

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Практическое пособие по специальностям

011000 – Химия, 011600 - Биология

**Воронеж
2005**

Утверждено научно - методическим советом химического факультета от 10.11.2004 г., протокол № 2.

Составители: Золотарева Л.В.
Селеменев В.Ф.
Крысанова Т.А.
Елисеева Т.В.

Практическое пособие подготовлено на кафедре аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Данное пособие рекомендуется для студентов 3 курса химического факультета и 1 курса биолого-почвенного факультета.

Содержание

	Стр.
1. Сущность и характеристика гравиметрического метода	4
2. Операции гравиметрического анализа	4
2.1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу.	5
2.2. Расчет навески вещества для анализа и взвешивание.	6
2.3. Вскрытие навески	6
2.4. Устранение влияния мешающих компонентов.	7
2.5. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения.	7
2.5.1. Механизм образования осадков	8
2.5.2. Влияние условий осаждения на структуру осадка	10
2.5.3. Причины загрязнения осадков	11
2.5.4. Старение осадков	14
2.6. Фильтрование и промывание осадка.	14
2.6.1. Правила фильтрования	14
2.6.2. Промывные жидкости	16
2.7. Высушивание и прокаливание осадка или только высушивание.	16
2.8. Взвешивание гравиметрической формы.	17
2.9. Расчет количества определяемого вещества	18
2.10. Метрологическая оценка результата анализа.	19
3. Практические работы	20
3.1. Анализ силиката	20
3.1.1. Определение гигроскопической воды	20
3.1.2. Определение SiO_2 в силикате	21
3.2. Определение бария в хлориде бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	25
3.3. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
3.4. Определение содержания сухого вещества в растительном материале	30
4. Вопросы	32
5. Литература	34

Цель написания данного методического указания: показать тесную взаимосвязь теоретических и практических вопросов, ознакомить начинающего аналитика с условиями и техникой гравиметрического анализа.

1. СУЩНОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Сущность гравиметрического метода анализа заключается в измерении массы вещества известного качественного состава, содержащего определяемый компонент. Известны два варианта метода: **осаждение и отгонка**.

В методе **отгонки** определяемый компонент выделяют из пробы в виде летучего соединения и взвешивают массу отогнанного вещества или остатка. В методе **осаждения** определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, осадок обрабатывают и взвешивают.

Гравиметрический метод является классическим химическим абсолютным методом анализа. В отличие от большинства инструментальных методов он не требует наличия стандартных образцов для градуировки. Это одно из основных достоинств метода, поэтому его используют для приготовления самих стандартных растворов. Наличие высокочувствительных аналитических весов и хорошо разработанная техника эксперимента позволяют осуществлять анализ макро-, микро-, и ультрамикроспособом. Его относят к особо точным методам анализа. При анализе простых объектов с содержанием определяемого компонента 1 % и более точность обычного гравиметрического анализа редко удается превзойти, используя другие методы: ошибка составляет 0,1 %, а в отдельных случаях – 0,01 %. При увеличении сложности образца ошибка возрастает. Потери на различных стадиях анализа обуславливают чувствительность метода. При макротехнике анализа не рекомендуется определять компоненты с содержанием их менее 0,1 % в пробе.

Для осаждения широко применяют (наряду с неорганическими) органические реактивы, что увеличивает возможность метода. Им можно определять почти все элементы, и такие вещества, как SO_2 , CO_2 , H_2O , йод, а также целый ряд органических соединений.

Метод характеризуется простотой выполнения, доступностью для любой лаборатории, дешевой аппаратурой. Основным недостатком является длительность выполнения определения.

2. ОПЕРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Перечисленные ниже операции гравиметрического анализа являются общими для данного метода.

1. *Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу.*
2. *Расчет навески вещества для анализа и взвешивание.*
3. *Вскрытие навески.*

4. Устранение влияния мешающих компонентов.
5. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения.
6. Фильтрация и промывание осадка.
7. Высушивание и прокаливание осадка или только высушивание.
8. Взвешивание гравиметрической формы.
9. Расчет количества определяемого вещества. Метрологическая оценка результата анализа.

Ошибки, допущенные на каждой стадии, влияют на результат определения. Для успешного решения задачи необходимы знание теории аналитической химии, соблюдение правил и техники выполнения всех операций, хорошая организация рабочего места в лаборатории, своевременная и четкая запись экспериментальных данных в рабочий журнал.

2.1. Отбор средней пробы и подготовка ее к анализу

Под средней пробой понимается небольшое количество образца материала, химический состав которого полностью соответствует среднему химическому составу всей массы или объема вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии. Неправильный выбор пробы делает бесполезными результаты анализа.

Трудность взятия небольшой пробы, отображающей средний состав анализируемого материала, вытекает из его неоднородности. Применительно к твердому веществу существует 4 основных правила:

- 1) пробы отбирают равномерно из всех частей партии;
- 2) число взятых проб – функция неоднородности вещества;
- 3) масса всех проб должна быть тем больше, чем больше размеры кусков и выше требуемая точность анализа;
- 4) нельзя делать анализ образца, содержащего куски разных размеров.

Подготовка вещества к анализу заключается в том, что пробу измельчают и постепенно уменьшают ее массу от нескольких килограмм до нескольких десятков грамм методом квартования и квадратования. Хранят пробу в склянке с притертой крышкой. Перед анализом проводят тонкое измельчение пробы в агатовой ступке.

Степень измельчения зависит от химической устойчивости пробы. Если проба химически не изменяется при растирании, то ее измельчают до степени дисперсности пудры. В этом случае вещество считают однородным. Процентный состав его меняется при изменении влажности. Поэтому анализируют либо абсолютно-сухое вещество, либо воздушно-сухое, тогда параллельно определяют содержание в нем адсорбированной воды и рассчитывают массовую долю в процентах определяемого компонента с учетом влажности.

2.2. Расчет навески для анализа и взвешивание

Для представления результатов в относительных единицах (процентах) необходимо знать массу анализируемого вещества. Величина навески анализируемого вещества лимитируется содержанием определяемого компонента в анализируемой пробе, состоянием получаемого осадка (кристаллического или аморфного), допустимой массой прокаленного осадка (гравиметрической формы). Если осадок кристаллический (типа BaSO_4), то масса навески должна соответствовать 0,25 – 0,50 г. прокаленного осадка. При получении кристаллических осадков более легких, чем BaSO_4 (например, MgNH_4PO_4), достаточно взять такую навеску анализируемого объекта, чтобы масса гравиметрической формы ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) составила 0,10 – 0,15 г. В случае получения кристаллических трудно прокаливаемых осадков масса исходной навески должна быть такой, чтобы в конечном итоге получилось не более 0,07-0,10 г прокаленного вещества. При осаждении аморфных осадков, например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, масса навески образца должна соответствовать 0,07 – 0,15 г гравиметрической формы, получаемой после прокаливания. Эти ограничения связаны с обработкой осадков, приводящей к недопустимым потерям при несоблюдении указанных рекомендаций.

Зная состав и ориентировочную массу гравиметрической формы, по уравнению реакции находят массу прореагировавшего определяемого компонента. По массе последнего с учетом его примерного содержания рассчитывают величину навески вещества для анализа. Расчеты проводят ориентировочно, определяя лишь порядок величины. Затем на аналитических весах берут навеску, соответствующую порядку величины, но с точностью, лимитируемой точностью весов.

В зависимости от свойств и агрегатного состояния анализируемого вещества точную навеску берут *в небольших стаканчиках, бюксах, запаянных ампулах, часовых стеклах, но не на бумаге.*

Величину навески рассчитывают по разности между предметом с веществом и пустым предметом, если навеску количественно (без остатка) переносят в емкость для растворения. В случае, если вещество переносят не количественно, то необходимо после его пересыпания взвесить предмет с остатком вещества и по разности рассчитать величину навески для анализа.

2.3. Вскрытие навески

Растворитель для перевода вещества в раствор подбирают соответственно составу и свойству этого вещества. В идеальном случае он должен растворять всю исходную пробу быстро и в достаточно мягких условиях. Универсальных вскрывающих агентов нет. Чем сложнее объект, тем труднее подобрать условия растворения. Большинство металлов, сплавов оксидов растворяется в разбавленных или концентрированных индивидуальных

кислотах или их смесях. Вещества, не растворимые ни в каких растворителях, переводят в раствор после предварительного сплавления их с веществами – плавнями. В качестве последних используют гидроксиды, перекиси, карбонаты щелочных металлов (щелочные плавни) и др. Назначение плавней: снижать температуру плавления вследствие деформации кристаллической решетки анализируемого вещества, реагирующего с плавнем с образованием растворимых в воде и кислоте соединений. Тот или иной плавень выбирают в зависимости от состава объекта. О плавнях и посуде для сплавления даны сведения в работе [3].

