Лекция 7. Гравиметрические методы анализа

План лекции:
1.Общая характеристика методов гравиметрических анализа
2. Основные операции весового анализа
3. Вычисления в гравиметрическом анализе

Общая характеристика методов гравиметрических анализа

Гравиметрией*называют метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в виде соединения известного состава или в форме элемента.*

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях. Это наиболее точный из химических методов анализа. В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы. Наиболее распространен метод осаждения.

1. Метод осаждения **–** это метод, при котором навеску анализируемого вещества растворяют и прибавляют 1,5-кратный избыток реагента - осадителя, соблюдая необходимые условия осаждения. Полученный осадок называют *осаждаемой формой.* Осадок отделяют от раствора (чаще всего фильтрованием), промывают, затем высушивают или прокаливают, получая *гравиметрическую* (весовую) форму.

Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра массой 0,25, а масса полученного осадка = (весовая форма) 0,215г.

2. Методы выделения - основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном взвешивании его. Например, при определении содержания золы в твердом топливе сжигают определенное количество (навеску) этого топлива, взвешивают золу и вычисляют процентное содержание ее во взятом образце.

3.Метод отгонкисостоит в том, что определяемый компонент «количественно» выделяют в виде летучего соединения (газа, пара) действием кислоты, основания или высокой температуры на анализируемое вещество. Например, определяя, содержание двуокиси углерода в карбонатной породе, обрабатывают образец ее соляной кислотой. Выделившийся газ пропускают через поглотительные трубки со специальными реактивами. По увеличению массы поглотительной трубки определяют количество выделившегося CO_2.

4.Термогравиметрия. В этом методе используются термовесыДюваля, которые позволяет нагревать твердые вещества до температуры приблизительно 1000^0С и наблюдать, как изменяется их масса. Получающаяся ступенчатая кривая характеризует изменение массы осадка в процессе повышения температуры и даже позволяет судить о химических превращениях веществ.

Основные операции весового анализа

В ходе гравиметрического определения различают следующие операции: 1) отбор средней пробы вещества и подготовку ее к анализу; 2) взятие навески; 3) растворение; 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения); 5) фильтрование; 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания); 7) высушивание и прокаливание осадка; 8) взвешивание; 9) вычисление результатов анализа.

Отбор средней пробы. Аналитическое определение лишь тогда приводит к содержательным выводам, когда отобранная для анализа проба является *представительной* по отношению к исследуемому материалу.

В производстве бывает необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (удобрения, ядохимиката, почвы, руды и т. п.). При этом подготовка вещества к анализу сводится к правильному отбору так называемой *средней пробы.* Правила отбора средних проб различных материалов предусмотрены государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большого числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала. Благодаря этому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала.

Первичная средняя проба, отобранная тем или иным способом, еще непригодна для анализа. Обычно она слишком велика (от одного до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300 г). Для сокращения пробы пользуются так называемым *квартованием* .Измельченный материал перемешивают в куче, рассыпают ровным слоем в виде квадрата (или круга), делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных — соединяют вместе. Операцию квартования повторяют многократно. Из полученного таким образом однородного материала берут навески для анализа.

Перекристаллизация. В условиях исследовательской лаборатории часто требуется найти содержание какого-нибудь элемента в химически чистом соединении (например, содержание бария в хлориде барии $BaC1_2•2H_20$). Здесь подготовка вещества к анализу состоит в его очистке от примесей и обычно осуществляется путем *перекристаллизации* для удаления примесей только из кристаллических веществ, например из солей.

2. Взятие навески

Навеской называют количество вещества, необходимое для выполнения анализа.

Как правило, чем больше навеска, тем выше и относительная точность определения. Однако работа с большой навеской имеет свои отрицательные стороны: получающийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени. Наоборот, при слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, неизбежные при анализе, значительно снижают точность определения.

Выбор величины навески анализируемого вещества определяется количеством осадка, наиболее удобным в работе. Например, на бумажном фильтре диаметром 7 см можно легко отфильтровать 0,5 г кристаллического сульфата бария $BaSO_4$. Но с таким же количеством аморфных, студенистых осадков гидрооксидов$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ работать чрезвычайно трудно.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и и аморфные осадки с массой 0,1—0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

*Пример***.** Какую навеску хлорида бария $BaCl_2• 2H_2O$ нужно взять для определения содержания в нем бария?

