таких изоморфных соединений может частично заместить в кристалле другое и в результате образуются смешанные кристаллы. Например, при пропускании сероводорода через кислый раствор, в котором присутствуют ионы меди и цинка, образуется осадок сернистой меди без примесей цинка. Но по истечению некоторого времени в осадке наблюдается цинк, количество которого постепенно растет. Это явление можно объяснить концентрацией сероводорода на поверхности сернистой меди, и как результат этого повышения концентрации начинается осаждение сернистого цинка даже при высокой кислотности раствора.

Наряду с отрицательными сторонами явления соосаждения есть и положительные. Например, при нахождении очень малого количества какого-либо элемента в растворе не удастся перевести его в осадок, так как образуется колоидный раствор или не достигается произведение растворимости соответствующего осадка. Для выделения такого микрокомпонента используют осаждение с коллектором. Такой способ извлечения малых количеств элементов из разбавленных растворов заключается в создании подходящей твердой фазы - другого соединения - коллектора, которая во время своего образования захватывает исследуемый компонент. Такой прием часто используют для выделения и анализа радиоактивных элементов.

### 1.5.5 Осаждение аморфных и кристаллических осадков

*Кристаллические осадки* часто мелкозернисты, проходят сквозь фильтр, забивают его поры, замедляют фильтрование. При кристаллизации протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и рост уже образовавшихся кристаллов. Для получения крупных кристаллов следует ослабить первый процесс и усилить второй. Для этого необходимо, чтобы раствор был возможно менее пересыщенным по отношению к осаждаемому соединению.

С этой целью необходимо:

- 1) вести осаждение из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;
- 2) прибавлять осадитель очень медленно, по каплям (особенно в начале осаждения);
- 3) непрерывно перемешивать раствор стеклянной палочкой во избежание сильных местных пересыщений при добавлении осадителя;
- 4) вести осаждение из горячего раствора горячим раствором осадителя;
- 5) в некоторых случаях при осаждении необходимо прибавлять вещества, повышающие растворимость формирующего осадка;
- 6) часто необходимо оставить осадок для созревания, так как осажденный кристаллический осадок сразу подвергать дальнейшим операциям нельзя.

Созревание осадка происходит обычно при нагревании, когда осадок находится в контакте с маточным раствором. Этот процесс приводит к уменьшению общей поверхности осадка и увеличению среднего размера его частиц. В стадии созревания более крупные кристаллы растут за счет растворения более мелких, что облегчает фильтрование осадка.

При осаждении аморфных осадков необходимо создать такие условия, чтобы исключить возможность образования коллоидных растворов и уменьшить соосаждение (в основном за счет адсорбции).

С этой целью необходимо:

- 1) вести осаждение из горячего раствора;
- 2) в присутствии коагулирующего электролита;
- 3) из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;
- 4) осадок не рекомендуется оставлять в соприкосновении с раствором длительное время, так как он легко загрязняется вследствие адсорбции, осадки могут подвергаться необратимым изменениям, что делает невозможным их последующее фильтрование.

*Проба на полноту осаждения* проводится следующим образом: в раствор с отстоявшимся осадком по стенке стакана осторожно приливают несколько капель осадителя. Если в месте падения капли осадителя не образуется мути, значит достигнуто полное осаждение. В большинстве случаев осадок выдерживают длительное время, но этого нельзя делать, если осадок обладает большой поглотительной способностью или слеживаемостью, что характерно для аморфных веществ.

Перед фильтрованием полноту осаждения рекомендуется проверить дополнительно.

### 1.5.6 Требования к осадкам

При прокаливании многие осадки претерпевают химические изменения, и часто взвешивают не то соединение, которое было получено при осаждении. Поэтому в гравиметрическом анализе различают две формы – осаждаемую и весовую (гравиметрическую). Например, при осаждении  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  осаждаемой

формой являются гидроксиды  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а весовой формой являются их оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образующиеся при прокаливании. В отдельных случаях осаждаемая форма и весовая могут представлять одно и то же соединение. Например, ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждают из раствора и взвешивают в виде сульфата бария.

К осаждаемой и весовой формам вещества предъявляются различные требования. Вещество в осаждаемой форме должно:

- 1) обладать малой растворимостью, так как анализируемое вещество практически должно осаждаться полностью;
- 2) образовывать крупные кристаллы, так как такой осадок не забивает пор фильтра, мало адсорбирует из раствора посторонние вещества и легко отмывается от различных загрязнений;
- 3) легко и полностью переходить в весовую форму.

Мелкокристаллические осадки могут проходить через поры фильтра, что недопустимо при весовом анализе. Аморфные осадки трудно отфильтровываются и хорошо адсорбируют посторонние вещества.