2.4. Устранение влияния мешающих компонентов

Соединения или ионы, влияющие на прямое измерение определяемого вещества, называются мешающими. Отсутствие специфических свойств и реакций определяемого компонента, содержащегося в сложном объекте, ставит задачу разработки схемы анализа, предусматривающей либо отделение самого компонента или мешающих ионов, либо маскировку последних. Это усложняет анализ, увеличивает время его выполнения. В случае разделения используют специальные методы: экстракцию, хроматографию, отгонку и др. Эта задача предполагает знание свойств всех элементов и их соединений, входящих в объект, теорию и практику методов разделения. Наиболее удобен способ маскировки. Он заключается в устранении влияния посторонних ионов путем их связывания подходящими реагентами в устойчивые комплексные соединения. Для этой цели наиболее широко применяют органические реагенты.

2.5. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения

Осаждение – основная операция анализа, которая требует строгого выполнения следующих условий: определенной кислотности, концентрации, температуры растворов, порядка и скорости их сливания, перемешивания. От природы осадителя, его количества и всех перечисленных условий зависят конечные результаты анализа.

Согласно цели количественного анализа определяемое вещество должно быть полностью выделено из раствора. Полнота осаждения при создании необходимых условий зависит от равновесной растворимости (S) осадка. Она должна быть достаточно низкой, чтобы потерей от растворимости можно было пренебречь. Это одно из основных требований, предъявляемых к осаждаемой форме. Верхний предел растворимости ограничен чувствительностью обычных аналитических весов – 0,1 мг. Следовательно, при контакте осадка с раствором объемом 250-500 мл (включая промывную жидкость) потеря не должна превышать 0,1 мг. При этом растворимость осадка со средней молярной массой – 100 г/моль составит $(4-2) \cdot 10^{-6}$ моль/л. В обычном гравиметрическом анализе используются осадки с растворимостью менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Не менее важны в процессе анализа фильтруемость и легкость очистки осадков. Эти свойства связаны с размером частиц твердой фазы. Крупнозернистые осадки легко задерживаются фильтром, мало загрязняются примесями, быстро фильтруются и промываются. У мелкозернистых и аморфных осадков сильно развита поверхность, они легко загрязняются, трудно отмываются и фильтруются.

Размеры частиц зависят от индивидуальных свойств осадка, определяемых растворимостью, и от условий, в которых проводят осаждение, а также от обработки осадка перед фильтрованием.

Чтобы оценить влияние перечисленных факторов на размеры частиц, необходимо рассмотреть механизм возникновения осадков.

2.5.1. Механизм образования осадков

При смешении двух гомогенных растворов и образовании твердой фазы протекают два процесса: возникновение центров кристаллизации – зародышей; рост частиц.

Мельчайшая частица, способная к самопроизвольному росту, называется критическим зародышем. Есть два разных подхода к оценке его размеров: один из них допускает, что зародыш может включать до 100 ионов; согласно другому – он содержит от 2 до 9 ионов осаждаемого вещества.

Скорость роста частиц определяется либо диффузией, либо кристаллизацией, которые могут влиять на вид и форму получающихся частиц.

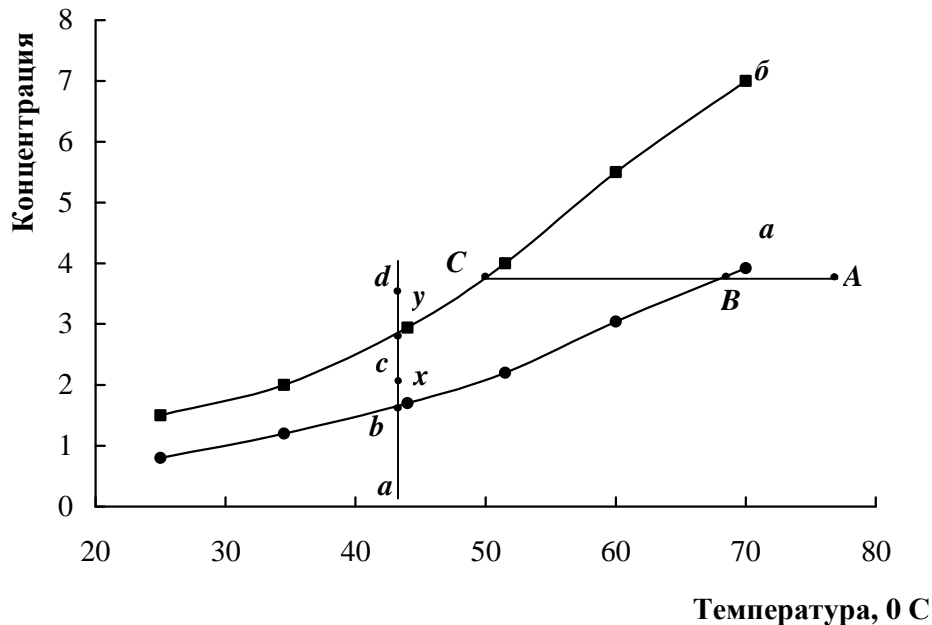
От соотношения скоростей двух процессов возникновения зародышей и их роста зависят размеры частиц свежесажденного вещества (тип осадка). Для каждого растворенного вещества и растворителя при данной температуре существует предельная концентрация – сверхрастворимость. Состояние растворов при определенных концентрациях и температурах иллюстрируется рисунком 1.

Линия ***abcd*** характеризует процесс осаждения при добавлении реагента; линия ***ABC*** – процесс охлаждения горячего ненасыщенного раствора и возможность выпадения осадка. В любой точке, расположенной ниже кривой ***a***, растворы при соответствующих концентрациях и температуре не насыщены. Растворы с концентрациями, соответствующими точкам на кривой ***a*** – насыщены. Оба эти состояния устойчивы. Растворы с концентрациями, соответствующими точкам, расположенным между кривыми растворимости и сверхрастворимости – пересыщенные, метастабильные (не изменяющиеся, но и не находящиеся в состоянии равновесия). Растворы с концентрациями, превышающими сверхрастворимость, не устойчивы.

При добавлении осадителя к раствору, содержащему определенный ион, твердая фаза не появится, пока не будет достигнута критическая концентрация (точка ***c*** на прямой ***abcd***) на кривой сверхрастворимости. После достижения критического пересыщения начинается процесс осаждения, который

заканчивается при соответствии концентрации малорастворимого вещества состоянию насыщения (точка *b* на кривой растворимости). Если растворимость превышает, а сверхрастворимость не достигается (точка *x*), новых зародышей не образуется. Осаждение продолжается за счет роста уже имеющихся частиц. Если порция осадителя большая и превышает сверхрастворимость (точка *y*), число зародышей увеличивается. Они могут расти (до добавления новой порции раствора) наряду с зародышами, образованными ранее. Рост и образование частиц протекает параллельно. Если каждый раз при приливании раствора резко повышается некоторое критическое пересыщение, то образуется множество частиц с малыми размерами. Размер частиц определяется разностью между сверхрастворимостью и равновесной растворимостью, наблюдаемой при равновесии.

Рис.1 Кривые зависимости растворимости (а) и сверхрастворимости (б) от температуры



Образование более или менее крупных кристаллов отмечено у веществ с большой равновесной растворимостью и достаточной разностью между нею и сверхрастворимостью. Влияние этой разности на дисперсность осадка можно показать на примере:

Равновесные растворимости $BaSO_4$ и $AgCl$ составляют $1,14 \cdot 10^{-5}$ и $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно (высокие и близкие по величине), но при одинаковых условиях осаждения получают кристаллический осадок $BaSO_4$ и аморфный – $AgCl$, что объясняется большей разностью между сверхрастворимостью и равновесной растворимостью у сульфата бария, чем у хлорида серебра.

У сульфидов металлов, гидроксидов железа, алюминия, кремниевой кислоты эта разность мала и равновесная растворимость низкая. При их осаждении критическое пересыщение раствора наступает быстро и достигается

равновесная растворимость. Поэтому осадки состоят из очень мелких частиц, связанных в агрегаты. Их называют аморфными осадками.

2.5.2. Влияние условий осаждения на структуру осадка

Процесс образования центров кристаллизации можно в какой-то степени контролировать, создавая специальные условия для осаждения.

При осаждении кристаллических осадков с целью уменьшения пересыщения растворы веществ разбавляют, прибавляют по каплям осадитель, энергично перемешивают, выжидая некоторое время пока установится равновесие. С целью повышения растворимости растворы нагревают до 70-80 °С. Осаждение часто проводят из кислых растворов.

Рассмотрим пример влияния концентрации растворов на размеры частиц $BaSO_4$.

При быстром сливании 1,5-3,5 молярных растворов сульфата и соли бария сразу образуется студенистая масса, адсорбирующая всю воду; при сливании 0,0001M растворов осадок появляется через 6 месяцев, длина самых крупных кристаллов равна 30000 нм (30 микрон).