Исходные данные: формула осадка $BaSO_4$; норма кристаллического осадка 0,5 г.

Решение. Величину навески находят из пропорции:

233,43 г	$BaSO_4$	получаются из	244,31 г	$BaCl_2•2H_2O$
0,5 г	$BaSO_4$	» » »	X г	$BaCl_2•2H_2O$

X= 0,52 г.

Ответ: для анализа следует взять навеску хлорида бария $BaC1_2 \cdot 2H_2O$ около 0,5— 0,6 г.

Иногда, выбирая навеску, учитывают необходимую точность определения и возможные потери из-за растворимости осадка.

При определениях, не связанных с получением осадка, например при изучении влажности или зольности различных материалов, допустимы навески в 1,0—2,0 г, а иногда и больше. Вещество взвешивают в специальном стаканчике — бюксе.

3. Растворение навески анализируемого вещества

Для растворения навеску анализируемого вещества переносят (т. е. осторожно пересыпают) в чистый химический стакан нужного объема. Подходящий растворитель подбирают заранее, делая пробы с отдельными порциями вещества. Если предварительной пробой было установлено, что анализируемое вещество растворимо в воде, то навеску растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды. При необходимости содержимое стакана нагревают на асбестированной сетке или на водяной бане, накрыв стакан часовым стеклом и не допуская кипения раствора.

Если исследуемое вещество не растворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусной, соляной, серной, азотной) или царской водки. Количество той или иной кислоты, необходимое для растворения, вычисляют (с учетом ее концентрации) по уравнению реакции.

Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например, известняк $CaCO_3$ следует растворять в соляной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция $CaSO_4$.

Навеску растворяют в кислоте осторожно, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы (CO_2, H_2, H_2S) увлекают с собой капельки раствора.

Приготовленный тем или иным способом раствор нередко приходится еще подготовить к анализу: упарить, нейтрализовать избыток кислоты, связать или удалить ионы, мешающие определению.

Разложение малорастворимых неорганических веществ. Разложение пробы малорастворимого неорганического вещества осуществляют «мокрым» путем (действием кислот) или «сухим» путем (сплавлением с карбонатом натрия, едкими щелочами и другими плавнями).

Азотная кислота как сильный окислитель растворяет медь, серебро, ртуть, мышьяк, висмут, бор, кадмий, германий, ванадий, марганец, молибден и некоторые другие металлы.

В концентрированной серной кислоте растворяют сплавы олова, сурьмы, свинца, а также ферротитан.

«Нержавеющие» (легированные) стали растворяют в хлорной кислоте.

Золото и платину растворяют в царской водке (конц.HCl и конц. HNO_3), которая действует и как окислитель, и как комплексообразователь; в результате такой обработки получаются комплексные хлориды этих металлов. Вольфрамовые сплавы, молибден и ферромолибден, цирконий и тантал растворяются в смеси азотной и плавиковой кислоте образованием комплексных фторидов.

Пробы кремнекислоты, горных пород и различных силикатов разлагают действием плавиковой кислоты.

Перечисленные способы разложения анализируемой пробы и получения раствора не универсальны, непригодны для всех случаев анализа. Наиболее подходящий метод выбирают исходя из особенностей анализируемого материала.

4. Осаждение

Осаждение считают важнейшей операцией гравиметрического анализа.

При выполнении ее необходимо правильно выбрать осадитель, рассчитать его количество, соблюсти определенные условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

*Выбор осадителя***.** Осадитель выбирают, исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку.

1.Получающийся осадок (так называемая *осаждаемая форма)* должен обладать как можно меньшей растворимостью в воде. Например, ион Ba^{2+} образует несколько малорастворимых солей: карбонат, оксалат, хромат и сульфат. Учитывая произведения растворимости их:

BaC_2O_4 — $1{,}6 \cdot 10^{-10}$; $BaCO_3$ — $2{,}4 \cdot 10^{-10}$; $BaCO_3$ — $8{,}0 \cdot 10^{-10}$; $BaSO_4$ — 10^{-10}. Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы Ba^{2+} следует осаждать в виде сульфата $BaSO_4$, имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

2. Кроме того, получаемый осадок должен легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей. Эти свойства наиболее характерны для крупнокристаллических осадков.

