



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел  
Лекция  
Количественный анализ  
Гравиметрический анализ**

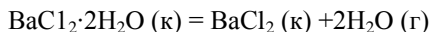


## Гравиметрический анализ

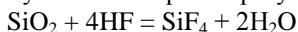
### 1. Сущность гравиметрического анализа.

**ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания  $\text{SiO}_2$  часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий  $\text{SiF}_4$ :



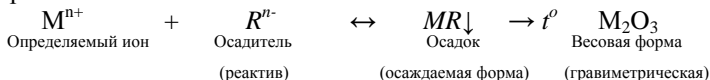
Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Гравиметрический анализ по методу осаждения основан на том, что к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя и выделяют определяемый компонент в виде труднорастворимого (практически нерастворимого) соединения - осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах. По результатам взвешивания конечного продукта вычисляют содержание определяемого компонента.

При прокаливании осадок может превращаться в соединение другого состава. Например, ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают раствором аммиака и получают осадок гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При прокаливании осадок превращается в оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который взвешивают.

В гравиметрическом анализе различают осадок (осаждаемая форма) и весовую (гравиметрическую) форму, которые по химическому составу не всегда совпадают между собой. Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



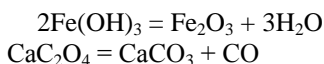


Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется **формой осаждения**.

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является  $\text{BaSO}_4$ , при осаждении железа (III) — соответствующий гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . После фильтрации и промывания осадок высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

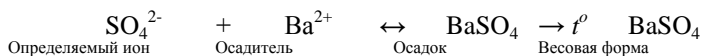
Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют **гравиметрической (весовой) формой**.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например:



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения. Нередко, однако, форма осаждения и гравиметрическая форма совпадают, как это видно на примере  $\text{BaSO}_4$ .

Иногда осадок и весовая форма представляют собой одно и то же соединение. Например, при определении ионов сульфата состав весовой формы и осадка совпадают:



## 2. Форма осаждения

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок. В гравиметрическом анализе к осадкам предъявляется **ряд требований**.

1. Осадок должен обладать очень малой растворимостью. Растворимость осадка не должна превышать  $10^{-6}$  г в 1 л раствора. Это означает, что после осаждения в исследуемом объеме раствора должно оставаться после упаривания такое количество данного соединения, которое нельзя уже обнаружить при взвешивании на обычных аналитических весах, чувствительность которых составляет  $\pm 0,0001$  г.

2. Осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим. Крупнокристаллические осадки имеют меньшую общую поверхность и поэтому посторонние вещества адсорбируются мало и легче отмываются при промывании осадка. Кроме того, крупнокристаллические осадки быстро фильтруются. Мелкокристаллические осадки в отличие от крупнокристаллических легко проходят через поры фильтра. Аморфные осадки типа  $\text{Al}(\text{OH})_3$  легко адсорбируют посторонние вещества и очень медленно фильтруются.



3. Осадок должен легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако, основываясь на общетеоретических представлениях о свойствах растворов и осадков и опираясь на громадный практический опыт аналитической химии, можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия: 1) концентрация (количество) осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

**Полнота осаждения.** Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Пусть, например,  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждается ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$ . Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе над осадком будут определяться *константой растворимости*  $K_s$  (произведением растворимости):  $\text{PP} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как константа растворимости  $K_s$  (PP) – величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше, чем 1,0-10 г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и, таким образом, не может изменить показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Это значение часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Найдем, при какой концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать  $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаются равными 1. Численное значение  $1,0 \cdot 10^{-4}$  характеризует равновесную концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе после осаждения и не включает то количество вещества бария, которое было израсходовано на образование осадка.