Растворимость сульфата бария изменяется с увеличением температуры следующим образом:

<i>Температура, °С</i>	<i>0</i>	<i>10</i>	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
<i>Растворимость, мг/л</i>	<i>1,90</i>	<i>2,20</i>	<i>2,80</i>	<i>3,36</i>	<i>3,90</i>

Растворимость сульфата бария в растворе хлороводородной кислоты увеличивается в ряду:

<i>Концентрация HCl, моль/л</i>	<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	<i>0,5</i>	<i>1,0</i>
<i>Растворимость, мг/л</i>	<i>10</i>	<i>29</i>	<i>47</i>	<i>87</i>

При медленном осаждении частицы получаются более компактными, а их удельная поверхность, т.е. отношение общей поверхности к массе осадка, уменьшается за счет уменьшения числа зародышей. Однако задача повышения растворимости в условиях анализа для получения осадков с возможно меньшей удельной поверхностью противоречит основной цели – количественного осаждения определяемого иона.

Полноты осаждения достигают при введении не более, чем полутора кратного избытка осадителя. Избыток иона, одноименного с осадком, приводит к понижению растворимости последнего. Большой избыток вносить не рекомендуется, так как могут возникнуть побочные процессы: образование комплексных соединений, кислый солей, солевой эффект, приводящие к растворению осадка.

Дисперсность некоторых осадков уменьшается в присутствии малых количеств органических веществ. Например, осаждение $BaSO_4$ проводят в

присутствии пикриновой или салициловой кислот (10-20 мг на 100 мл раствора); при осаждении кремниевой кислоты добавляют желатин.

2.5.3. Причины загрязнения осадков

Одна из задач гравиметрии – получение чистого осадка. К загрязнению могут приводить процессы: последующего осаждения примесей, совместного осаждения и соосаждения.

Последующее осаждение наблюдается после выпадения определяемого вещества из-за того, что при добавлении избытка осадителя раствор оказывается пересыщенным относительно примесей с растворимостью приблизительно такой же, как и у основного осадка, но с меньшей скоростью кристаллизации. Если избежать последующего осаждения нельзя, то осадок с примесями растворяют и вновь осаждают (перекристаллизовывают), в результате чего получается более чистый осадок.

Так, например, поступают при осаждении CaC_2O_4 ($K_S = 4 \cdot 10^{-9}$ моль²/л²) в присутствии примесей Mg^{2+} , который может осаждаться в виде MgC_2O_4 ($K_S = 1 \cdot 10^{-8}$ моль²/л²).

При совместном осаждении посторонние вещества выпадают одновременно с определяемым веществом по причине достижения их произведения растворимости.

Например, при осаждении AgCl ($K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль²/л²) из раствора, содержащего хлорид – и ацетат – ионы равных концентраций, может выпасть одновременно и AgCH_3COO ($K_S = 4,4 \cdot 10^{-3}$ моль²/л²), если быстро прибавлять концентрированный раствор азотнокислого серебра.

В какой-то момент создается такая концентрация серебра, что достигается произведение растворимости более растворимого осадка. Во избежание этого нужно соблюдать порядок, скорость сливания растворов, разбавлять их и перемешивать.

При соосаждении примеси попадают в осадок в момент его выпадения даже в том случае, если их произведение растворимости не достигается, или они хорошо растворимы и не выпадают в данных условиях в отсутствие определяемого осадка.

Известно несколько видов соосаждения: **инклюзия, адсорбция, окклюзия, образование твердого раствора (изоморфизм).**

Инклюзия – механический захват части раствора, окружающего растущую частицу вследствие неравномерного роста кристалла или срастания нескольких коллоидных частиц так, что в полости, образованной их поверхностями, остается немного раствора. Процесс инклюзии молекул растворителя наблюдается часто при быстром росте кристаллов. Эти молекулы удаляются при термической обработке, поэтому инклюзия мало значима для гравиметрии.

Адсорбция – поверхностное соосаждение примесей. По механизму адсорбции аморфные осадки, образующиеся в результате коагуляции

коллоидных частиц, загрязняются не только собственными, но и посторонними ионами.

Например, при добавлении избытка NaCl к раствору AgNO₃ получается осадок AgCl, Cl⁻, Na⁺, который содержит NaCl в качестве примеси.

В случае получения аморфных осадков важен порядок сливания растворов, от которого зависит, какими ионами будет загрязнен осадок. Для решения вопросов о порядке сливания растворов нужно представлять механизм образования коллоидных систем, позволяющий предсказать, какие ионы будут адсорбироваться преимущественно.

Существует эмпирическое правило: прежде всего адсорбируется ион, одноименный с осадком и находящийся в избытке над осадком. В приведенном примере Cl⁻ - ион является одноименным с осадком, а Na⁺ - противоион. Адсорбированные примеси всегда увеличивает массу осадка.

Степень адсорбции зависит от избыточной концентрации осадителя, от прочности связи адсорбируемого иона с осадком, от размера частиц. Всякий фактор, вызывающий увеличение размера частиц, способствует получению более чистого и быстрее промываемого осадка. Установлено, что более плотные с меньшей удельной поверхностью аморфные осадки получаются при их осаждении из концентрированных растворов. Для уменьшения адсорбированных примесей после выделения осадка раствор разбавляют горячей водой.

Окклюзия – включение примеси внутрь частицы. Она является следствием адсорбции примеси на частице и последующего нарастания ее при росте кристалла. Этот вид соосаждения более характерен для кристаллических осадков. Окклюдируемые примеси распределяются, в основном, по местам деформации кристаллической решетки. Природа окклюдируемого вещества зависит от того, какой ион находится в избытке при осаждении определяемого вещества, а, следовательно, от порядка сливания растворов. Например, при осаждении BaSO₄ серной кислотой адсорбируются избыточные ионы Ba²⁺, к которым электростатически притягиваются противоионы Cl⁻ и осадок загрязняется окклюдируемым хлоридом бария (BaSO₄, Ba²⁺, Cl⁻). При обратном порядке сливания растворов растущие частицы BaSO₄ будут содержать окклюдирующую серную кислоту. Часто в растворе содержатся несколько катионов и анионов.

Чтобы предсказать, каким противоионом загрязняется осадок, необходимо помнить следующие правила:

- 1) из двух противоионов с одинаковыми концентрациями предпочтительнее адсорбируется ион с более высоким зарядом;
- 2) из двух ионов с одинаковыми зарядами преимущественно адсорбируется противоион с большей концентрацией;
- 3) из двух противоионов с одинаковыми концентрациями и зарядами адсорбируется тот, который образует более прочную связь с адсорбированным ионом.

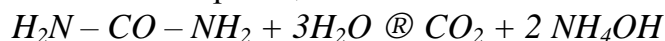
Для оценки прочности связи нужно сравнить растворимость солей, устойчивость комплексов или ионных пар, образуемых адсорбированным

ионом с противоионами. Знание этих правил необходимо для создания оптимальных условий осаждения и промывания. Окклюзию можно уменьшить, если очень медленно осаждают. По возможности растворы сливают в таком порядке, чтобы в качестве противоионов осадок содержал либо летучий компонент, либо такой, который можно легко заменить на летучий при промывании.

Загрязнение осадка за счет образования твердых растворов происходит в том случае, если осаждаемый ион и примесь имеют близкие радиусы и способны образовывать однотипные по формулам соединения, кристаллизующиеся в одинаковых геометрических формах. Например, вместе с $BaSO_4$ в образовании кристаллической решетки может участвовать $PbSO_4$ или $CaSO_4$. Предотвратить этот процесс можно лишь удалением мешающих ионов до осаждения.

Какой из четырех видов соосаждения доминирует в данном конкретном случае, зависит от условий анализа.

В практике гравиметрического анализа есть прием осаждения из гомогенного раствора, при котором осадитель образуется в растворе в результате медленно протекающей химической реакции. Например, гидроксиды Fe^{3+} , Al^{3+} и др. получают из гомогенного раствора, в котором OH^- - ионы образуются из мочевины по реакции:



Очень медленное образование осадителя приводит к возникновению минимума зародышей, способствует росту частиц, уменьшает степень адсорбции и окклюзии. Это приводит к получению осадков, имеющих более ценные аналитические свойства, чем полученные при непосредственном добавлении осадителя: они плотнее, чище, легче фильтруются.

На основании вышесказанного о процессе осаждения можно сделать вывод о некотором различии условий аналитического выделения аморфных и кристаллических осадков.

Кристаллические осадки выделяют из горячих разбавленных (0,01-0,001 М) растворов, прибавляя медленно по каплям раствор осадителя и энергично перемешивая.

Аморфные - из горячих более концентрированных растворов (0,1 – 0,01 М). Осадитель прибавляют быстро при перемешивании. Нагревание растворов в обоих случаях имеет различную цель.

Раствор с аморфным осадком после охлаждения разбавляют горячей водой, а с кристаллическим - не разбавляют. Первый оставляют стоять в теплом месте на 15-20 минут до полной коагуляции и некоторого уплотнения и фильтруют из горячего раствора, промывая горячей промывной жидкостью.

Кристаллические - оставляют стоять под маточным раствором на время от 3 до 12 часов в зависимости от природы осадка и фильтруют холодный раствор.