3. Осаждаемая форма должна при прокаливании полностьюпревращаться в *весовую форму.* Состав весовой формы должен точно соответствовать определенной химической формуле иначе невозможно провести вычисление результатов анализа. Например, осадок гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ в результате прокаливания полностью переходит в оксид железа Fe_2O_3. Последнюю и называют весовой формой и именно ее взвешивают в конце анализа.

Помимо этого, весовая форма не должна изменять своей массы на воздухе из-за поглощения паров воды и двуокиси углерода или вследствие частичного разложения. Для точности определения желательно также, чтобы весовая форма имела возможно большую молекулярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле. При этом погрешности определения (ошибки взвешивания, потери при перенесении осадка на фильтр и т. п.) меньше сказываются на результате анализа.

4.Кроме всех этих требований, предъявляемых к осадку при выборе осадителя, учитывают летучесть последнего. В качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество, если примеси его не будут полностью удалены из осадка промыванием, то они улетучатся при последующем прокаливании. Например, для осаждения Ba^{2+} в виде сульфата бария пользуются серной кислотой, а не ее растворимыми солями (K_2S0_4), так как кислота более летуча. По тем же соображениям ион Fe^{3+} осаждают из раствора действием летучего NH_4OH, а не NaOH или KOH.

5. Выбираемый осадитель должен в той или иной мере обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону. В противном случае приходится предварительно удалять другие ионы, мешающие определению. Такая селективность особенно характерна для органических реагентов, находящих применение не только в качественном, но и в количественном анализе.

Расчет количества осадителя. Необходимое количество осадителя вычисляют исходя из содержания осаждаемого иона в раствореи величины навески анализируемого вещества.

*Пример***.** Для количественного определения Ba^{2+} растворили навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,4526 г. Какой объем 2 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов Ba^{2+}?

Решение: Из уравнения реакции видно, что одна грамм-молекула хлорида бария взаимодействует с одной грамм-молекулой серной кислоты:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HC1 + 2H_2O$$

Следовательно, на взаимодействие с 244,31 г$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ расходуется 98 гH_2SO_4, которые содержатся в 1000 мл 2 н. раствора кислоты. Поэтому можно составить следующую пропорцию:

на	244,31 г	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Идет	1000 мл	2 н. H_2SO_4
	0,4526 г	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	»	x мл	2 н. H_2SO_4

Отсюда

$x = (0{,}4526 \cdot 1000)/244{,}31 = 2$ мл

Казалось бы, в этом примере для полного осаждения ионов Ba^{2+} достаточно взять 2 мл 2 н. H_2SO_4. Однако это не так. Абсолютно нерастворимых веществ не существует, и над осадком сульфата бария в растворе еще будут находиться неосажденные ионы Ba^{+}. Поэтому необходимо принять меры, чтобы понизить концентрацию их в растворе, т. е. добиться практической полноты осаждения ионов Ba^{2+}.

Известно, что жидкость над осадком представляет собой насыщенный раствор электролита. Произведение концентраций его ионов при неизменной температуре сохраняет постоянное значение, равное произведению растворимости. В рассматриваемом примере

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно, чтобы понизить концентрацию ионов Ba^{2+}, еще остающихся в растворе после осаждения, нужно повысить концентрацию других ионов (SO_4^{2-}), т. е. действовать избытком осадителя (серной кислоты).

Опытным путем установлено, что для практически *полного* осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя. Добавление большего избытка осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т. д.

Ответ: в рассматриваемом случае для полного осаждения ионов нужно взять не 2 мл, а 3 мл 2 н. H_2SO_4.

Наиболее благоприятные условия получения кристаллических и аморфных осадков неодинаковы.

При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и их дальнейший рост. Следовательно, надо по возможности уменьшить число центров кристаллизации и усилить рост уже образовавшихся кристаллов. Для достижения этих целей необходимо, чтобы раствор был возможно менее пересыщенным по отношению к осаждаемому соединению. Действительно, из сильно пересыщенного раствора осаждается множество мельчайших зародышевых кристаллов, которые почти не укрупняются. И, наоборот, в мало пересыщенном растворе создаются условия для дальнейшего роста небольшого количества образовавшихся кристаллов.