Константа растворимости  $K_s$  (PP) зависит от температуры. Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т. е.  $\Delta H > 0$ , и, следовательно, с ростом температуры константа растворимости растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Следует, однако, заметить, что при очень малых значениях PP, какими, например,



характеризуются гидроксидами железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

Таким образом, для достижения полноты осаждения *необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты*, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта: кроме того, *избыток осадителя увеличивает загрязнения осадка вследствие соосаждения*. В практических условиях берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того, полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

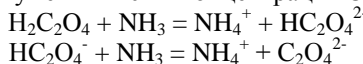
**Чистота осадка.** Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов в гравиметрическом анализе. *Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми*, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, крупнокристаллические осадки *легко фильтруются*. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра, и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля. Таким образом, для получения чистых, легко фильтрующихся осадков необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации – мельчайших образований по размерам, сравнимых с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, *на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов*. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется большое число мелких кристаллов.

Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением pH раствора. Так, например, если в подкисленный раствор соли кальция ввести щавелевую кислоту, то никакого осадка не выпадает, так

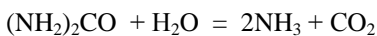


как концентрация оксалат-иона  $C_2O_4^{2-}$  в кислом растворе недостаточна для достижения константы растворимости  $K_s$  (ПР) оксалата кальция. При добавлении в этот раствор аммиака кислотность уменьшится и концентрация  $C_2O_4^{2-}$ -ионов увеличится:

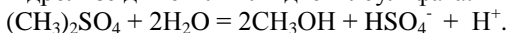


При некотором значении pH будет достигнуто произведение растворимости  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  и начнется выпадение осадка. Так как в этих условиях растворимость соли довольно высока, относительное пересыщение будет небольшим и осадок будет крупнокристаллическим. В конце осаждения в раствор добавляют избыток аммиака и добиваются полноты осаждения.

Еще более *эффективным приемом* равномерного введения небольших концентраций осадителя является *осаждение из гомогенного раствора* (гомогенное осаждение), или *метод возникающих реактивов*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы  $Ca^{2+}$  и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуеться:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации  $C_2O_4^{2-}$ -ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



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

**Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы адсорбции и окклюзии.** Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем большее число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. На состояние и сдвиг адсорбционного равновесия влияют температура раствора и природа адсорбирующегося иона. *При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.*



Исследования показали, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, входящие в состав осадка. При адсорбции на ионном кристалле проявляются также некоторые другие закономерности. Из двух ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше, а при одинаковой концентрации и разных зарядах преимущественно адсорбируется ион с более высоким зарядом. Из ионов с одинаковыми зарядами и концентрациями в первую очередь адсорбируется ион, который образует наименее растворимое или наименее диссоциирующее соединение с ионами осадка. Например, для осаждения  $SO_4^{2-}$  берут  $BaCl_2$ , а не  $Ba(NO_3)_2$ , потому что нитрат бария менее растворим и менее диссоциирован, чем хлорид, и, кроме того, нитрат с сульфатом бария образует твердые растворы, а хлорид не образует. Последняя особенность является решающей при выборе хлорида бария в качестве осадителя сульфат-ионов. Использование для этой цели  $Ba(NO_3)_2$  приводит к получению завышенных результатов.

Высказанные соображения показывают, что для получения чистых осадков осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя в присутствии аммонийных солей. Добавление солей аммония, как и других электролитов, предотвращает образование коллоидных растворов, но соли аммония предпочтительнее потому, что при последующем прокаливании осадка они образуют летучие продукты и, таким образом, их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

Для уменьшения загрязнения, за счет соосаждения часто применяют настаивание: кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное время, в течение которого в системе раствор — осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые старением осадка. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10...20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается. При этом протекает также обменная адсорбция, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т. е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является пересаживание, или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полу-



ченном таким образом осадке резко снижается. Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок, показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить ПР), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т. д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в конце процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

Следует различать условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. В случае образования кристаллических осадков их осаждение проводят из сильно разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя, который прибавляют по каплям в начале осаждения. Осаждение ведут из горячих растворов, и для образования крупных кристаллов раствор медленно охлаждается до комнатной температуры.