2.5.4. Старение осадков

Старение включает все необратимые структурные изменения, происходящие в осадке с момента его образования:

- 1) рекристаллизацию первичных частиц;
- 2) соединение их при рекристаллизации с образованием агломератов;
- 3) термическое старение;
- 4) превращение метастабильной модификации в устойчивую;
- 5) химическое старение, происходящее в результате изменения состава.

Основную роль в процессе старения играет рекристаллизация осадка, которая начинается вслед за началом осаждения и продолжается при настаивании осадка с маточным раствором. Свежеобразованный осадок имеет несовершенные по форме и различные по размеру частицы. Несовершенство формы может быть как за счет неидеальных условий осаждения, так и за счет окклюзии различных веществ. С поврежденной поверхности ионы переходят в раствор быстрее, чем с более совершенной. Из раствора они осаждаются на поверхности частиц, но более медленно, чем при прибавлении осадителя к раствору. Образуются кристаллы более совершенной формы с меньшим запасом энергии и меньшей поверхностью. При этом окклюдируемые примеси переходят в раствор.

Скорость рекристаллизации определяется константами скоростей растворения и осаждения. Увеличение температуры способствует процессу рекристаллизации. Рекристаллизация сопровождается оствальдовским созреванием, при котором мелкие частицы растворяются, а крупные - за их счет растут. Большая растворимость мелких частиц по сравнению с крупными наблюдается у тех веществ, которые имеют высокое поверхностное натяжение. Например, растворимость частиц $BaSO_4$ в радиусе 20 нм почти в 1000 раз больше крупных. Различные по размеру частицы осадка $AgCl$, у которого поверхностное натяжение мало, имеет практически одинаковую растворимость и при настаивании с маточным раствором получается лишь уплотненный осадок.

Время контакта маточного раствора с осадком определяется природой последнего. Процесс старения очень важен с аналитической точки зрения, так как приводит к получению более чистых осадков с меньшей поверхностью, что способствует ускорению процесса промывания, фильтрования и получению более точных результатов анализа.

2.6. Фильтрование и промывание осадков

2.6.1. Правила фильтрования

Фильтрование осадков начинают с декантации, т.е. сливания маточного раствора на фильтр, не взмучивая осадка, и последующего 2-3^x кратного промывания осадка в стакане небольшими порциями воды или промывной

жидкости. Сливание промывной жидкости с осадка начинается после отстаивания его в течение 3-5 минут. Затем осадок с помощью промывной жидкости в несколько приемов количественно переносят на фильтр и продолжают промывание до отсутствия в последних порциях промывной жидкости, стекающей с фильтра, того иона, по которому осуществляется контроль над степенью чистоты осадка. Например, при промывании кремниевой кислоты делают качественную реакцию на ион Fe^{3+} ; отрицательная реакция на ион железа может быть критерием чистоты осадка.

Таким образом, фильтрование состоит из 4-х стадий: 1)сливание маточного раствора, 2)промывание в стакане, 3)количественное перенесение осадка на фильтр, 4)промывание его на фильтре. От процесса фильтрования зависит качество и продуктивность аналитической работы. Неправильно выбранный и заложенный в воронку фильтр, неправильно выбранная промывная жидкость, ее объем приводят к замедленному процессу фильтрования и большим потерям осадка.

Фильтруют через беззольные фильтры, полученные путем обработки фильтровальной бумаги хлористо – и фтористоводородными кислотами, затем аммиаком и водой. В зависимости от диаметра фильтра масса золы после сжигания составляет 0,00003-0,0008 г и лежит за пределами чувствительности весов. Плотность фильтра отмечается цветом упаковочной ленты. Соответственно увеличению размера пор пачки отечественных фильтров, опоясывают синей, белой, розовой, черной лентами, а на их общей упаковке ставят штамп соответствующего цвета.

Их использование зависит от типа осадка. Для мелкокристаллических осадков типа BaSO_4 используют наиболее плотные фильтры с синей (реже с белой) лентой, чтобы частицы не проходили через его поры. Аморфные осадки способны забивать поры фильтра, удерживаться в них и редко замедляют фильтрование, поэтому применяют фильтр с розовой лентой. Для фильтрования студенистых осадков рекомендуют фильтры с черной лентой.

Размеры воронки и фильтра определяются количеством осадка. Он не должен занимать более половины фильтра. Фильтр должен быть ниже края воронки на 3-5 мм. Скорость фильтрования зависит от качества закладки фильтра. Последний должен плотно прилегать к краям воронки и не касаться стекла по всей его нижней части. В случае полного прилегания к стенкам воронки до самого конуса фильтрующая способность будет наименьшей. По этой же причине фильтр не складывают ровно вчетверо, а чуть смещают его края друг относительно друга.

Скорость фильтрования особенно важна при обработке студенистых осадков. *Раствор и осадок переносят на фильтр только по палочке.* Уровень раствора на фильтре должен быть ниже его краев на 5 мм. К концу промывания порции жидкости уменьшают. При промывании дают стечь жидкости с фильтра до конца, а затем наливают новую порцию небольшого объема.

2.6.2. Промывные жидкости

Для выбора промывной жидкости учитывают свойства осадков: растворимость, склонность к пептизации и др. Промывная жидкость часто содержит добавки, уменьшающие эти характеристики или подавляющие кислотно-основную диссоциацию. Если растворимость осадка значительно меньше допустимой, и он не претерпевает никаких изменений при промывании, то его промывают водой. Часто для понижения растворимости используют растворы аммонийных солей, содержащих одноименный с осадком анион. Аморфные осадки, имея низкую растворимость, склонны к пептизации. Их промывают растворами аммиака, кислот, аммонийных солей. Во всех случаях используются растворы летучих электролитов (1-3%), удаляющихся при прокаливании осадка. При необходимости промывают горячей промывной жидкостью.

2.7. Высушивание, прокаливание осадков

После промывания получают осадок, содержащий неопределенное количество воды и летучих компонентов промывной жидкости. Высушивание или прокаливание до постоянной массы проводят с целью получения вещества известного стехиометрического состава. Знание стехиометрии необходимо для расчета количества определяемого вещества по массе взвешиваемого осадка (гравиметрической формы). Для перевода осадка в гравиметрическую форму применяют три способа: высушивание без нагревания, высушивание при невысокой температуре, прокаливание.

К высушиванию прибегают тогда, когда при прокаливании получаются вещества неизвестного стехиометрического состава. В большинстве случаев для получения гравиметрической формы осадки прокаливают при определенной температуре в муфельной печи.

Температура, необходимая для получения желаемого продукта, зависит от природы осадка. Если химический состав осаждаемой формы при переходе его в гравиметрическую не изменяется, то прокаливают при сравнительно невысокой температуре, при которой озоляется фильтр, удаляется вода и летучие компоненты промывной жидкости. Например, осажденный BaSO_4 можно прокалить при 900°C . При очень высокой температуре он может частично диссоциировать на оксид бария и летучий SO_3 . Если превращение осадка в гравиметрическую форму сопровождается изменением химического состава, то требуется высокая температура. Например, для превращения гидроксидов железа, алюминия или кремниевой кислоты в оксиды необходима температура $1000-1100^\circ\text{C}$. При прокаливании осадка MgNH_4PO_4 вода и аммиак удаляются при 100°C , а превращение его в гравиметрическую форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ протекает при 900°C .

Необходимый интервал температур и соответствующий ему состав осадка определяют с помощью термовесов. Этот прибор фиксирует изменение массы вещества при медленном повышении температуры до 1000⁰С. Кривая этой зависимости называется термогравиграммой. Она может иметь сложный вид. Например, оксалат кальция в зависимости от температуры претерпевает ряд изменений. При 135° С удаляется адсорбированная вода, а моногидрат разлагается до оксида по схеме:



При температурах, лежащих между указанными интервалами, состав осадка смешанный и расчет количества вещества невозможен.

Следовательно, аналитик должен соблюдать строго определенный для каждого осадка интервал температур и знать соответствующий ему состав вещества.

Во время прокаливания могут протекать побочные процессы: восстановление, окисление, улетучивание части вещества вследствие его разложения. Эти процессы необходимо предвидеть и предотвратить созданием необходимых условий.

Гравиметрическая форма должна быть устойчивой во время аналитических операций и при хранении.

2.8. Взвешивание гравиметрической формы

1. Высушивают осадок на фильтре в воронке на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 80-100⁰С до слегка влажного состояния. Пересушивание недопустимо по причине возможных потерь осадка вследствие разрыва фильтра при закладке его в тигель. Кроме того, пересушенный фильтр воспламеняется при озолении, что недопустимо. В случае пересушивания фильтр и осадок смачивают 2-3 каплями воды.

2. Прокаливают пустой фарфоровый тигель в муфельной печи при температуре, необходимой для прокаливания осадка, до постоянной массы. Тигель не должен содержать трещин и дефектов краев. Его нельзя мыть перед прокаливанием во избежание его разрушения. Прокаленный в течение 30-40 минут тигель переносят в эксикаторе в весовую комнату, охлаждают до температуры окружающего воздуха и взвешивают на аналитических весах. Эти операции повторяют до тех пор, пока масса пустого тигля не будет отличаться от предыдущей более чем на 0,1 - 0,2 мг. Последнюю массу считают постоянной.