Возможно малое пресыщение раствора и получение крупнокристаллического осадка достигается при соблюдении особых условий. Разумеется, даже при соблюдении этих условий, помимо крупных кристаллов, получается и некоторое количество мелких. Чтобы их было меньше, осадок оставляют стоять на несколько часов (или до следующего занятия) для *созревания* (старения). Известно, что мелкие кристаллы любого вещества растворяются несколько быстрее, чем крупные, так как имеют большую поверхность соприкосновения с растворителем. Поэтому при созревании мелкие кристаллы растворяются и за их счет растут крупные. Поскольку крупные кристаллы имеют меньшую поверхность, соосаждение примесей понижается. Более быстрому созреванию осадка содействует повышение температуры, ускоряющее движение ионов в растворе. Поэтому стакан с осадком обычно оставляют в теплом месте, например на горячей водяной бане.

Проба на полноту осаждения. Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения иона. Для этого по стенке стакана прибавляют еще 2—3 капли раствора осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появится хотя бы легкая муть, то считают, что полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют к жидкости еще несколько миллилитров осадителя,

перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают и оставляют стоять для созревания осадка. Иногда пробу на полноту осаждения приходится повторить несколько раз. Ее рекомендуется сделать и перед самым фильтрованием.

5.Фильтрование

Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Тщательность выполнения этой операции сказывается на точности определений.

В гравиметрическом анализе применяют не обычную фильтровальную бумагу, а так называемые беззольные фильтры. В процессе изготовления их промывают кислотами (HCl), удаляя большую часть минеральных веществ. Масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает мала, поэтому ею пренебрегают.

Промышленность выпускает беззольные фильтры нескольких сортов, различающиеся по диаметру и плотности.

Черная (или красная) лента – наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые и используют для отделения аморфных осадков гидроксидов железа, алюминия и др.

Белая лента — фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства кристаллических осадков

Синяялента — фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; применяют их для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария $BaSO_4$, эти фильтры называют также «баритовыми».

Иногда для фильтрования используют фарфоровую воронку Бюхнера, на дно которой помещают бумажный фильтр. Через нее фильтруют также при помощи вакуум-насоса.

6.Соосаждение. Промывание осадка

Осадок увлекает с собой посторонние вещества из раствора. Это явление, называемое *соосаждением*, — одно из серьезных помех при выполнении гравиметрического определения. Можно выделить четыре основных вида соосаждений.

Окклюзия — процесс захвата примесей микрокомпонента внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Удаление окклюдированных примесей из осадка представляет трудную задачу.

Изоморфное соосаждение— процесс образования «смешанных кристаллов» с ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, так как эти вещества изоморфны, т.е. образуют совместную пространственную кристаллическую решетку.

Соосаждение с образованием химических соединений сосаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями также довольно распространено. Если осаждать из раствора ионы Ba^{2+} действием серной кислоты, то вместе с ними соосаждаются и примеси Fe^{3+} в виде комплексного сульфата $Ba_3[Fe(SO_4)_3]$. В таких случаях необходимо предварительное удаление примесей из раствора. Так, перед осаждением ионов Ba^{2+} примеси Fe^{3+} приходится осадить аммиаком и отфильтровать гидроокись железа.

Иногда для удаления примесей используют так называемое *переосаждение.* Например, осадок оксалата кальция CaC_2O_4, содержащий примеси оксалата магния MgC_2O_4, растворяют в соляной кислоте, нейтрализуют раствор и переосаждают ион Ca^{2+}, т. е. повторяют осаждение его оксалатом аммония. Поскольку переосаждение происходит

при значительно меньшей концентрации ионов Mg^{2+}, чем в первый раз, осадок CaC_2O_4 оказывается практически свободным от примесей MgC_3O_4.

Соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком особенно часто встречается при осаждении аморфных веществ, имеющих разветвленную поверхность (гидроксиды железа и алюминия, кремневая кислота и т. п.).

Но адсорбция — это обратимый процесс. При длительном промывании осадка той или иной жидкостью поглощенные им примеси могут быть десорбированы, вымыты и удалены. Десорбции содействует также применение горячей промывной жидкости. Задача промывания и состоит в удалении посторонних примесей, адсорбированных осадком из раствора.

Иногда осаждаемое вещество увлекает примеси из раствора в результате сочетания нескольких видов соосаждения (адсорбционная окклюзия, химическая окклюзия и т. п.).

При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.

Промывание разбавленным раствором осадителя. При промывании большинства осадков дистиллированной водой возможно частичное растворение их, приводящее к потере осажденного вещества. Во избежание потерь такие осадки промывают разбавленным раствором осадителя, т. е. в промывную жидкость вводят осаждающий ион. Например, осадок оксалата кальция CaC_3O_4, заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя, т. е, оксалата аммония $(NH_4)\ C_2O_4$.