Осаждение аморфных осадков также ведут из горячих растворов, но при быстром добавлении концентрированного раствора осадителя. Для укрупнения коллоидных частиц добавляют электролиты, и фильтрование осадка проводят сразу из горячих растворов. Необходимо проверять полноту осаждения, добавив после образования осадка по стенке стакана 1-2 капли раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения.

**Промывание осадков.** *Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают декантацией, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее сливая. Промывание декантацией часто применяют при переосаждении. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и переосаждают, не забывая, разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.*

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавлен-



ный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита. При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счет растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком. По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки - раствором соли аммония или другого подходящего электролита. В качестве промывной жидкости иногда применяют насыщенный раствор соединения, выделенного в осадок. Например, осадок  $PbSO_4$  промывают насыщенным раствором этого соединения.

### 3. Гравиметрическая форма

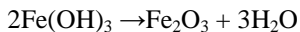
На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрации и промывания высушивают или прокаливают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму – соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму определяемого компонента, к которой также предъявляется ряд требований.

1. Гравиметрическая форма должна соответствовать определенной химической формуле, так как только тогда можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе.

2. Гравиметрическая форма на воздухе при обычной температуре должна оставаться устойчивой, т.е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающего воздуха. Кроме того, она не должна изменяться при более высоких температурах (от 600 до 1000 °С).

3. Относительная молекулярная масса гравиметрической формы должна быть по возможности большей, а содержание определяемого элемента в ней - возможно меньшим. В этом случае относительная погрешность определения в меньшей степени влияет на результаты анализа.

В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария. Осадок гидроксида железа переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:





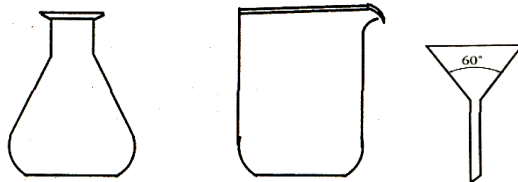
В зависимости от температуры прокаливания можно получить  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$  или их смесь. Если в результате прокаливания будет получена смесь  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$  с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия её состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Гравиметрический анализ является одним из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Гравиметрические методы применяют при анализе фармацевтических препаратов, таких, как сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамина и др. Наиболее часто методы гравиметрического анализа используют при определении количеств летучих веществ, воды и зольности препаратов.

Применение гравиметрического метода ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов, а также длительностью проведения анализа, что является основным недостатком метода.

#### 4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе

В гравиметрическом анализе для проведения количественных определений применяют следующее оборудование и химическую посуду.

**1. Химические колбы и стаканы.** Используются тонкостенные химические колбы и стаканы с целью быстрого нагревания или охлаждения растворов.



а

б

Колба коническая (а) и стакан (б)

Воронка

В гравиметрическом анализе используются стаканы емкостью 100, 200 и 400 мл для осаждения из растворов. Химические колбы и стаканы нельзя непосредственно нагревать на открытом пламени горелки. Их нагревают, ставя на металлическую асбестированную сетку.



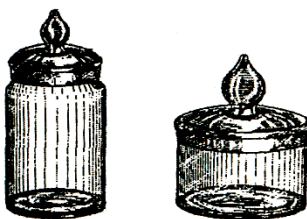
2. **Часовые стекла** применяют для взятия навески или накрывают стаканы и колбы.

3. **Воронки** применяют для фильтрования и промывания осадков.

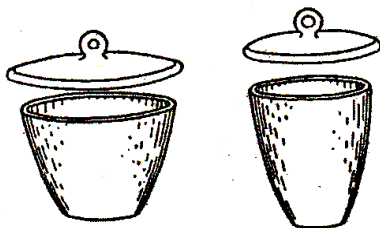
4. **Промывалка** применяется для смывания осадка со стенок стакана, часового стекла, фильтра, бюкса.