3. Переносят фильтр с осадком в тигель и постепенно обугливают фильтр и озолотят на горелке или в муфельной печи (300°С).

4. Прокаливают осадок при необходимой температуре до постоянной массы. Время первого прокаливания - 30-40 минут, последующих - 20 минут.

Время охлаждения зависит от температуры окружающего воздуха. Оно должно быть постоянным и строго одинаковым при повторных операциях.

5. При взвешивании сначала нагружают гирьки, а затем вынимают из эксикатора и ставят на чашку весов тигель. Порядок разгрузки обратный. Масса осадка считается постоянной, если она отличается от предыдущей не более, чем на 0,1 - 0,2 мг.

2.9. Расчет количества определяемого вещества

В гравиметрическом анализе рассчитывают:

- 1) величину навески для анализа;
- 2) количество осадителя;
- 3) количество кислоты для создания требуемого рН среды;
- 4) объем и концентрацию промывной жидкости;
- 5) количество возможных потерь при промывании;
- 6) количество определяемого вещества и массовую долю.

Первые пять относят к предварительным ориентировочным расчетам последний - должен быть выполнен с допустимой точностью.

Зная состав гравиметрической формы осадка и его точную массу, проводят расчет количества определяемого вещества с учетом стехиометрических коэффициентов, связывающих гравиметрическую и определяемую формы.

Состав определяемого вещества иногда совпадает с составом гравиметрической формы. Например, кремниевую кислоту в силикатах определяют и взвешивают в форме SiO_2 . В этих случаях процентное содержание определяемого вещества в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m_a} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где $m(\text{SiO}_2)$ – масса гравиметрической формы, г;

m_a – масса абсолютно-сухой навески анализируемого образца, г.

Чаще всего определяемый компонент является составной частью взвешиваемой массы (например, барий – в BaSO_4 , магний – в MgP_2O_7). В этих случаях нужен пересчет массы гравиметрической формы на определяемую.

При единичных стехиометрических коэффициентах, как в случае бария, масса определяемого элемента ($m_{\text{опр}}$) так относится к массе гравиметрической форме ($m_{\text{гр}}$), как относятся их молярные массы:

$$\frac{m_{\text{опр}}}{m_{\text{гр}}} = \frac{M_{\text{опр}}}{M_{\text{гр}}} , \quad (2)$$

$$m(\text{Ba}) = m_{\text{гр}}(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{M(\text{Ba})}{M(\text{BaSO}_4)} \quad (3)$$

В примере с магнием учитывают стехиометрию:

$$m(\text{Mg}) = m_{\text{гр}}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \quad (4)$$

При определении массы Fe_3O_4 по массе Fe_2O_3 рассчитывают таким образом:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = m_{\text{гр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (5)$$

Второй член в уравнениях (3-5) называется фактором пересчета или гравиметрическим фактором (F). Его физический смысл: он показывает, какому количеству определяемого вещества соответствует 1 г гравиметрической формы. Общая формула для расчета массы определяемого вещества по гравиметрической массе:

$$m_{\text{опр}} = m_{\text{гр}} \cdot F \quad (6)$$

Общая формула для расчета процентного содержания определяемого компонента в анализируемом образце:

$$\omega\% = \frac{m_{\text{опр}}}{m_{\text{а}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{гр}} \cdot F}{m_{\text{а}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Чем меньше величина F, тем точнее анализ. На практике редко используют осадки с небольшой молярной массой.

При одной и той же потере осадка MgO и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ потеря магния при его определении будет больше в первом случае, т.к.:

$$F_1 = \frac{M(\text{Mg})}{M(\text{MgO})} \quad \text{больше чем,} \quad F_2 = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \quad (8)$$

Величина F должна содержать четыре значащие цифры, например:

$$F_1 = \frac{X \cdot M_{\text{опр}}}{Y \cdot M_{\text{гр}}} = 0,07745 \quad \text{или} \quad F_2 = \frac{X \cdot M_{\text{опр}}}{Y \cdot M_{\text{гр}}} = 1,785$$

2.10. Метрологическая оценка результатов анализа

Для оценки воспроизводимости и точности результатов проводят ряд анализов одного и того же образца. С помощью Q- критерия исключают результаты, наиболее отличающиеся от остальных результатов анализа. Далее рассчитывают среднее арифметическое (\bar{X}) ряда определений, стандартное отклонение (S), величину доверительного интервала (P = 0,95) и доверительные границы среднего, в которых с заданной вероятностью должно находиться действительное значение.

Для оценки правильности результата анализа сравнивают значение (\bar{X}) с известным значением (x), находят абсолютную и относительную ошибки, решают вопрос о природе погрешности, сравнивая ($\bar{X} - x$) с величиной случайной ошибки.

В связи с длительностью и трудоемкостью гравиметрического анализа и невозможностью его повторения математическую обработку результатов проводят по данным, полученным группой студентов, если анализируется одно и то же вещество. Этот прием называется рандомизацией.

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

3.1. Анализ силиката

Цель работы – овладеть техникой гравиметрического определения компонента, входящего в состав сложного объекта.

Сущность работы. **Силикаты** – сложные природные или искусственные объекты, основу которых составляют кислородсодержащие соединения кремния. В состав силикатов входят различные элементы периодической системы в виде сложных солей. Число определяемых компонентов зависит от цели анализа. Анализ трудоемок, так как связан с операциями сплавления и разделения компонентов. В настоящем указании описано определение SiO_2 и адсорбированной воды (или гигроскопической влаги).

Выданный образец силиката тщательно растирают в агатовой ступке агатовым пестиком до дисперсности пудры. Для анализа берут одну за другой две различные по массе навески, и определение влажности проводят параллельно с определением SiO_2 .

3.1.1. Определение гигроскопической воды

Приборы: весы технические и аналитические, термостат.

Посуда: бюкс с притертой крышкой, часовое стекло, лопаточка, кисточка, эксикатор.

Методика выполнения работы: Для определения влажности берут навеску растертого силиката, близкую по массе к одному грамму. Чистый пустой бюкс предварительно взвешивают на технических весах. Открывают крышку, кладут ее “боком” на бюкс и ставят его на 1 час в сушильный шкаф при температуре 105-110 °С.

Высушенный бюкс закрывают крышкой, ставят в эксикатор и переносят в весовую комнату. После охлаждения до комнатной температуры бюкс взвешивают на аналитических весах. Сначала нагружают гири, затем вынимают бюкс из эксикатора, открывают и снова закрывают его крышкой для выравнивания давления, и взвешивают бюкс. Для доведения массы бюкса до постоянной достаточно одного часа высушивания.

После взвешивания в бюкс тотчас переносят навеску с помощью кисточки (пера) и взвешивают бюкс с навеской с точностью до 0,1- 0,2 мг.

По разности масс бюкса с силикатом и пустого находят величину навески для определения влажности. Переносят бюкс в эксикаторе в лабораторию, ставят бюкс в сушильный шкаф и высушивают в течении часа при температуре

105 -110 °С. Крышка расположена также, как и в случае высушивания пустого бюкса.

Затем бюкс вынимают, закрывают крышкой и в эксикаторе переносят в весовую комнату. После охлаждения бюкс опять взвешивают. Операции повторяют до получения постоянной массы силиката, причем масса при последнем взвешивании может отличаться от предыдущей на 0,1- 0,2 мг.

Масса высушенного образца находится по разности между постоянными массами бюкса с силикатом и пустого бюкса. Процентное содержание адсорбированной воды рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{в.с}} - m_{\text{а}}}{m_{\text{в.с}}} \cdot 100\% , \quad (9)$$

где $m_{\text{в.с}}$ - масса навески воздушно-сухого силиката, г;

$m_{\text{а}}$ - масса навески абсолютно-сухого силиката, г.

Оттого, с какой погрешностью определена влажность, зависит точность определения оксида кремния в силикате.

3.1.2. Определение SiO_2 в силикате

Большинство силикатов не растворяется в кислотах, поэтому их сначала сплавляют, а затем разлагают слав водой и кислотой (выщелачивают). Чаще всего для этого используют разбавленную хлористоводородную кислоту. После такого разложения сплава образуется кремниевая кислота, которая из пересыщенного раствора не выделяется в мономерном состоянии, а претерпевает процесс конденсационной полимеризации. Полимерные частицы кремниевой кислоты в кислой среде агрегируют.

Чем выше степень обезвоживания, тем выше степень полимеризации, тем полнее выделяется кремниевая кислота из раствора. Степень полимеризации увеличивается в присутствии желатина. Одновременно происходит отделение ее от остальных компонентов силиката. В фильтрате может оказаться небольшое количество кремниевой кислоты в мономерной форме, которую определяют фотометрическим методом.

Точность определения должна быть 0,1- 0,2 %.

Приборы: муфельная печь, весы аналитические и технические.