Промывание раствором электролита-коагулятора. Если осажденное вещество склонно к пептизации, то возможна потеря его в результате прохождения коллоида через фильтр. Чтобы этого избежать, такой осадок промываютразбавленнымрастворомэлектролита-коагулятора, препятствующего пептизации. Электролитами-коагуляторами обычно служат летучие вещества, легко удаляющиеся при последующем прокаливании осадка. Так, аморфные осадки гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ промывают разбавленным раствором нитрата аммония.

Промывание дистиллированной водой. Промывание водой возможно только в тех немногих случаях, когда промываемый осадок практически не растворяется в воде, не пептизируется и не гидролизуется. Так, например, осадок сульфата бария $BaSO_4$ промывают на фильтре дистиллированной водой.

Когда повышение температуры не увеличивает потери осажденного вещества используют не холодную, а горячую промывную жидкость, так как нагревание ускоряет десорбцию примесей.

Само промывание производят сначала декантацией, т. е. приливают в стакан с осадком 15—20 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают, дают осадку осесть и сливают жидкость по палочке на фильтр. При таком способе отмывание примесей значительно ускоряется. Промывание декантацией обычно производят 3—4 раза. Затем осадок количественно, без потерь, переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке. Выполняя эту операцию нельзя терять ни одной капли жидкости. Пользуясь промывалкой, многократно обмывают стенки стакана небольшими порциями промывной жидкости и каждый раз сливают ее на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, сначала тщательно оттирают резиновым наконечником палочки, смывают на фильтр, а затем следы осадка снимают кусочком фильтра, который помещают в ту же воронку. Стеклянную палочку также обтирают кусочком фильтра и помещают его в воронку с осадком.

Наконец, когда ни в стакане, ни на палочке больше не останется частиц осажденного вещества, приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывают его большим числом маленьких порций жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать. Это обеспечивает более быстрое удаление примесей, чем в случае больших порций жидкости. Попутно осадок смывают в нижнюю часть фильтра.

Повторив промывание 4—5 раз, делают *пробу на полноту удаления примесей.* Для этого собирают из воронки в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом. Например, выполняя пробу на полноту удаления Cl^- из осадка $BaSO_4$, берут 1—2 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают. Фильтрат при гравиметрических определениях обычно не анализируют и отбрасывают, если он совершенно прозрачен, т. е. не содержит частиц осадка.

Фильтрование и промывание осадка следует выполнять на одном и том же занятии; отфильтрованный осадок сильно высыхает при хранении и не поддается промыванию.

7. Высушивание и прокаливание осадка

Отфильтрованный и промытый осадок еще содержит влагу; обычно его высушивают и прокаливают. Эти операции позволяют получить вещество со строго определенным химическим составом.

*Высушивание осадка.*Осадок высушивают вместе с фильтром. Воронку с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги. Ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, лишнюю бумагу удаляют. Получается бумажная крышечка, плотно сидящая на воронке и защищающая осадок от пыли.

После этого воронку с осадком следует поместить на 20—30 мин в сушильный шкаф, имеющий полки с круглыми отверстиями. В одно из них и вставляют воронку. Температуру в шкафу поддерживают не выше 90—105° С — при более сильном нагреве фильтр обугливается и распадается.

Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях различных размеров. Прежде чем приступить к прокаливанию, необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокаливают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться. Прокаливают тигли в электрической муфельной печи, в тигельной печи или на газовой горелке, но обязательно при тех же температурных условиях, при которых предполагается прокаливать осадок.

После 25—30 мин прокаливания его вынимают из печи, дают остыть на листе асбеста (или на гранитной плитке) и переносят в эксикатор. Последний закрывают крышкой не сразу, а спустя 1—2 мин; иначе при охлаждении в эксикаторе создается разрежение и крышку будет трудно открыть. Затем эксикатор относят в весовую комнату и оставляют на 15—20 мин, чтобы тигель принял температуру весов.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Если результат последнего взвешивания будет отличаться от предыдущего не более чем на ±0,0002 г, считают, что тигель доведен для постоянной массы, т. е. подготовлен для прокаливания осадка. В противном случае тигель прокаливают, охлаждают и взвешивают еще раз. Результаты всех взвешиваний непременно записывают в лабораторный журнал.