5. **Стеклянные палочки** применяют для перемешивания жидкости, для перенесения жидкости при фильтровании.

6. **Бюксы** представляют собой маленькие стаканчики с пришлифованной стеклянной крышкой.



Бюксы



Фарфоровые тигли

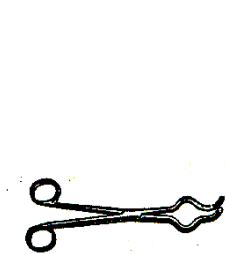
Применяются для определения влажности веществ, а также для взвешивания твердых и жидких веществ.

7. **Фарфоровые тигли** употребляют для прокаливания осадков. Наиболее удобны низкие тигли с широким дном. Для очистки тиглей от плотно приставших к ним осадков рекомендуется налить в него концентрированный раствор азотной или соляной кислоты и осторожно нагреть под тягой. Если тигель не отмывается, то используют смесь из трех частей соляной кислоты и одной части азотной (царская водка). Тигель нельзя применять для точных аналитических работ, если его не удастся очистить от осадков. Новый тигель перед применением всегда прокаливают в муфельной печи несколько часов до постоянной массы. Надписи на тиглях делают на дне с внешней стороны с помощью насыщенного раствора хлорида железа (III) и затем прокаливают несколько минут для закрепления надписей. В фарфоровых

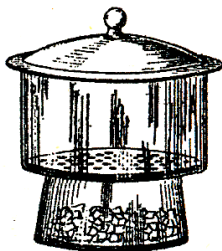


тиглях нельзя сплавлять вещества с карбонатом натрия и щелочами, проводить работу с плавиковой кислотой. В этом случае их заменяют платиновыми.

**8. Тигельные щипцы.** Тигли переносят специальными щипцами, имеющими плоские, загнутые вверх концы. Перед употреблением щипцов концы их прокаливают на газовой горелке. Тигель захватывают щипцами за края, а не обхватывают его.



Тигельные ножницы



Эксикатор

**9. Эксикаторы.** Эксикаторы служат для хранения веществ, которые могут поглощать влагу из воздуха. Тигли или бюксы с высушенными или прокаленными веществами охлаждают в эксикаторах до комнатной температуры. Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с шлифованной плотно закрывающейся крышкой. Между верхней и нижней частью эксикатора расположен фарфоровый вкладыш с отверстиями, на котором размещают бюксы и тигли. На дно эксикатора помещают вещества, хорошо поглощающие влагу: прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора (V) или концентрированную серную кислоту.

**10. Электрические сушильные шкафы** применяются для сушки химической посуды, осадков или образцов анализируемого вещества. Температура в них регулируется автоматически в пределах 20-250 °С.

**11. Электрические муфельные печи** служат для прокаливания осадков в тиглях. В этих печах может быть достигнута температура от 800 до 1200 °С.

**12. Ступки фарфоровые** и агатовые употребляют для измельчения проб.



Фарфоровая ступка с пестиком



Агатовая ступка с пестиком



Ступку заполняют веществом не больше чем на  $1/3$  объема. Осторожными ударами пестика разбивают крупные куски вещества, доводя их до размеров горошины, затем медленно растирают круговыми движениями. По мере измельчения скорость движения пестика увеличивают, но таким образом, чтобы частицы вещества не выбрасывались из ступки.

## 5. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе

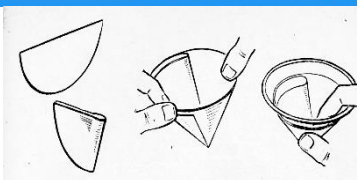
**1. Отбор средней пробы.** Отобранный образец измельчают в ступке, перемешивают и берут навеску для анализа.

**2. Взвешивание.** На технических весах взвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. Навеску взвешивают на часовом стекле или в бюксе и высыпают в стакан. Определяют массу пустого часового стекла и бюкса или по разности масс заполненной и пустой посуды определяют величину навески.