Вещество в весовой форме должно:

- 1) иметь определенный химический состав, по которому можно вычислить содержание определяемой составной части;
- 2) быть химически устойчивым, не поглощать водяные пары и углекислый газ из воздуха, не подвергаться окислению или восстановлению, разложению и прочим процессам;
- 3) желательно, чтобы содержание определяемого компонента в гравиметрической форме было как можно меньше, так как уменьшатся ошибки при взвешивании, потери от растворимости осадка или от недостаточно полного перенесения его на фильтр.



### 1.5.7 Фильтрация и промывание осадка

Для фильтрации рекомендуется применять воронки, имеющие форму правильного конуса, с трубкой, длина которой больше высоты самого конуса.

Фильтрация проводят через бумажные фильтры, а также через воронки или тигли с пористым дном. Для фильтрации большинства осадков применяют беззолные бумажные фильтры. Если масса золы фильтра больше 0,1 мг, то величину ее вычитают из массы осадка.

До начала фильтрации необходимо уточнить размер и плотность требуемого фильтра. Чаще всего применяют фильтры диаметром 5, 7, 9 и 11 см. при выборе фильтра нужно учитывать объем осадка. Осадок должен занимать не больше одной трети объема фильтровального конуса.

По плотности различают фильтры трех сортов:

- наименее плотные – для фильтрации аморфных осадков;
- средней плотности – для фильтрации большинства кристаллических осадков;
- наиболее плотные (баритовые) – для отделения мелкокристаллических осадков, например,  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ .

Фильтры комплектуются в пачках по 100 штук, на этикетках указан диаметр фильтра и масса золы. На каждой пачке наклеена цветная бумага, по которой определяют плотность фильтров: красная – наименее плотные, белая – средней плотности, синяя – наиболее плотные.

Воронка должна быть такого размера, чтобы края фильтра не доходили до верхнего края от 5 до 10 мм.

Аккуратно сложенный вчетверо фильтр помещают в воронку, расправляют, плотно прижимают к стенкам воронки и смачивают дистиллированной водой. Если при заполнении фильтра дистиллированной водой она вытекает струей из воронки, то фильтр вложен правильно. Если вода вытекает по каплям, фильтр нужно заменить (рисунок 5).

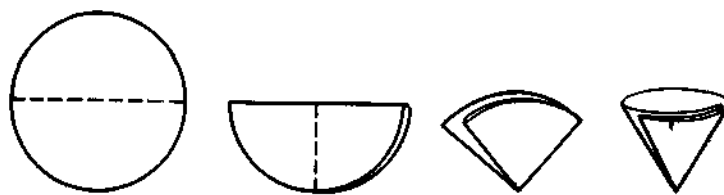
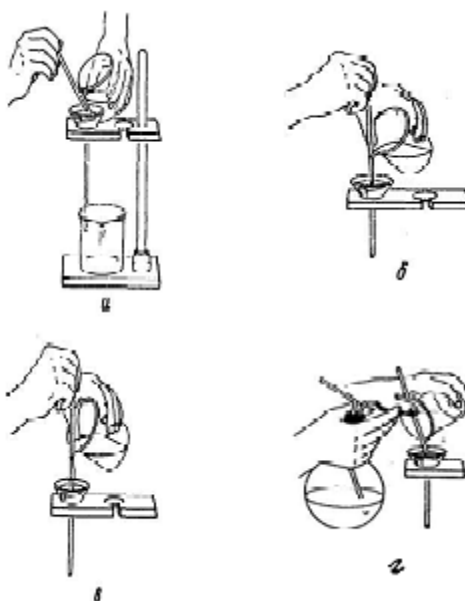


Рисунок 5 - Правильно сложенный фильтр

Воронку с хорошо пригнанным фильтром вставляют в кольцо штатива, обернутое полоской белой бумаги. Под воронку подставляют стакан для фильтрата. Косо срезанный конец воронки должен касаться внутренней стенки стакана.

Сначала с осадка сливают отстоявшуюся жидкость через фильтр по плотно приставленной к носику стакана палочке (декантация). Палочку нужно держать так, чтобы нижний конец ее был приблизительно на высоте фильтра, но не касался его (рисунок 6).



а, б, в - приемы декантации, фильтрования; г - перенесение осадка на фильтр

Рисунок 6 - Операция фильтрования

Сливать следует осторожно, чтобы не взмутить осадок. Уровень жидкости на фильтре должен быть ниже края бумаги на расстоянии не менее от 3 до 5 мм.

Когда на дне стакана останется только осадок, в стакан тонкой струей наливают жидкость из промывалки, смывая со стенок стакана приставшие частички, затем осадок взмучивают, перемешивают палочкой и дают отстояться.