*Прокаливание осадка.*Кристаллизационная, или конституционная вода, которую может содержать даже высушенный осадок, должна быть полностью удалена путем прокаливания. Кроме того, при прокаливании нередко происходит химическое разложение вещества. Например, оксалат кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, получаемый при осаждении ионов Ca^{2+} оксалатом аммония, уже при высушивании теряет кристаллизационную воду:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow CaC_2O_4 + H_2O$$

При слабом прокаливании он выделяет окись углерода и превращается в карбонат кальция:

$$CaC_2O_4 \rightarrow CO_2 + CaCO_3$$

Наконец, при сильном прокаливании карбонат кальция разлагается с образованием двуокиси углерода и окиси кальция:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

По массе окиси кальция и вычисляют результат определения. Температура и продолжительность прокаливания осадков могут быть различны.

В самой технике прокаливания различают два случая.

1. *Прокаливание осадка без отделения фильтра.* Этот способ используют, когда прокаливаемый осадок не взаимодействует с углеродом обуглившегося фильтра. Так, без удаления фильтра прокаливают осадки оксидов Al_2O_3, CaO и некоторые другие.

Фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы, ставят на глянцевую (лучше черную) бумагу. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, свертывают. После этого аккуратно укладывают его в тигель. Если при внимательном осмотре на воронке обнаруживают следы осадка, то тщательно вытирают внутреннюю поверхность ее кусочком беззольного фильтра, который помещают в тот же тигель. Наконец, крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при свертывании фильтра, также стряхивают в тигель. Затем ставят тигель на электрическую плитку и осторожно озоляют (сжигают) фильтр. Иногда вместо этого тигель вставляют в фарфоровый треугольник на кольце штатива и нагревают на небольшом пламени горелки. Желательно, чтобы фильтр медленно обуглился и истлел, не вспыхивая, так как горение приводит к потере мельчайших частиц осадка. Если он все-таки загорится, то пламя ни в коем случае не задувают, а только перестают нагревать и ждут, когда горение прекратится.

Закончив озоление фильтра, переносят тигель в муфельную печь и прокаливают 25—30 мин. Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают и записывают значение его массы в лабораторный журнал. Повторяют прокаливание (15—20 мин), охлаждение и взвешивание до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса тигля с осадком.

2. *Прокаливание осадка с отделением фильтра.* К этому способу прибегают, когда осадок при обугливании фильтра может химически взаимодействовать с углеродом (восстанавливаться). Например, осадок хлорида серебра AgCl восстанавливается углеродом до свободного серебра; прокаливать его вместе с фильтром нельзя.

Хорошо высушенный осадок возможно полнее высыпают из фильтра на глянцевую бумагу и накрывают химическим стаканом (или опрокинутой воронкой), чтобы предотвратить потери. Фильтр с оставшимися на нем частицами осадка укладывают в тигель (доведенный до постоянной массы), сжигают и прокаливают. К прокаленному остатку в том же тигле присоединяют ранее отделенный осадок. После этого, как обычно, содержимое тигля прокаливают до постоянной массы.

Если осадок отфильтровывают с помощью стеклянного тигля, то вместо прокаливания прибегают к высушиванию до постоянной массы. Разумеется, фильтрующий тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы при той же температуре.

Если в ходе анализа будет допущена непоправимая ошибка (например, потеряна часть осадка, пролита часть раствора с осадком и т. п.), то определение следует начать снова, не расходуя время на получение заведомо неверного результата.

8. Взвешивание

Взвешивание производят на аналитических весах с точностью до 10^{-6} г.

Вычисления в гравиметрическом анализе

Выше уже были рассмотрены некоторые сравнительно простые вычисления, а именно: расчет величины навески и количества осадителя, нахождение относительной ошибки определения. Вычисление результатов анализа также не отличается сложностью.

Обычно результаты гравиметрических определений выражают в процентах от исходного количества вещества. Для этого нужно знать величину навески анализируемого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу.

Гравиметрические определения преследуют различные цели. В одних случаях необходимо определить содержание того или иного элемента в химически чистом веществе, например, содержание бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. В других случаях требуется найти содержание действующего начала в каком-нибудь техническом продукте или вообще в веществе, имеющем примеси. Например, приходится определять содержание хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в продажном хлориде бария.

Техника определений в обоих приведенных случаях может оставаться одинаковой, но вычисления при этом будут различны. Рассмотрим ход вычислений на конкретных примерах.

Пример 1. Определить содержание чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образце технического хлорида бария. Навеска составляет 0,5956 г. Масса осадка сульфата бария $BaSO_4$ после прокаливания равна 0,4646 г.

Решение: Определение основано на реакции, протекающей по уравнению

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl + 2H_2O$$

M=244,30 г/моль M= 233,40 г/моль

Прежде всего вычисляют, какому количеству $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует найденное в анализе количество $BaSO_4$:

233,40 г	$BaSO_4$	получаются из		244,30 г	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
0,4646 г	$BaSO_4$	»	»	X г	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$

$x = (0{,}4646 \cdot 244.30)/233.40 = 0.4862$ г$BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Затем выражают содержание чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в процентах от исходной навески технического хлорида бария:

0,5956 г	технического продукта	составляют		100 %
0,4862 г	чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	»	»	x %

$$x = (0{,}4862 \cdot 100)/0.5956 = 81.83\%.$$

Ответ: технический хлорид бария содержит 81.83% чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Пример 2. Определить содержание бария в образце химически чистого хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Навеска чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария $BaSO_4$ после прокаливания 0.4644 г.

Решение. Сначала вычисляют, сколько бария (атомная масса 137,40) содержится в полученном осадке сульфата бария:

в 233,40 г	$BaSO_4$	содержится	137,40 г	Ba
в 0,4644 г	$BaSO_4$	» »	x г	Ba

$$x = (0{,}4644 \cdot 137{,}40)/233{,}40 = 0{,}2733 \text{ г.}$$

Очевидно, что это же количество бария входило до реакции в состав навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Поэтому можно составить пропорцию:

0,4872 г	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	составляют		100 %
0,2733 г	Ba	»	»	x %

$$x = (0{,}2733 \cdot 100)/0{,}4872 = 56{,}09\%$$

Ответ: следовательно, хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержит 56.09% бария.

Нередко для вычислений в гравиметрическом анализе используют *факторы пересчета,* называемые также аналитическими или весовыми факторами.

Фактор пересчета (F)представляет собой отношение атомной (или молекулярной) массы определяемого вещества к молекулярной массе вещества, находящегося в осадке:

$$F = \frac{\text{Атомная (или молекулярная) масса определяемого вещества}}{\text{Молекулярная масса вещества, находящегося в осадке}}$$

Фактор пересчета показывает, сколько граммов определяемого вещества содержит 1 г осадка. В конкретных случаях факторы пересчета находят следующим образом:

Определяют	**Получают**	**Фактор пересчёта**
(весоваяформа)		
Ba	$BaSO_4$ABa/ M $BaSO_4$	
Fe	Fe_2O_3	2AFe/M Fe_2O_3
FeO	Fe_2O_3	2M FeO / M Fe_2

При определении бария путем взвешивания в виде сульфата $BaSO_4$ фактор пересчета равен:

$$F = A_{Ba}/M_{BaSO4} = 137,40 / 233,40 = 0,5887$$

Пользуясь факторами пересчета, делают вычисления по готовым формулам. Например, чтобы вычислить содержание элемента (или другой составной части) в сложном веществе, используют формулу:

$$\% = (mF/G)\cdot 100,$$

где m— масса полученного осадка, г;
F — фактор пересчета;
G— навеска исследуемого вещества, г.

По этой формуле можно рассчитать и процентное содержание бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$:

Ba, % = (mF/C)•100 = [(0,4644•0,5887)/0,4872] • 100 = 56,09 %.

Контрольные вопросы:

1. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода.
2. Процессы осаждения и соосаждения.
3. Классификация различных видов соосаждения (адсорбция; окклюзия: внутренняя адсорбция, инклюзия; изоморфизм и др.).
4. Использование коллоидных систем в химическом анализе.
5. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 5-е изд., испр. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 451 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-18193-7. — Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/582531/p.1

2. Апарнев, А. И. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 77 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-

17110-5. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. с. 60 — URL: https://urait.ru/bcode/585257/p.60.

3. Александрова, Э. А. Химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 533 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17719-0. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/560067/p.304

4. Смагин, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В. П. Смагин, Л. В. Щербакова, Е. А. Лейтес [и др.]. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 208 с. — ISBN 978-5-507-53579-8. — Текст: электронный. — URL: https://e.lanbook.com/book/510238