**3. Растворение навески.** Навеску растворяют в дистиллированной воде. При медленном растворении вещества содержимое стакана нагревают на асбестовой сетке или в водяной бане. Необходимо следить за тем, чтобы не происходило бурного выделения газов или сильного кипения.

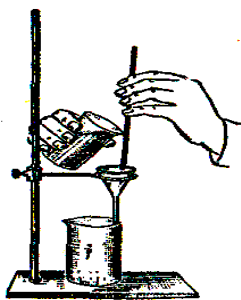
**4. Осаждение** проводят в химическом стакане, так как из колбы невозможно полностью извлечь осадок.

**5. Фильтрование и промывание** осадка. Фильтрование проводят через стеклянные или бумажные беззолные фильтры. Стеклянные фильтры применяют для фильтрования крупнокристаллических, бумажные - для мелкокристаллических и аморфных осадков. Беззолные бумажные фильтры при сжигании дают столь незначительное количество золы (порядка **0,0001 г**), что при расчете ее массой пренебрегают. Точная масса золы, образующейся при сжигании таких фильтров, указана на каждой пачке. Беззолные фильтры бывают разного диаметра и различаются по плотности бумаги. Наиболее *плотные фильтры* обернуты *голубой лентой*; наименее плотные — *черной или красной лентой*; *средней плотности* - *белой лентой*. **Аморфные осадки фильтруют через фильтры с малой плотностью, кристаллические - со средней и большой плотностью.**



Складывание фильтра и помещение его в воронку

Выбрав фильтр требуемой плотности и размера, его аккуратно складывают и укладывают так, чтобы он плотно прилегал к воронке, меняя, если надо, угол сгиба фильтра. Фильтр должен не доходить до верхнего края воронки на 5-10 мм. Расправляют фильтр и смачивают водой, затем плотно прижимают его большим пальцем правой руки к стенкам воронки, так чтобы между стеклом и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. Неправильно вложенный фильтр замедляет фильтрование. При заполнении фильтра водой до краев она должна стекать тонкой струей и быстро заполнить трубку воронки. Если же вода будет медленно стекать по капле, необходимо сменить фильтр на новый.



### Фильтрование через бумажный фильтр Смывание осадка со стенок стакана на фильтр

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива, под которое подставляют стакан для сбора фильтрата. При сливании жидкости на фильтр пользуются стеклянной палочкой, которую применяли для перемешивания в процессе осаждения. Палочку вынимают из стакана и держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки не должен касаться жидкости на фильтре. Правой рукой берут стакан с фильтруемой жидкостью, плотно прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость так, чтобы прозрачная жидкость над



осадком не взмутилась. Не следует заполнять фильтр до краев, а уровень жидкости должен быть ниже края бумаги на 3-5 мм. Каждый раз палочку опускают обратно в стакан и ждут, пока жидкость не стечет с фильтра, затем снова наливают жидкость. Когда большая часть жидкости будет слита с осадка на фильтр и на дне останется осадок с небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка путем декантации. Для этого тонкую струю

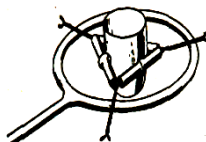
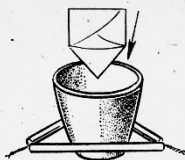
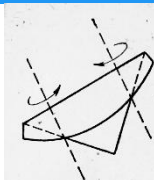
Фильтрование через бумажный фильтр жидкости из промывалки направляют таким образом, чтобы она смыла со стенок стакана приставшие к ним частицы. После этого осадок взмучивают и дают отстояться, пока осадок не соберется на дне стакана и жидкость над осадком не станет почти прозрачной. Жидкость переносят на фильтр. Эту операцию проводят 3-4 раза. Когда промывание декантацией закончено, осадок количественно переносят на фильтр. С этой целью осадок смешивают с промывной жидкостью и раствор вместе с частицами осадка переливают по палочке на фильтр. Частицы, плотно приставшие к стенкам стакана, удаляют потиранием стеклянной палочкой с резиновым наконечником или маленькими кусочками беззольной фильтровальной бумаги, которые затем кладут на фильтр с осадком. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в воронку с осадком. После этого немедленно приступают к промыванию осадка на фильтре.