Реактивы:

Карбонат натрия безводный (плавень)

Хлористоводородная кислота ($\rho = 1,12$)

Желатин, 1 % - ный раствор

Тиоцианат аммония, 10 % - ный раствор

Посуда общая:

Ступка фарфоровая с пестиком (большая).
 Фарфоровая чашка (большая).
 Колба емкостью 1-2 л.
 Бани водяные на 10-12 проб.
 Щипцы с платиновыми наконечниками.
 Подставки с гнездами для чашек.
 Цилиндры на 10 мл – 4 шт.
 Мензурки (цилиндры) на 50 или 100 мл – 2 шт.
 Пробирки – 2-3 шт.
 Эксикатор (большой).

Посуда индивидуальная:

Ступка агатовая с пестиком.
 Платиновый тигель.
 Часовое стекло (маленькое).
 Лопаточка, перо, кисточка.
 Стеклянная лопаточка.
 Часовое стекло (по диаметру чашки).
 Чашка фарфоровая.
 Палочка литая с оплавленными концами (короткая).
 Стаканчики на 50-100мл - 2 штуки.
 Пипетка – капельница.
 Промывалка с капиллярным носиком.
 Мерная колба на 250 мл.
 Воронка.
 Фильтр с розовой лентой.
 Тигель фарфоровый.
 Маленький эксикатор.

Методика определения силиката:

Сплавление. Силикат сплавляют с пятикратным количеством безводного карбоната натрия, который предварительно хорошо растирают в фарфоровой ступке. Для сплавления взвешивают 3 грамма соды на технических весах (в пробирке, стаканчике, на кальке). Взвешивают часовое стекло сначала на технических, а затем на аналитических весах. На часовом стекле берут навеску силиката, близкую по массе к 0,5 г, с точностью до 0,1-0,2 мг. Покрывают дно платинового тигля примерно 1/4 - 1/3 частью соды и переносят в него количественно навеску силиката, оmyвая часовое стекло содой. Высыпают почти всю соду в тигель, оставляя совсем незначительную часть ее (0,03 г).

Перемешивают силикат с плавнем в тигле стеклянной лопаточкой и оmyвают последнюю остатком карбоната натрия, высыпая его ровным слоем на поверхность смеси силиката с содой в тигле. Тигли берут щипцами с платиновыми наконечниками и ставят в муфельную печь с температурой 500-600°C, а затем увеличивают температуру до 1000-1200°C. Нельзя допускать бурного вскипания соды и разбрызгивания силиката на стенки тигля, на которых он может остаться не разложенным. Сплавление длится 30-40 минут при 1000-1200°C. Конец сплавления определяют по прекращению выделения CO₂ и жидкому состоянию плава. После этого тигель вынимают, слегка наклоняя его в разные стороны, распределяя плав по стенкам, затем 3 раза погружает тигель в вертикальном положении примерно на 2/3 части его в холодную дистиллированную воду, налитую в большую чашку.

При таком способе охлаждения в застывшем плаве появляется микротрещины и он легче извлекается из тигля. Ставят тигель в индивидуальную фарфоровую чашку, наливают в него 2-3 мл горячей воды,

дают плаву остыть, чтобы можно было взять руками тигель в том месте, где расположен застывший плав.

Платина - очень мягкий металл, легко деформируется, портится, поэтому требует осторожного обращения.

Выщелачивание. Задача аналитика - количественно извлечь плав из тигля и перенести его в чашку. Сначала извлекают растворимую часть плава горячей водой, наливая ее несколько раз порциями по 2-3 мл и способствуя механическому извлечению плава оплавленной короткой палочкой. Раствор из тигля переносят в чашку по палочке, прикасаясь к ней краем тигля. Кусочки плава переносят в чашку палочкой, его остатки в тигле растворяют в кислоте, прибавляя ее по каплям, и очень осторожно выливают раствор силиката по палочке в чашку, последнюю прикрывают вогнутой стороной часового стекла, чтобы не было значительных потерь раствора вследствие выделения углекислого газа. Тигель омывают кислотой со всех сторон до тех пор, пока раствор ее не перестанет окрашиваться в желтый цвет. Если основную массу плава не удастся извлечь механически, то тигель кладут на бок в чашку, наливая в нее столько кислоты (по стенке чашки под стеклом), чтобы тигель был погружен хотя бы наполовину, и оставляют его до полного растворения. Если реакция прекращается, то подливают еще кислоты. После этого палочкой вынимают тигель, омывают водой сначала внешние стенки, а затем, держа его пальцами, обмывают внутри, количественно извлекая плав. На стенках тигля не должны оставаться частички кремниевой кислоты, которые бесцветны и плохо заметны.

Плав продолжают растворять в чашке, надавливая на его частицы палочкой. Последнее необходимо делать потому, что кремниевая кислота обволакивает частицы плава, препятствуя проникновению внутрь растворителя. После полного прекращения выделения CO_2 растворение считают законченным. Общий объем раствора должен составлять не менее $2/3$ объема чашки. Раствор, содержащий золь кремниевой кислоты, должен иметь желто-зеленый цвет и не должен содержать песка на дне, свидетельствующего о плохом сплавлении.

Упаривание. Эта операция проводится на водяной бане с целью дегидратации и полимеризации кремниевой кислоты. Необходимо строго следить за наличием воды в бане. По ускоренному способу упаривают до влажного состояния солей, снимая осадок со стенок чашки на дно в процессе упаривания. Содержимое охлаждают, приливают 10 мл HCl ($\rho = 1,12$), омывая ею стенки чашки и помогая растворению оплавленным концом палочки.

Через 2-3 минуты приливают 5-6 мл раствора желатина, перемешивают и оставляют на 5-7 минут. За это время в воронку закладывают по всем правилам фильтр с розовой лентой, прогревают его горячей водой, наливая ее до краев фильтра. Пока вода стекает в колбу, в чашку наливают 40-50 мл горячей, приготовленной заранее, воды и перемешивают. Воду из мерной колбы выливают и приступают к фильтрованию.

Фильтрация и промывание. Во избежание пептизации кремниевой кислоты к фильтрованию приступают сразу после прибавления воды к силикату.

Носик чашки с внешней стороны слегка смазывают вазелином и по палочке быстро декантируют раствор, пока не остыл фильтр. Фильтрат собирают в мерную колбу на 250 мл. Раствор в чашке периодически подогревают на водяной бане. После сливания маточного раствора осадок промывают 2-3 раза в чашке небольшими порциями горячей промывной жидкости (1%-ный раствор HCl). Затем с помощью промывной жидкости осадок кремниевой кислоты количественно переносят на фильтр. В конце перенесения осадка палочку и чашку вытирают кусочком беззольного фильтра и кладут его в воронку, ополаскивают чашку еще раз и продолжают промывание осадка на фильтре, направляя тонкую струю жидкости по спирали - сверху вниз. С целью более быстрого промывания горячую промывную жидкость наливают маленькими порциями после того, как стечет предыдущая. О чистоте осадка судят по отсутствию ионов железа в последних порциях промывной жидкости, стекающей с осадка. Качественную реакцию выполняют не ранее, чем профильтруют около 200 мл раствора. В пробирку набирают 3-5 кап. фильтрата, стекающего с воронки, добавляют 2-3 мл 10%-ного раствора KCN. Если розовая окраска отсутствует, то считают, что кремниевая кислота отмыта и от других примесей, если в силикате железа мало (1-3%), то отсутствие розовой окраски в пробе фильтрата еще не свидетельствует о чистоте осадка. В этом случае о чистоте осадка судят по равенству сухих остатков, полученные на предметном стекле после упаривания фильтрата и капли промывной жидкости, помещенные рядом. Кремниевая кислота должна быть бесцветной. Фильтрат, не доводя до метки, хранят для дальнейшего анализа.

Воронку ставят в сушильный шкаф (80-100°C) и подсушивают осадок до слегка влажного состояния. Затем осторожно берут фильтр за тройной слой, вынимают его из воронки, складывают и помещают в предварительно доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, обугливают, затем озоляют фильтр при 300-400°C. Осадок прокалывают при 1000-1200°C до постоянной массы, продолжительность первого прокалывания 30-40 минут. При повторных прокалываниях время уменьшают до 20 минут. Прокаленный чистый оксид кремния должен быть снежно-белым и легким.

Взвешивают быстро, не допуская поглощения влаги. Находят массу ($m_{гр}$) прокаленного оксида кремния SiO_2 . Содержание оксида в силикате рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m_{гр}(SiO_2)}{m_a} \cdot 100\% \quad (10)$$

где m_a – масса абсолютно сухой навески силиката, которую находят по формуле

$$m_a = m_b - m_b \cdot \frac{\omega(\text{H}_2\text{O})}{100} = m_b - m(\text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

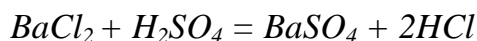
где m_b - масса воздушно-сухой навески силиката, взятого для сплавления, г;
 $\omega(\text{H}_2\text{O})$ - содержание адсорбированной воды в силикате, %.

Полученный результат сравнивают с результатом, принятым за действительный, и находят ошибку определения ΔX в силикате.

3.2. Определение бария в хлориде бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Цель работы: овладеть методикой и техникой гравиметрического анализа веществ, дающих кристаллические осадки.

Осаждение бария проводят из раствора его хлорида раствором серной кислоты:



Из уравнения реакции следует, что вещества реагируют в мольном отношении 1:1. Осаждаемая форма BaSO_4 после прокаливания при допустимой температуре превращается в гравиметрическую, не меняя химического состава. Масса гравиметрической формы может лежать в пределах 0,25 - 0,50 г.

По уравнению реакции проводят расчеты: а) массы навески анализируемого вещества; б) количества осадителя.

Расчет навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Находят, сколько моль BaSO_4 содержится в массе 0,5 г этого вещества:

$$n = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{0,5}{233,4} = 0,002 \text{ моль}$$

где n - количество вещества BaSO_4 , моль;

$m(\text{BaSO}_4)$ - масса гравиметрической формы, г;

$M(\text{BaSO}_4)$ - молярная масса, г/моль.

Так как 1 моль хлорида бария дает 1 моль BaSO_4 , то для осаждения последнего в количестве 0,002 моль требуется столько же моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Массу хлорида бария для анализа рассчитывают по формуле:

$$m = n \cdot M$$

Если объект загрязнен примесями и содержание чистого вещества в нем составляет примерно $\omega\%$, то массу навески для анализа находят по формуле:

$$m_{\text{ан}} = \frac{m \cdot 100}{\omega}$$

Такие же расчеты проводят, ориентируясь на минимально допустимую массу BaSO_4 - 0,25 г. Навеску для анализа берут в пределах 0,25 - 0,50 мг с точностью

до 0,1 мг. Чем больше примесей в веществе, тем больше должна быть навеска. Навеску, соответствующую содержанию 0,001-0,002 моль $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворяют примерно в 200 мл воды и получают раствор с концентрацией 0,005 - 0,010 моль/л.

Расчет количества осадителя

Согласно уравнению реакции для осаждения потребуется 0,002 моль серной кислоты. Количество вещества, содержащееся в растворе, связано с концентрацией этого вещества и его объемом (V) следующей калибровочной зависимостью:

$$n = C \cdot V, \text{ моль}$$

Если задано количество вещества, необходимое для реакции, и известна исходная молярная концентрация раствора этого вещества; то находят объем раствора. Объем 1 М раствора серной кислоты, необходимый для эквимолекулярного взаимодействия с хлоридом бария, равен

$$0,002 \text{ моль} = 1 \text{ моль/л} \cdot V; V = 0,002 \text{ л (или 2 мл)}$$

Для понижения растворимости осадка и более полного осаждения бария берут 0,003 моль или 3 мл 1 М раствора серной кислоты. Это количество серной кислоты вносят в стакан, содержащий около 50 мл воды, и получают 0,05 М раствор осадителя.

Расчет количества хлористоводородной кислоты.

С целью повышения растворимости и получения более крупнокристаллического осадка BaSO_4 осаждение проводят из кислого раствора. В литре 0,1 М раствора HCl ($\text{pH} = 1$) растворяется 0,01 г. BaSO_4 или $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль, что почти в 4 раза превышает равновесную растворимость в чистой воде. На практике сульфат бария осаждают из растворов 0,05 молярных по хлористоводородной кислоте ($\text{pH} = 1,3$). Следовательно, для 200 мл раствора необходимо: $n(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,01 \text{ моль}$ кислоты. С другой стороны:

$$n(\text{HCl}) = C_{\text{исх}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{исх}}(\text{HCl})$ и $V_{\text{исх}}$ – соответственно концентрация и объем исходной кислоты, которую приливают к раствору хлорида бария.

Если в лаборатории имеется 2 М раствор HCl , то

$$V_{\text{исх}}(\text{HCl}) = \frac{0,01 \cdot 10^3 \text{ ммоль}}{2 \text{ ммоль/мл}} = 5 \text{ мл.}$$

Таким образом, объем кислоты, необходимый для создания требуемой кислотности раствора, рассчитывают по уравнению материального баланса:

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_3 \cdot V_3$$

где C_3 – требуемая концентрация раствора кислоты, моль/л;

V_3 – объем анализируемого раствора, в котором необходимо создать требуемую концентрацию HCl .

Это уравнение используется всегда при приготовлении разбавленных растворов любых веществ из более концентрированных. В конце осаждения количество кислоты увеличивается примерно в 2 раза за счет протекания реакции.

Методика проведения анализа.

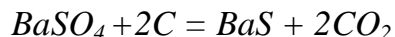
Навеску соли бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой около 0,5 г берут на часовом стекле с точностью до 0,1 мг и количественно переносят ее в стакан емкостью 250-300 мл, оmyвая стекло горячей водой. Хлорид бария растворяют примерно в 200 мл горячей воды и добавляют 5 мл 2 М раствора HCl . В другой стакан наливают около 50 мл горячей воды и добавляют 3 мл H_2SO_4 . Опускают в раствор с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ палочку и при непрерывном перемешивании прибавляют медленно пипеткой раствор серной кислоты. Процесс приливания должен длиться не менее 45 минут, то есть осадитель прибавляют со скоростью 1 капля за 2 - 4 секунды. Не вынимая палочки, накрывают стакан бумагой и оставляют его в столе для “старения” осадка.

Приступают к фильтрованию не ранее, чем через 3 часа и только в том случае, если маточный раствор над осадком совершенно прозрачен. Осторожно снимают бумажную крышку и слегка смазывают жиром носик стакана с внешней стороны. В воронку по вышеописанным правилам закладывают беззольный фильтр с синей лентой фильтр и проверяют скорость фильтрования, наливая в воронку дистиллированную воду. Воронку вставляют в коническую колбу емкостью 250-300 мл, подносят стакан, вынимают осторожно палочку, помещают ее под небольшим углом над центром воронки и сливают маточный раствор по палочке на фильтр.

По окончании сливания маточного раствора проверяют полноту осаждения бария, для чего к нему приливают несколько капель разбавленного раствора серной кислоты. В случае помутнения добавляют еще некоторое количество ее и оставляют раствор для “старения”. Основной и дополнительный осадки объединяют после старения последнего. Если маточный раствор не мутнеет, то его выливают и приступают к промыванию осадка холодной водой в стакане (3-4 раза). В стакан наливают небольшую порцию воды (10-20 мл), перемешивают, дают осесть осадку и через 2-3 минуты сливают жидкость на фильтр, а к осадку приливают новую порцию воды; ее наливают на фильтр после того, как полностью стечет предыдущая порция. О чистоте осадка судят по отсутствию Cl^- - иона в воде, стекающей с осадка.

Реакцию проводят в пробирке, куда отбирают 1-2 капли фильтрата, вытекающего из воронки, добавляют несколько капель 2М HNO_3 (до $\text{pH} = 1$) и раствор AgNO_3 . Если жидкость в пробирке остается прозрачной или наблюдается слабая опалесценция, то промывание считают законченным. Воронку ставят в термостат и подсушивают осадок, не допуская пересушивания фильтра. Слегка влажный фильтр извлекают из воронки, складывают и помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель. Следы осадка на воронке снимают кусочком влажного беззольного фильтра (1-2 см²), который тоже кладут в тигель. Фильтр обугливают на газовой горелке или на

краю муфельной печи с открытой дверцей при 300-400 °С. Воспламенения фильтра нежелательно. Фильтр должен медленно обугливаться и озоляться при свободном доступе воздуха, иначе осадок может восстановиться по реакции:



Прокаливают осадок при 800-900°С в течение 25-30 минут, затем тигель в эксикаторе переносят в весовую комнату, охлаждают до температуры окружающего воздуха и взвешивают на аналитических весах, при этом сначала нагружают гирьки, а потом ставят на чашку весов тигель. После взвешивания его снова ставят в эксикатор, переносят в лабораторию и прокаливают 20 минут. Все операции повторяют до массы осадка, отличающейся от предыдущей на 0,1 – 0,2 мг. Ее считают постоянной.

Расчет массовой доли бария в хлориде бария проводят по формулам 6 и 7.

Находят абсолютную и относительную ошибки определения, сравнивая результат с содержанием бария, принятым за действительное.

3.3. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Цель работы: Определение содержания кристаллизационной воды в хлориде бария

Сущность работы. Содержание кристаллизационной воды определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи ее с основным веществом.

Так, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ высушивают при температуре 140-150°С; алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - около 230°С. Поэтому перед определением массовой доли (%) кристаллизационной воды в кристаллогидрате предварительно по справочнику выясняют, при какой температуре это вещество теряет кристаллизационную воду и только при этой температуре проводят высушивание (удаление воды) образца. Вещество, предназначенное для определения кристаллизационной воды, должно быть воздушно-сухим.

Оборудование и материалы:

1. Аналитические весы.
2. Сушильный шкаф.
3. Бюкс.
4. Хлорид бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
5. Эксикатор.

Методика выполнения работы.

Взятие навески. Чистый бюкс помещают в сушильный шкаф с температурой 120-125°С. Предварительно на шлифе простым карандашом

записывают свой условный номер, чтобы не спутать с другими бюксами. При этом бюкс не закрывают крышкой, а кладут ее сверху на ребро. Выдерживают бюкс в сушильном шкафу 45 - 60 мин, а затем с помощью тигельных щипцов помещают бюкс (не закрывая его) в эксикатор и относят в весовую комнату. Спустя 20 мин., когда бюкс остынет до температуры весовой комнаты, закрывают его и взвешивают. Результат записывают в лабораторный журнал. Повторяют высушивание бюкса несколько раз по 30 мин, чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание заканчивают, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002 г. Взвешивание производят на одних и тех же аналитических весах с теми же разновесами.

В высушенный бюкс помещают около 1,5 г воздушно-сухого хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), закрывают бюкс крышкой и взвешивают на аналитических весах. Массу бюкса с навеской записывают в лабораторный журнал.

Высушивание. Открывают бюкс с навеской кристаллогидрата и, поместив крышку сверху на ребро, ставят бюкс в сушильный шкаф. Выдерживают бюкс в шкафу при температуре 125°C 1,5 - 2 часа, строго следя, чтобы температура в сушильном шкафу поддерживалась в интервале $120 - 125^\circ\text{C}$. При более высокой температуре возможно частичное разложение соли, а при более низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена.

Затем переносят бюкс с крышкой в эксикатор и оставляют охлаждаться на 20 мин, около весов. Закрывают остывший бюкс крышкой и взвешивают. Высушивание повторяют несколько раз по 30 мин., т.е. доводят бюкс с веществом до постоянной массы.

Вычисления. Рассмотрим на конкретном примере порядок записи в журнале и ход вычислений.

Форма записи

1. Взвешивания до высушивания кристаллогидрата, в граммах:

Масса бюкса после 1-го высушивания _____
 после 2-го высушивания _____

Постоянная масса бюкса _____

Масса бюкса с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ _____

Масса хлорида бария _____

2. Взвешивание при высушивании кристаллогидрата, в граммах:

Масса бюкса с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 после 1-го высушивания _____

после 2-го высушивания _____

после 3-го высушивания _____

Постоянная масса бюкса с BaCl_2 _____

Вычисляют массу кристаллизационной воды в навеске, в граммах:

$$m(\text{H}_2\text{O}), \text{ г} = m(\text{бюкса с } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - m(\text{бюкса с } \text{BaCl}_2)_{(\text{постоянная})}$$

Вычисляют содержание кристаллизационной воды, в %:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}), \% = m(\text{H}_2\text{O}) / m(\text{хлорида бария}) \cdot 100\%.$$

Вычисление абсолютной и относительной погрешности.

Для определения абсолютной (D) и относительной (D, %) погрешности рассчитывают теоретическое значение процентного содержания кристаллизационной воды в хлориде бария.

На один моль хлорида бария в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 244,30$ г/моль) приходится два моль воды, т.е. 36,03 г H_2O .

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 244,30 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 36,03 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \\ \text{в } 100 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ -----} \quad \text{x г } \text{H}_2\text{O} \\ \text{x} = \frac{36,03 \cdot 100}{244,30} = 14,75\% , \end{array}$$

$$D = \omega - x ,$$

где D - абсолютная погрешность определения.

$$D, \% = \frac{|D|}{x} \cdot 100 ,$$

где D,% - относительная погрешность определения.

3.4. Определение содержания сухого вещества в растительном материале

Количество сухого вещества в лекарственном растительном материале определяет его ценность, позволяет установить влажность лекарственного материала и дать оценку годности препарата [11].

Цель работы: Определение содержания сухого вещества в лекарственном растительном препарате методом гравиметрии.

Материалы и оборудование: 1. Аналитические весы; 2. Бюкс; 3. Сушильный шкаф; 4. Эксикатор; 5. Анализируемый лекарственный растительный препарат.

Методика выполнения работы.

Предварительно высушенный до постоянной массы бюкс взвешивают на аналитических весах с точностью 0,001г. Записывают результат в лабораторный журнал. В бюкс помещают предварительно измельченный лекарственный растительный материал (до 2 – 3 мм). Масса навески должна быть примерно 2-3 г. Закрывают бюкс крышкой и взвешивают предварительно на технических весах. Затем массу бюкса с навеской с точностью до 0,001 г

определяют на аналитических весах. Вычисляют массу навески анализируемого материала.

Бюкс открывают и помещают в сушильный шкаф. Первое высушивание проводят при температуре 100 – 105 °С в течение 20-30 минут (для прекращения ферментативных процессов). Продолжают высушивание 1 -2 часа при температуре 80 - 90 С. Вынимают бюкс из сушильного шкафа. Помещают уже открытый бюкс в эксикатор и дают ему остыть в течение 20 минут в весовой комнате. Затем бюкс закрывают и взвешивают на аналитических весах.

Высушивание и взвешивание продолжают несколько раз до достижения постоянной массы навески с точностью до 0,001г. Результаты оформляют по форме записи, представленной в работе 1. Массовую долю сухого вещества в лекарственном растительном материале вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{сухого вещества}), \% = \frac{m}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 - масса вещества взятого на анализ, г; m - масса высушенного образца, г.

ВОПРОСЫ

1. Перечислить достоинства гравиметрического метода.
2. Какова точность метода?
3. Какова последовательность операций?
4. Что такое представительная средняя проба?
5. В чем заключается подготовка пробы к анализу?
6. С учетом каких факторов рассчитывают величину навески для анализа? С какой точностью она взвешивается? Способы взятия навески.
7. Назвать способы вскрытия образца.
8. Охарактеризовать методы отделения мешающих компонентов. В чем проявляется мешающее действие посторонних ионов при гравиметрическом определении по способу осаждения малорастворимого соединения.
9. Какой должна быть предельная растворимость малорастворимого соединения, чтобы его можно было использовать для количественного определения?
10. Назвать факторы, влияющие на растворимость.
11. Каков механизм образования осадков?
12. При каких условиях наблюдается рост кристаллов?
13. Охарактеризовать условия образования аморфных и кристаллических осадков. Какие условия являются одинаковыми для осаждения тех и других осадков?
14. Достоинства кристаллических осадков. Сравнить условия фильтрования разных осадков.
15. Факторы, приводящие к загрязнению осадков.
16. Как предупредить загрязнение осадков?
17. Почему важно соблюдать порядок сливания растворов?
18. В чем заключается сущность старения? Что происходит в процессе старения осадков? Что такое перекристаллизация и рекристаллизация?
19. Почему происходит растворение мелких частиц при настаивании осадка с маточным раствором?
20. В чем заключается процесс фильтрования декантацией, и почему к нему прибегают?
21. Каковы правила закладки фильтров и фильтрования?
22. Какие жидкости и почему используют для промывания?
23. В чем отличие осаждаемой формы от гравиметрической?
24. Почему необходима определенная температура прокаливания?
25. Какие побочные процессы могут протекать при промывании, прокаливании?
26. Какие химические реакции протекают при сплавлении?
27. Почему после сплавления плав разлагается кислотами?
28. Правила обращения с платиновой посудой.

29. Что такое гравиметрический фактор? Каков его физический смысл?
30. Какие расчеты можно отнести к предварительным, и с какой точностью они выполняются?
31. С какой точностью проводится расчет результатов анализа?
32. В чем заключается оценка результатов определения?

Основная литература

1. Руководство по аналитической химии / пер с нем. В.В. Кузнецова, Л.Б. Кузнецовой ; под ред. Ю.А. Крячко. – М., 1975. – С. 57- 62.
2. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. – М., 1979. – Ч.1. – С. 104-109; Ч. 2. – С. 291-348.
3. Анализ сложного объекта на примере силиката: Метод. указания / сост. Л.В. Золотарева. – Воронеж, 1979. – 63 с.
4. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк. – М., 1978. – С. 20-63; С. 398-436.
5. Лайтинен Г.А. Химический анализ / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис. – М., 1979. – С.142-208.
6. Основы аналитической химии: Учеб. для вузов. В 2 кн. / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. - М., 1999. - 452 с.

Дополнительная литература

1. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов / А.М. Дымов. – М., 1964. – 335 с.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис. – М., 1984. – С.225-277.
3. Кольтгоф И.М. Количественный анализ / И.М. Кольтгоф, В.В. Сэндэл. – М., 1948. – С.53-137.
4. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. - М., 1997. - 424 с.
5. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М., 1994. – 268 с.
6. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: Учеб. материалы / Д.Л. Котова [и др.]. – Воронеж, 1999. – 59 с.

Электронный каталог Научной библиотеки ВГУ – (<http://www.lib.vsu.ru>).

Составители: Золотарева Любовь Васильевна
Селеменев Владимир Федорович
Крысанова Татьяна Анатольевна
Елисеева Татьяна Викторовна

Редактор: Тихомирова О.А.