Состав промывной жидкости зависит от осадка. При заметном растворении в воде осадка применяют раствор осадителя; при образовании осадком коллоидных растворов – летучим коагулянтом  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в остальных случаях – дистиллированной водой. Количество промывной жидкости, необходимой для промывки, зависит от характера осадка – студенистые осадки приходится промывать дольше, чем кристаллические. Осадок промывается гораздо быстрее, если промывную жидкость брать малыми порциями. Каждую порцию промывной жидкости нужно сливать с осадка возможно более полно.

Если растворимость осадка в горячей воде незначительна, его лучше промывать горячей водой. Осадки, легко переходящие в коллоидное состояние, промывают водой, к которой добавляют электролит, способствующий коагуляции.

Конец воронки не должен касаться фильтрата.

Если фильтрат нужен для анализа, его собирают вместе с промывными водами.

Промывают осадок до тех пор, пока стекающая промывная жидкость не будет содержать примесей. Чтобы убедиться в полноте промывания, в пробирку помещают раствор реагента, дающий характерную реакцию с тем веществом, от которого отмывают осадок, и добавляют немного фильтрата. Отсутствие помутнения в пробирке показывает, что осадок отмыт полностью.

Промытый осадок переносят на фильтр, для этого к осадку добавляют промывную жидкость в объеме от  $20 \text{ см}^3$  до  $25 \text{ см}^3$ , перемешивают ее с осадком и быстро сливают образовавшуюся суспензию по палочке на фильтр.

Эту операцию повторяют несколько раз, пока на фильтре окажется весь осадок. Следы осадка со стенок смывают струей из промывалки. Если очень мелкие частички осадка не смываются со стенок, их снимают кусочком фильтровальной бумаги, удерживая его стеклянной палочкой с резиновым

наконечником, а затем палочку тщательно обмывают струей воды из промывалки, сливая жидкость на фильтр. Кусочек бумаги, которым протирали стенки стакана, помещают на тот же фильтр с осадком.

После фильтрования осадок смывают в нижнюю часть фильтра, при этом струю жидкости из промывалки направляют по краям фильтра вниз по спирали.

### 1.5.8 Высушивание и прокаливание осадка

Чтобы осадок не загрязнялся, воронку с осадком накрывают фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой. Затем накрытую воронку с осадком помещают в сушильный шкаф с температурой от 90 до 110 °С на период времени от 20 до 30 минут или оставляют для высушивания при комнатной температуре.

Высушенный осадок прокаливают в тигле. Обычно применяют фарфоровые тигли, которые можно прокаливать в муфельной печи. В тех случаях, когда прокаливаемое вещество разрушает фарфор, используют платиновые тигли. Тигли во время работы должны быть помечены, чтобы их не перепутать во время работы. Фарфоровые тигли метят раствором хлорида железа, метку ставят на непокрытое глазурью место и закрепляют, прокаливая тигель.

Тигли промывают концентрированной азотной или соляной кислотой при нагревании под тягой или смесью из трех частей азотной и одной части соляной кислоты. Если тигель хорошо не очищается, его нельзя применять в дальнейшей работе.

При подготовке к работе тигли доводят до постоянной массы. Для этого чистые тигли прокаливают от 20 минут до получаса. Затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают, затем повторно прокаливают в течении такого же времени, снова охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Изменение массы после

повторного прокаливания допустимо в пределах 0,0002 г (в противном случае тигли снова прокаливают).

Часто осадок прокаливают вместе с фильтром. Для этого немного подсушенный фильтр вынимают из воронки, осторожно свертывают и укладывают в тигель. В том случае, когда на воронке остаются следы осадка, воронку вытирают кусочком беззольного фильтра, который также помещают в тигель. Сначала тигель нагревают медленно так, чтобы фильтр только тлел, но не горел. После полного озоления фильтра продолжают прокаливание от 10 до 15 минут. Затем горячий тигель переносят в эксикатор и, когда он охладится, взвешивают. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Разница между отдельными взвешиваниями должна быть не больше 0,0002 г.

Если перед прокаливанием необходимо осадок отделить от фильтра, его осторожно сыпают на глянцевую бумагу и накрывают часовым стеклом. Фильтр помещают в тигель, сжигают и прокаливают до полного озоления. Если при этом произошло восстановление частиц осадка, оставшихся на фильтре, тигель охлаждают и в него вносят от 3 до 5 капель концентрированной азотной кислоты или раствор перекиси водорода с концентрацией 3 % для окисления, затем выпаривают жидкость и прокаливают тигель. После охлаждения тигля в него помещают отделенный ранее осадок и снова прокаливают тигель до постоянной массы.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Лабораторная работа № 1 Определение массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария

Вода в твердых телах может быть гигроскопической и кристаллической. Количество гигроскопической воды в веществе зависит от влажности воздуха и легко изменяется при изменении условий хранения вещества или при измельчении его.

Вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются кристаллогидратами. Количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате каждого вещества строго определено. Некоторые кристаллогидраты могут выветриваться и частично терять кристаллизационную воду при хранении в сухом воздухе, другие кристаллы могут расплываться, поглощая влагу из влажного воздуха.

Кристаллогидраты хранят в банках с притертыми пробками. Для определения содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате необходимо установить по справочнику, при какой температуре это вещество теряет кристаллизационную воду, - именно при этой температуре необходимо удалять ее.

Определение массовой доли кристаллизационной воды в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводят при температуре от 120 °С до 125 °С.

Перед определением бюкс необходимо хорошо вымыть, высушить, а затем поместить с крышкой, поставленной на ребро, в сушильный шкаф прогретый до температуры от 120 °С до 125 °С на период времени от 30 до 40 минут.

Горячий бюкс с крышкой охлаждают в эксикаторе не менее 20 минут. Затем бюкс с крышкой взвешивают на аналитических весах и результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал (таблица 1).

Таблица 1 - Данные результатов взвешивания

Масса объекта	в граммах
Масса бюкса после первого высушивания	
Масса бюкса после второго высушивания	
Окончательная масса бюкса	
Масса бюкса с навеской $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Масса хлорида бария	
Масса бюкса с навеской после первого высушивания	
Масса бюкса с навеской после второго высушивания	
Масса бюкса с навеской после третьего высушивания	
Окончательная масса бюкса с $\text{BaCl}_2$	
Масса кристаллизационной воды	

После взвешивания бюкс с крышкой снова помещают в сушильный шкаф при той же температуре на период времени от 20 до 30 минут. Охладив бюкс с крышкой в эксикаторе, его вновь взвешивают и результат записывают. Если масса бюкса изменяется не более чем на 0,0002 г, высушивание считается законченным.

В высушенный и взвешенный бюкс помещают от 2 до 3 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и взвешивают.

Открытый бюкс вместе с крышкой ставят в сушильный шкаф на 1,5 или 2 часа и сушат при температуре от 120 °С до 125 °С. При более высокой температуре  $\text{BaCl}_2$  разлагается, а при более низкой – будет удалена не вся кристаллизационная влага. По истечении заданного времени бюкс закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют высушивание при тех же условиях в течение 30 минут. Затем бюкс охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока масса бюкса с  $\text{BaCl}_2$  станет постоянной (либо разница не будет превышать 0,0002 г)

Массовую долю кристаллизационной воды в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вычисляют по формулам:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \%$$

Сравнивают с теоретическим содержанием кристаллизационной воды и определяют относительную ошибку определения:

$$\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \%$$

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) - \omega(\text{H}_2\text{O})}{\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \%$$

## **2.2 Лабораторная работа № 2 Определение массовой доли бария в хлориде бария весовым методом осаждения**

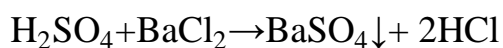
Выполнение анализа весовым методом осаждения складывается из операций:

- а) расчет навески и взятие ее на аналитических весах;
- б) растворение навески;
- в) осаждение искомого компонента (иона) в составе практически нерастворимого вещества;
- г) отделение осадка от маточного раствора и отмывание его от адсорбционных примесей;
- д) высушивание и прокаливание осадка;
- е) охлаждение и взвешивание осадка;
- ж) расчеты.

Ион  $\text{Ba}^{2+}$  обычно осаждают в виде  $\text{BaSO}_4$  действием серной кислоты.

При осаждении протекает следующая реакция:





Произведение растворимости ПР ( $\text{BaSO}_4$ ) =  $1,1 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### 2.2.1 Взятие навески хлорида бария и растворение её

Рассчитать навеску хлорида бария по уравнению реакции осаждения, исходя из оптимальной массы осадка от 0,4 до 0,6 г.

Взять на аналитических весах навеску, близкую к расчетной, с точностью до 0,0001 г, ведя соответствующую запись (таблица 2).

Навеску перенести в стеклянный химический стакан с носиком емкостью 300 см<sup>3</sup>, смыть со стекла остатки вещества дистиллированной водой. Растворить навеску в объеме от 80 до 100 см<sup>3</sup> воды.

Подкислить раствор хлорида бария раствором соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> объемом от 3,0 до 5,0 см<sup>3</sup>, для предупреждения коллоидообразования и способствованию получения в дальнейшем более крупных кристаллов.

### 2.2.2 Осаждение катиона бария

Приготовить раствор осадителя, смешав 30,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и раствора серной кислоты  $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль/дм<sup>3</sup> объемом от 3,0 до 5,0 см<sup>3</sup> в стакане емкостью 100,0 см<sup>3</sup>.

Анализируемый раствор и раствор осадителя нагреть на плитке почти до кипения, но не кипятить.

Провести осаждение иона бария. Для этого медленно, при постоянном перемешивании приливать по каплям горячий раствор серной кислоты к горячему

раствору хлорида бария. Небольшую порцию раствора осадителя оставить для последующей проверки полноты осаждения.

При перемешивании стеклянной палочкой не касаться стенок и дна стакана. Палочку из раствора не вынимать до конца анализа.

Стакан с осадком поставит на горячую водяную баню и дать смеси отстояться. Осаждение из горячего раствора и постепенное охлаждение на бане способствует образованию крупных кристаллов.

Когда раствор над осадком станет совершенно прозрачным, сделать пробу на полноту осаждения, для чего по стенке стакана прилить 3 капли оставленного ранее раствора осадителя. Если помутнение раствора над осадком не происходит, катион бария полностью осажден. В противном случае провести доосаждение по описанной ранее схеме.

Стакан с осадком (не вынимая стеклянной палочки) закрыть чистым листом бумаги, написав на листе шифр группы и фамилию. Оставить в таком виде до следующего занятия.

### 2.2.3 Прокаливание тигля до постоянной массы

Чистый сухой нумерованный фарфоровый тигель прокалывать в муфельной печи в течение 20 минут. Перенести тигель тигельными щипцами в эксикатор и дать охладиться до комнатной температуры.

Взвесить тигель на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Массу и номер тигля записать в тетрадь.

Повторить прокалывание в течение 15 минут, охладить в эксикаторе и снова взвесить. Если результат второго взвешивания отличается от первого не более, чем на 0,0002 г, можно считать, что постоянная масса достигнута. В противном случае прокалывание и взвешивание повторить еще раз.

## 2.2.4 Фильтрация и промывание осадка

Плотный беззольный фильтр «синяя лента» хорошо подогнать к воронке. Воронку с фильтром поместить в кольцо штатива и подставить под него чистый стакан так, чтобы носик воронки касался внутренней стенки стакана.

Декантировать всю прозрачную жидкость с осадка на фильтр по стеклянной палочке, направляя ее в центр воронки. Осадок не взмучивать и не переносить. Жидкость не доливать до среза фильтра на расстояние от 3 до 5 мм. Палочку после приливания погружать в стакан, на стол не класть.

Приготовить промывную жидкость: нагреть в стакане около 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды с добавлением 5 капель раствора серной кислоты.

Осадок в стакане промывать от аниона хлора многократно порциями горячей промывной жидкости по 20 см<sup>3</sup>, взмучивая с этим объемом осадок, отстаивая его и сливая на фильтр почти прозрачный раствор над осадком.

Полноту отмывания контролировать действием раствора нитрата серебра на свежую порцию фильтрата, подкисленного азотной кислотой. При помутнении фильтрата промывание продолжать.

Когда осадок в стакане отмыт от ионов Cl<sup>-</sup>, осторожно (очень ответственный момент в работе) количественно перенести осадок на фильтр с небольшими порциями промывной жидкости. Следы осадка со стеклянной палочки и внутренних стенок стакана многократно смыть малыми порциями промывной жидкости и перенести на их фильтр.

Внутренние стенки стакана и стеклянную палочку обтереть небольшим кусочком фильтровальной бумаги и поместить этот кусочек в воронку с осадком.

Осадок на фильтре промыть несколько раз небольшим объемом дистиллированной воды (без серной кислоты) для удаления анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

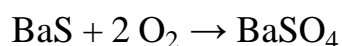
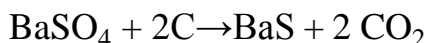
Промывание закончить, когда собранная в чистую пробирку порция фильтрата перестанет давать муть сульфата бария при добавлении хлорида бария.

## 2.2.5 Высушивание и прокаливание осадка

Воронку с фильтром и осадком подписать карандашом по стеклу и сушить в сушильном шкафу при температуре от 100 °С до 150 °С до свободного отставания фильтра от воронки.

Фильтр с осадком свернуть, чтобы осадок оказался внутри, поместить в фарфоровый тигель, прокаленный до постоянной массы, перенести в муфельную печь, при температуре от 400 °С до 600 °С выдержать в течение 30 минут, перенести в эксикатор и охладить до комнатной температуры, взвесить на аналитических весах, массу записать.

Прокаливание, охлаждение, взвешивание повторять до постоянной массы. Достижение постоянной массы указывает на то, что химические процессы с участием сульфата бария при прокаливании завершаются.



Все численные значения, полученные после проведения соответствующих операций, занести в таблицу 2.

Таблица 2 - Данные результатов взвешивания

Масса объекта	в граммах
Масса хлорида бария фактическая	
Масса пустого тигля окончательная	
Масса тигля с осадком после первого прокаливания	
Масса тигля с осадком после второго прокаливания	
Масса тигля с осадком после третьего прокаливания	
Окончательная масса тигля с осадком	
Масса осадка сульфата бария	

## 2.2.6 Вычисление результатов анализа

Определить массу бария в полученном осадке, теоретическое, практическое содержание бария в сульфате бария и ошибку определения

$$m_{\text{пр}}(\text{Ba}) = \frac{m_{\text{осадка}}(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot M(\text{Ba})$$

$$\omega_{\text{теор}}(\text{Ba}) = \frac{M(\text{Ba}) \cdot 100 \%}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

$$\omega_{\text{прак}}(\text{Ba}) = \frac{m_{\text{пр}}(\text{Ba}) \cdot 100 \%}{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

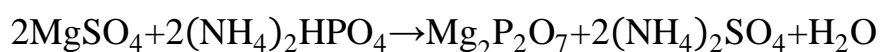
$$\text{ошибка} = \frac{\omega_{\text{прак}}(\text{Ba}) - \omega_{\text{теор}}(\text{Ba})}{\omega_{\text{теор}}(\text{Ba})} \cdot 100 \%$$

### 2.3 Лабораторная работа № 3 Определение массовой доли магния в сульфате магния

Рассчитывают массу навески сульфата магния, содержащую не менее 0,1 г магния и взвешивают ее на аналитических весах. Растворяют в 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Добавляют 1,5 г лимонной кислоты и 10 см<sup>3</sup> раствора двузамещенного фосфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> с концентрацией 25 %.

Затем вводят в раствор несколько капель 0,2 % спиртового раствора метилового красного и приливают по каплям 0,5 н. раствор аммиака до изменения окраски индикатора. Чтобы вызвать образование осадка, проводят стеклянной палочкой по внутренним стенкам сосуда. Когда осадок появится, прибавляют еще пять см<sup>3</sup> того же раствора аммиака, перемешивают раствор и оставляют его на четыре часа.

При осаждении протекает следующая реакция:



Осадок отфильтровывают и промывают 0,5 н. раствором аммиака до исчезновения хлорид – ионов в промывных водах.

Фильтр, не отделяя осадка, высушивают, сжигают и осадок прокаливают сначала осторожно до удаления аммиака и паров воды, а потом в муфельной печи. Результаты взвешиваний записывают в таблицу 3.

После доведения тигля с осадком до постоянной массы вычисляют массу магния в сульфате магния.

Таблица 3 - Данные результатов взвешивания

Масса объекта	в граммах
Окончательная масса тигля	
Окончательная масса тигля с осадком $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
Масса осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	

Масса магния рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{теор}}(\text{Mg}) = \frac{m_{\text{навес}}(\text{MgSO}_4)}{M(\text{MgSO}_4)} \cdot M(\text{Mg})$$

$$m_{\text{пр}}(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \cdot 2M(\text{Mg})$$

Относительную ошибку определения вычисляют по формуле:

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{m_{\text{пр}}(\text{Mg}) - m_{\text{теор}}(\text{Mg})}{m_{\text{теор}}(\text{Mg})} \cdot 100 \%$$

### 3 Контрольные вопросы

Каков физический смысл фактора пересчета?

Какие требования предъявляются к гравиметрической форме?

Как влияет на полноту осаждения количество осадителя? Почему не применяют значительный избыток осадителя?

Как влияет температура на процесс осаждения? Почему осаждение лучше проводить из теплых растворов?

Какие процессы протекают при созревании осадков?

Какие явления вызывают соосаждение?

Какие условия необходимо соблюдать при осаждении аморфных осадков?

Как влияет количество промывной жидкости на эффективность промывания?

Каковы преимущества и недостатки гравиметрического метода анализа.

Какими ионами предпочтительнее осаждение ионов бария из раствора: оксалат- или сульфат- ионами? Почему?

Каким титриметрическим методом можно установить массовую долю хлорид-ионов в хлориде бария?

Каким методом, отличным от гравиметрического, можно определить массовую долю бария в хлориде бария?



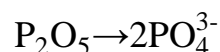
## 4 Примеры решения задач

1. Вычислите фактор пересчета, если определяемое вещество  $P_2O_5$ , а гравиметрическая форма  $PbMoO_4$

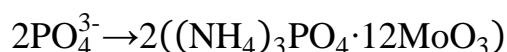
Запишем цепочку перехода определяемого вещества в весовую



Из одной молекулы  $P_2O_5$ , содержащей 2 атома фосфора, получают 2 иона  $PO_4^{3-}$



Из двух ионов  $PO_4^{3-}$ , содержащих 2 иона фосфора, получают 2 молекулы  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ , содержащих 2 иона фосфора и 24 иона молибдена



Из двух молекул  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ , содержащих 2 иона фосфора и 24 иона молибдена получают 24 молекулы  $PbMoO_4$ , содержащих 24 иона молибдена



Следовательно, из одной молекулы  $P_2O_5$  получают 24 молекулы  $PbMoO_4$

Фактор пересчета при такой схеме анализа будет вычисляться следующим образом:

$$F = \frac{M(P_2O_5)}{24M(PbMoO_4)} = \frac{141,94}{24 \cdot 367,13} = 0,0161$$

Ответ: 0,0161

2. Сульфат алюминия содержит около 88%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитать навеску, необходимую для определения алюминия в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , если масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1 г.

Определим массу чистого  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для получения 0,1 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$\frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = \frac{666,42 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ г}}{101,96 \text{ г/моль}} = 0,6536 \text{ г}$$

Определим массу навески, содержащую 88 % чистого  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$$m(\text{нав}) = \frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})}{\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{нав}) = \frac{0,6536 \text{ г}}{88\%} \cdot 100\% = 0,7427 \text{ г}$$

Ответ: 0,7427 г

3. Какой объем 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  потребуется для осаждения хлора из 1,0 г смеси, содержащей одинаковые массы  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ , если осадитель добавляется в полуторном количестве?

Согласно закона эквивалентов:

$$v\left(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) + v(\text{NaCl}) = v(\text{AgNO}_3)$$

Получим

$$\frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)} + \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

Поскольку массы хлоридов одинаковы, каждая из солей весит 0,5 г

$$\frac{0,5 \text{ г}}{\frac{1}{2} \cdot 244,28 \text{ г/моль}} + \frac{0,5 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$0,004 + 0,0085 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$0,0125 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 0,125 \text{ л} = 125 \text{ мл}$$

С учетом полуторного избытка объем осадителя составит:

$$V_1(\text{AgNO}_3) = 125 \text{ мл} + \frac{1}{2} \cdot 125 \text{ мл} = 187,5 \text{ мл}$$

Ответ: 187,5 мл

4. Из навески 0,2350 г фосфорита получили 0,2711 г  $\text{CaSO}_4$ . Вычислить процентное содержание  $\text{CaO}$  в фосфорите. Пересчитать результаты анализа на абсолютно сухое вещество, если фосфорит содержит 5,42 % влаги.

Схема перехода анализируемого вещества в весовую форму:  $\text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4$

Находим массу оксида кальция:

$$\frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4)}$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4)} \cdot M(\text{CaO})$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{0,2711 \text{ г}}{136,14 \text{ г/моль}} \cdot 56 \text{ г/моль} = 0,1115 \text{ г}$$

Определим процентное содержание оксида кальция в навеске:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO}) \cdot 100\%}{m(\text{навес})} = \frac{0,1115 \text{ г} \cdot 100\%}{0,2350 \text{ г}} = 47,45 \%$$

Вычислим массу навески без воды:

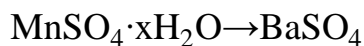
$$m(\text{сух}) = \frac{m(\text{нав}) \cdot (100\% - \omega)}{100\%} = \frac{0,2350 \text{ г} \cdot (100 - 5,42\%)}{100\%} = 0,2223 \text{ г}$$

Находим процентное содержание оксида кальция в сухой навеске фосфорита:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO}) \cdot 100\%}{m(\text{сух})} = \frac{0,1115 \text{ г} \cdot 100\%}{0,2223 \text{ г}} = 50,17\%$$

Ответ: 47,45 %; 50,17 %

5. Вычислить число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата марганца, если из его навески 0,3240 г получили 0,3137 г  $\text{BaSO}_4$ .



Находим массу сульфата марганца:

$$\frac{m(\text{MnSO}_4)}{M(\text{MnSO}_4)} = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}$$

$$m(\text{MnSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot M(\text{MnSO}_4) = \frac{0,3137 \text{ г}}{233,4 \text{ г/моль}} \cdot 151,00 \text{ г/моль} = 0,2029 \text{ г}$$

Находим массу воды:

$$m(x\text{H}_2\text{O}) = 0,3240 - 0,2029 = 0,1211 \text{ г}$$

Находим количество молекул воды:

$$\frac{m(\text{MnSO}_4)}{M(\text{MnSO}_4)} : \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$
$$\frac{0,2029 \text{ г}}{151,00 \text{ г/моль}} : \frac{0,1211 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}}$$

1:5,15

Формула соединения  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

## 5 Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить массу каждого элемента в навеске 0,3648 г химически чистого  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .
2. Вычислить массовую долю оксида железа (III) в магнитном железняке, если из 0,6000 г технического железняка получили 0,4326 г оксида железа (II).
3. Сколько миллилитров 0,1 М  $\text{BaCl}_2$  потребуется для осаждения серы в виде  $\text{BaSO}_4$  из навески 2,0 г каменного угля, содержащего около 4 % серы, если осадитель добавляется в стехиометрическом соотношении?
4. Какой объем 0,1 М раствора нитрата серебра потребуется для осаждения хлорид-ионов из навески  $\text{NaCl}$  массой 0,12 г?
5. Сколько граммов  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  можно получить из 10,0 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 0,0670 г  $\text{MgSO}_4$ .
6. Из 25,0 см<sup>3</sup> раствора сульфата магния получили осадок сульфата бария массой 0,3247 г. Сколько граммов  $\text{MgSO}_4$  содержится в этом растворе?
7. Из навески 0,5502 г доломита получили осадок 0,1650 г  $\text{CaO}$ . Вычислите процентное содержание карбоната кальция в образце доломита.
8. Из навески технического сульфида натрия массой 0,3000 г после окисления сульфида до сульфата получили 0,8250 г  $\text{BaSO}_4$ . Определите процентное содержание  $\text{Na}_2\text{S}$ .
9. Из навески 0,5502 г доломита получили осадок  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  массой 0,2465 г. Вычислите процентное содержание  $\text{MgCO}_3$  в образце доломита.
10. Из навески 0,1500 г серного колчедана получили осадок сульфата бария массой 0,5155 г. Сколько процентов серы в колчедане?
11. Рассчитайте навеску силикатной породы, содержащей около 5%  $\text{CaO}$ , которая необходима для определения кальция в виде  $\text{CaSO}_4$ , если масса осадка  $\text{CaSO}_4$  0,3 г.

12. При анализе 0,5863 г силиката получена смесь  $KCl$  и  $NaCl$ . Масса  $NaCl$  в ней составила 0,1372 г. Рассчитайте процентное содержание  $Na_2O$  в силикате.

13. Рассчитать массу навески, если после высушивания она составила 0,3736 г. Влажность воздушно-сухой соли составляла 7,50 %.

14. Масса навески серного колчедана 0,1500 г. Влажность колчедана 2,55%. Вычислите массу сухой навески.

15. После обработки 0,1534 г технического сульфата натрия хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Вычислить массовую долю сульфата натрия во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25 %.

16. Из навески частично выветрившегося сульфата натрия 0,4000 г получили 0,3262 г  $BaSO_4$ . Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата?

17. Определить число молекул воды в молекуле кристаллогидрата нитрата никеля, если из его навески 0,3000 г получили осадок диметилглиоксимата никеля 0,2980 г.

## **6 Рекомендуемые темы для выполнения курсовых работ с использованием гравиметрического метода анализа**

1. Влияние количества осадителя на степень осаждения.
2. Определение салициловой кислоты.
3. Определение кальция в мраморе.
4. Влияние природы осадителя на степень осаждения.
5. Влияние температуры осадителя на полноту осаждения.
6. Определение содержания магния в объектах природного происхождения.
7. Определение ионов хлора в растворимых хлоридах.
8. Определение алюминия с использованием 8-оксихинолина.
9. Определение никеля в виде диметилглиоксимата никеля.
10. Определение содержания олова в латуни.
11. Определение потерь при прокаливании при анализе доломита.
12. Определение суммы полуторных оксидов в строительных материалах.
13. Определение гигроскопической влаги в силикатном сырье.
14. Определение диоксида кремния в каменной муке.

## Список использованных источников

- 1 Хаханина, Т. И. Аналитическая химия: учебное пособие / Т.И.Хаханина, Н. Г.Никитина. –М.: Юрайт, 2014. -278 с.
- 2 Саенко, О. Е. Аналитическая химия: учебник для вузов / О. Е. Саенко – Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. - 288 с.
- 3 Вершинин, В. И. Аналитическая химия: учебник / В. И. Вершинин, И.В. Власова, И. А. Никифорова. –М.:Academia, 2011. - 448 с.
- 4 Егоров, В. В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: учебник / В. В. Егоров, Н. И. Воробьева, И. Г. Сильвестрова– СПб.:Лань, 2014. -144 с.
- 5 Гармаш, А. В. Основы аналитической химии. Практическое руководство / А. В. Гармаш, О. В. Моногарова. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2018. – 462 с. ISBN 978-5-00101-143-9
- 6 Крешков, А. П. Основы аналитической химии: учебник для вузов / А.П. Крешков. – М.:Химия, 1976. – Ч.2 - 352 с.
- 7 Рагузина, Л. М. Теоретические основы и практическое применение методов волюмометрии и гравиметрии: учебное пособие / Л. М. Рагузина, Т.Г.Мишукова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2016. – 116 с. ISBN 978-5-741 -1429-5
- 8 Рагузина, Л. М. Количественный анализ: методические указания к лабораторному практикуму / Л. М. Рагузина, А. В. Стряпков, Е. В. Сальникова, Ж.П.Анисимова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2003. – 43 с.
- 9 Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. - 454 с.