Промывают осадок с помощью промывалки, направляя струю промывной жидкости так, чтобы струя не падала на осадок с большой силой. Промывают 4-5 раз, каждый раз давая жидкости стечь. После этого проверяют полноту промывания осадка. С этой целью под воронку подставляют пробирку и собирают в ней промывные воды. В промывных водах проверяют присутствие тех ионов, от которых отмывают осадок. Промывание осадка заканчивают, если промывные воды перестают давать положительную реакцию на отмываемые ионы.

Если осадок не будет прокаливаться в муфельной печи, а будет сушиться в сушильном шкафу, его отфильтровывают через стеклянный фильтр под вакуумом.

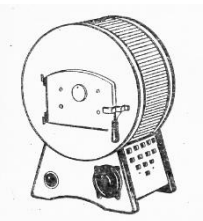
**6. Высушивание и прокаливание осадка.** Фильтр с осадком на воронке помещают на 20-30 мин в сушильный шкаф с температурой 90-105 °С. При более высокой температуре фильтр может обуглиться и разрушится при вынимании из воронки. Если фильтр не требуется сжечь в тот же день, его можно не помещать в сушильный шкаф, так как он высохнет и при комнатной температуре.

После подсушивания фильтр с осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель. Приступая к прокаливанию, необходимо знать массу пустого тигля и иметь уверенность в том, что масса тигля при прокаливании не изменится. Для этого тигель предварительно доводят до постоянной массы, т.е. прокалывают в тех же условиях, при которых в дальнейшем будут прокалывать осадок.

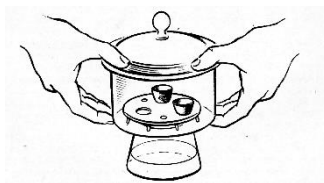


Складывание фильтра с осадком и помещение его в тигель  
Фарфоровый треугольник с тиглем на кольце штатива

Температура и время прокаливания осадка зависят от его состава и количества. При прокаливании осадка на горелке тигель с осадком вставляют в фарфоровый треугольник и кладут треугольник на кольцо штатива. Нагревание проводят очень осторожно и не допускают воспламенения фильтра. Иногда полное прокаливание осадка на обычной газовой горелке не достигается, тогда осадок прокаливают в муфельной печи.



Электрическая муфельная печь



Эксикатор с тиглями

После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем опять помещают в муфельную печь на 15-20 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока не доведут тигель с осадком до постоянной массы. Если разность между двумя последними взвешиваниями не превышает 0,0002 г, то считают, что достигнуто постоянство массы. В противном случае прокаливание с последующим взвешиванием повторяют еще раз.

## 6. Расчеты в гравиметрическом анализе

Если  $m$  — масса гравиметрической формы, например  $\text{BaSO}_4$ , а в результате анализа требуется определить массу серы  $S$ , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу  $\text{BaSO}_4$  как  $M(\text{BaSO}_4)$ , молярную массу  $S$  как  $M(S)$ . Составим пропорцию:

из  $M(\text{BaSO}_4)$  г  $\text{BaSO}_4$  получается  $M(S)$  г  $S$

«  $m(\text{BaSO}_4)$  » « «  $x$  » «  $S$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(\text{BaSO}_4)M(S)/M(\text{BaSO}_4)$$



Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называется *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто *фактором* и обозначается буквой *F*. Следовательно, массу (*x*) определяемого вещества в общем виде можно записать:

$$x = mF,$$

где *m* - масса осадка (или масса гравиметрической формы), г. Значения факторов пересчета имеются в специальных таблицах или их рассчитывают.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

$$F = v_1 M (\text{определяемого вещества}) / v_2 M (\text{гравиметрической формы})$$

Равенство этого числа атомов обеспечивают коэффициенты  $v_1$  и  $v_2$  соотношения. Например, при расчете содержания Mg по массе  $Mg_2P_2O_7$  фактор пересчета будет равен

$$F = 2M(Mg) / M(Mg_2P_2O_7), \text{ что легко получается из пропорции:}$$

$$2M(Mg) - M(Mg_2P_2O_7)$$

$$F - 1$$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания  $Fe_3O_4$ , если гравиметрической формой является  $Fe_2O_3$ . В этом случае пропорция имеет вид

$$\begin{array}{ccc} 3M(Fe_2O_3) & - & 2M(Fe_3O_4) \\ 1 & - & F \end{array} \quad I \quad F = \frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)}$$

Процентное содержание определяемого элемента или соединения рассчитывают по формуле:  $x = m \cdot F \cdot 100\% / a$

где *m* - масса осадка, г; *F* - фактор пересчета; *a* - навеска анализируемого вещества, г.

При проведении количественного анализа обычно выполняют 2-3 параллельных определения. Если расхождение между параллельными определениями не превышает 0,0002-0,0004 г, берут среднее значение. В противном случае анализ повторяют.

## 7. Примеры гравиметрических определений

### *Определение влажности.*

Знание влажности пробы необходимо для точного расчета результатов анализа и содержания других компонентов. Для определения влажности пробу обычно выдерживают при температуре 105 или 110 °С до постоянной массы. Стехиометрическая или кристаллизационная вода в неорганических соединениях при этом удаля-



ется не всегда. При определении влажности органических веществ часто используется нагревание в вакууме при температуре ниже 100 °С.

*Ход определения.* Бюкс, в котором проводят определение влажности, предварительно высушивают в сушильном шкафу при 105-110 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В бюкс помещают измельченную навеску средней пробы образца от 2 до 5 г и высушивают ее при 105-110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы в течение 1-1,5 ч. Бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Если разница массы бюкса между взвешиваниями не превышает 0,0005 г, считают, что препарат высушен до постоянной массы. Если разница в массе больше 0,0005 г, высушивание повторяют.

По формуле рассчитывают влажность навески  $q$  (в %):

$$q = (a-p) \cdot 100\% / a$$

где  $a$  - масса исходной навески, г;  $p$  - масса высушенной навески, г.

Результаты всех параллельных определений записывают в рабочий журнал. Запись проводят в следующей последовательности .

1. Название работы.

2. Доведение бюкса до постоянной массы.

Масса бюкса после первого высушивания - 25,4034 г. Масса бюкса после второго высушивания - 25,4032 г. Постоянная масса бюкса - 25,4032 г.

3. Взятие навески:

27,7237 г (масса бюкса с навеской) -- 25,4032 г (масса пустого бюкса)

2,3205 г (навеска образца)

4. Взвешивание после высушивания:

1-е взвешивание - 27,5880 г; 2-е – 27,5868 г; 3-е – 27,5868 г.

Масса бюкса с навеской после высушивания – 27,6868 г.

5. Масса воды в образце:

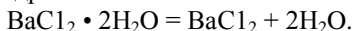
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 27,7237 - 27,5868 = 0,1369 \text{ г.}$$

6. Содержание воды в процентах:

$$0,1369 \cdot 100\% / 2,3205 = 5,90\%.$$

### ***Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария.***

Для определения количества кристаллизационной воды в кристаллогидратах необходимо предварительно **узнать по справочнику**, при какой температуре данное вещество теряет кристаллизационную воду. При указанной температуре проводят удаление кристаллизационной воды. В случае кристаллогидрата хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определение количества кристаллизационной воды проводят при 120-125 °С. При этом кристаллогидрат полностью обезвоживается:



*Ход определения.* Тщательно вымытый бюкс с перевернутой набок крышкой ставят в сушильный шкаф при 120-125 °С на 30-40 мин. Охлаждают бюкс в эксика-



торе и взвешивают на аналитических весах. Результаты взвешивания записывают в рабочий журнал. После первого взвешивания бюкс 20-30 мин сушат при той же температуре. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и записывают результат. Если масса не изменяется или изменяется незначительно (не больше, чем на 0,0004 г) высушивание бюкса считается законченным. В высушенный и взвешенный бюкс помещают около 1,5г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , закрывают крышкой и точно взвешивают на аналитических весах. Снимают с бюкса крышку ставят ее на ребро, помещают бюкс с навеской и крышкой в сушильный шкаф. Следят за тем, чтобы температура в нем не превышала 125°C.

Через 1,5-2 ч при помощи тигельных щипцов переносят бюкс с крышкой и навеской в эксикатор для охлаждения. Спустя 20-25 мин бюкс с закрытой крышкой взвешивают на аналитических весах. Записывают результат Взвешивания и снова помещают бюкс с крышкой и навеской в сушильный шкаф на 40-45 мин. Опять охлаждают и взвешивают. Этот процесс повторяют до тех пор, пока последний результат взвешивания не будет отличаться не более, чем на 0,0004 г. Записав в рабочем журнале последнюю массу бюкса с навеской, приступают к вычислениям.

Содержание кристаллизационной воды в навеске рассчитывается по формуле.  $q = (a-p) \cdot 100\% / a$

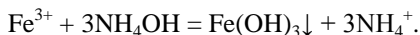
где  $a$  - масса исходной навески, г;  $p$  - масса высушенной навески, г.

Результаты всех параллельных определений записывают в рабочий журнал.

Теоретически рассчитанное содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария равно 14,75 %.

#### **Определение железа.**

Ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают избытком гидроксида аммония в виде аморфного осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



В присутствии других ионов, осаждаемых гидроксидом аммония, осаждение не проводят. При прокаливании гидроксида железа (III) образуется безводный оксид железа (III):



Осаждение ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ведут из кислого раствора при pH 2-3 и при температуре 75-90 °С. Это объясняется тем, что при нагревании растворов солей железа (III) они сильно гидролизуются с образованием основных солей. Для подавления гидролиза раствор подкисляют. При добавлении осадителя - раствора аммиака - кислота нейтрализуется, и образующаяся соль аммония играет роль электролита-коагулятора.

*Ход определения.* Раствор хлорида железа (III) с содержанием 0,05-0,1 г железа помещают в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 1-2 мл разбавленной (1:1) азотной или соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Полученный раствор нагревают почти до кипения и при помешивании медленно приливают к нему разбавленный (1:1) раствор аммиака до тех пор, пока в воздухе над раствором не почувствуется его запах. Добавляют около 100 мл горячей дистиллированной воды, хорошо перемешивают жидкость и дают возможность отстояться осадку в течение примерно 5 мин. Осторожно добавляют 2-3 капли раствора аммиака, проверяя полноту осаждения. Сразу отфильтровывают осадок.

Фильтрацию ведут через неплотный фильтр («черная» или «красная» лента), сливая по стеклянной палочке горячий прозрачный раствор на фильтр. Осадок промывают декантацией горячим раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с его массовой долей 2 %, каждый раз вливая в стакан по 50-75 мл.

Переносят весь осадок на фильтр, промывают его на фильтре горячей водой до тех пор, пока промывные воды, подкисленные азотной кислотой, не дадут отрицательную реакцию с раствором  $\text{AgNO}_3$  на хлорид ионы  $\text{Cl}^-$ .

Промытый осадок слегка подсушивают и переносят вместе с фильтром в прокаленный до постоянной массы тигель. После обугливания фильтра с осадком тигель помещают в муфельную печь и прокаливают при  $800^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Рассчитывают процентное содержание железа в навеске. Весовой формой является оксид железа (III). Фактор пересчета  $F_{2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$ .



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смаригин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

### Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

### Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Составители  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна