



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

---

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

## **ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Методические указания  
к лабораторным работам № 12, 13, 14

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.21

**Гравиметрический анализ:** Метод. указ. к лаб. раб./ Сост. Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. - Самара; Самар. гос. тех. ун-т, 2017. - 35 с.

Рассмотрены основные понятия, инструменты и приемы гравиметрического анализа, а также примеры количественных определений содержания веществ в водных растворах.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 19.03.04.

УДК 543.21

Составитель канд. хим. наук. Б.М. Стифатов,  
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.  
Рецензент канд. хим. наук Г.С. Муковнина

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,  
составление, 2017  
@ Самарский государственный  
технический университет, 2017

*Цель работы:* изучение теоретических основ и практических применений методов гравиметрического анализа

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Характеристика метода

Количественный химический анализ подразделяют на *титриметрический* и *гравиметрический*. Вследствие длительности применения (более 150 лет) и разработанности методик их называют *классическими методами* анализа.

*Гравиметрический анализ* основан на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в виде соединения известного состава или элементарном виде. Выделение проводят методами испарения, отгонки, сублимации, осаждения.

Наиболее важное значение имеет метод осаждения, при котором навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо труднорастворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента и выражают содержание этого элемента в граммах или процентах от навески.

В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы. Наряду с методом осаждения летучих составных частей вещества ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и т.д.) часто используют метод отгонки путем нагревания или прокаливания вещества; о количестве определяемой составляющей части судят по убыли массы вещества или по увеличению массы поглотителя, которым поглощают выделенную летучую составную часть.

Гравиметрический анализ наиболее точный, надежный и достоверный из химических методов анализа, его характеристики: предел обнаружения – 0,1%; правильность – 0,2 отн. %; информативность 17 бит.

Гравиметрический анализ длителен (продолжительность от нескольких часов до нескольких суток) и трудоёмок, поэтому его используют в основном как арбитражный метод. Гравиметрические методы применяют для разделения веществ, анализа эталонов для ФХМА, определения состава синтезированных веществ.

## 1.2. Инструменты гравиметрического анализа

При выполнении гравиметрического анализа методом осаждения обычно требуется следующая химическая посуда: стеклянный бюкс, для взвешивания твердых и жидких веществ; фарфоровый тигель для озоления фильтров и прокаливания осадков; тонкостенные химические стаканы объемом 100, 200 и 400 мл для осаждения, растворения веществ и т.п.; часовые стекла, стеклянные палочки с резиновыми наконечниками для перенесения жидкостей при фильтровании, для перемешивания, собирания частичек осадка со стенок стакана и т.п.; воронка для фильтрования и промывания осадков; беззольные бумажные фильтры; промывалка с бидистиллированной водой и эксикатор с осушителем для охлаждения и хранения осадков. Кроме того, необходимы электрическая плитка, сушильный шкаф и муфельная печь для термической обработки, сушки и прокаливания продуктов анализа.

Прежде чем приступить к анализу, необходимо тщательно подготовить соответствующую посуду, так как от ее чистоты в значительной степени зависят результаты анализа. Стеклянную посуду промывают водопроводной водой и загрязненные места оттирают ершами, затем моют ее раствором мыла или соды. Если при этом стекло не отмывается, то его моют хромовой смесью. ***С хромовой смесью надо обращаться очень осторожно!***

Фарфоровые тигли тщательно очищают, протирают сухой тряпочкой, а затем прокаливают, доводя их до постоянной массы.

## 1.3. Основные операции гравиметрического анализа

### 1.3.1. Отбор пробы, ее усреднение и взятие навески

Для анализа обычно используют не все вещество, а только его часть, называемую «пробой». Проба должна быть представительной, то есть отражать средний химический состав всего анализируемого объекта. Природные вещества или продукты производства, состав которых следует определить, в большинстве случаев являются неоднородными по составу. Поэтому состав пробы, взятой в какой-нибудь одной части исследуемого объекта не будет отражать его средний химический состав.

Чтобы результаты анализа точнее отражали состав всей партии материала, отбирают *среднюю пробу*.

Существуют различные способы отбора средней пробы. Но во всех случаях при отборе средней пробы придерживаются следующего правила: чем больше порций вещества взято из различных мест исследуемой партии, тем больше вероятность, что данная проба будет отражать средний состав анализируемого вещества.

Одним из способов усреднения пробы является *квартование*, заключающееся в том, что пробы, отобранные в нескольких местах анализируемого объекта, измельчают, смешивают и, полученную смесь, высыпают на лист бумаги равномерным слоем в виде квадрата или круга. Затем шпателем делят этот слой на четыре сектора. Два противоположных сектора убирают, а с остальными повторяют вышеописанную операцию. Уменьшение пробы *квартованием* продолжают до тех пор, пока она не будет составлять, такого количества анализируемого вещества, которого не только было бы достаточно для выполнения анализа, но и хватило бы на случай повторного и арбитражного, т.е. спорного анализа, выполняемого в особом порядке, установленном законом.

Приготовленную пробу измельчают до необходимого размера частиц, который требуется при последующей химической обработке вещества, и помещают в подходящий сосуд для хранения.

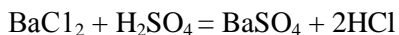
После отбора средней пробы приступают к расчету оптимальной величины навески. *Навеской* называется часть средней пробы, точно взвешенная на аналитических весах.

Величину навески рассчитывают в зависимости от оптимального количества получаемого осадка. Слишком большие, так и слишком малые навески невыгодны. Действительно, в первом случае получится слишком много осадка, который будет невозможно хорошо промыть. При слишком малой навеске неизбежны ошибки взвешивания и других операций анализа составят слишком высокий процент определяемой величины и точность анализа окажется пониженной.

Опытом установлено, что оптимальное количество осадка (гравиметрической формы) в случае кристаллических осадков ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) составляет около 0,5 г, а в случае объемистых аморфных осадков ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) - около 0,1 - 0,3 г.

Рассчитаем, например, какую необходимо взять навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , чтобы получить 0,5 г  $\text{BaSO}_4$ .

Из уравнения реакции



следует, что

1 моль BaSO <sub>4</sub> соответствует	1 моль BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
233,42 г/моль соответствуют	244,31 г/моль
0,5 г соответствуют	x г

следовательно,

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,42} = 0,52 \text{ г.}$$

Расчет навески исследуемого вещества относится к ориентировочным вычислениям, т.к. в этом случае не требуется большой точности. Так в нашем примере для анализа можно взять точно взвешенное количество вещества в пределах от 0,5 до 0,7 г.

### *1.3.2. Вскрытие пробы*

Взяв навеску, приступают к ее растворению (или разложению). В качестве растворителей обычно применяют воду, кислоты (или их смеси), щелочи или окислители.

Если имеют дело с веществами, растворимыми в воде, то растворяют их в воде, слегка подкисляя раствор в тех случаях, когда можно ожидать далеко идущего гидролиза. Если вещество в воде не растворимо, то прибегают к помощи других растворителей или даже к сплавлению. Конечно, выбор растворителя должен быть сделан заранее путем качественных проб, причем необходимо руководствоваться как растворимостью образующихся соединений, так и характером происходящей при действии данного реактива реакции. Так, например, желая растворить свинцовый сплав, очевидно, следует выбрать азотную кислоту, а не серную или соляную, т.к. PbSO<sub>4</sub> и PbCl<sub>2</sub> трудно растворимы в воде.

Для растворения CaCO<sub>3</sub> удобнее всего соляная кислота, но не серная, т.к. CaSO<sub>4</sub> трудно растворим в воде. Ясно также, что не имеет смысла употреблять HNO<sub>3</sub> или царскую водку, т.к. никакого окислительно-восстановительного процесса здесь произойти не может.

При растворении вещества в кислотах могут выделяться газы - CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и др., увлекающие за собой капельки раствора, что приводит к потере вещества. Поэтому операцию растворения нужно проводить весьма осторожно, накрывая стакан, в котором происходит растворение, часовым стеклом. Попавшие на стекло брызги жидкости по окончании растворения смывают в стакан струей воды из промывалки.

Если растворение ведут в колбе, то в ее горло для задержания брызг вставляют воронку.

Как известно, не всегда удается подобрать подходящий растворитель. Иногда для разложения вещества и перевода определяемой составной части в раствор приходится прибегать к сплавлению (или спеканию) вещества с теми или иными плавнями. После сплавления получают новые соединения, которые, в отличие от исходного вещества, растворимы в воде или кислотах.

В зависимости от химического характера анализируемого вещества применяют различные плавни. Так для того, чтобы перевести в раствор нерастворимую в кислотах модификацию  $Al_2O_3$  можно, учитывая аморфный характер этого оксида, употреблять и щелочные (NaOH), и кислотные ( $KHSO_4$ ) плавни.

Чтобы перевести в раствор силикаты, представляющие собой обычно соли различных поликремневых кислот общей формулы  $mSiO_2 \cdot nH_2O$ , их сплавляют со смесью  $Na_2CO_3$  или  $K_2CO_3$ . Употребление смеси, а не какого-либо одного из этих соединений, выгодно в том отношении, что смеси плавятся при более низких температурах, чем соответствующие чистые вещества.

При сплавлении происходит как бы замещение кислотного оксида  $SiO_2$  силиката на  $CO_2$ .

При плавлении проводят в тиглях, сделанных из различного материала. Наиболее устойчивы платиновые тигли, получившие широкое распространение особенно при сплавлении силикатов. При сплавлении со щелочными плавнями употребляют серебряные, а с окислительными плавнями - никелевые или железные тигли.

Для сплавления навеску вещества тщательно смешивают приблизительно с пятикратным количеством соответствующего плавня, помещают в тигель и нагревают, постепенно повышая температуру, доводя содержимое тигля до плавления. Закончив плавление, дают расплавленной массе остыть, после чего выщелачивают содержимое тигля водой или растворяют в разбавленной кислоте. Полученный раствор анализируют как обычно.

### *1.3.3. Осаждение*

Одной из важнейших операций гравиметрического анализа является осаждение. В количественном анализе при осаждении необходимо полностью перевести определяемую составную часть анализируемого вещества в химическое соединение, практически не растворимое в во-

де. При этом осадок должен быть чистым и такой формы, которая позволяет хорошо отфильтровать и промыть его.

Однако практически полное осаждение и образование осадка необходимой формы можно достичь лишь при соблюдении определенных условий. Прежде всего, для каждого анализа подбирают определенный осадитель, исходя из того, что вещество, образующееся в результате реакции осаждения, должно быть практически нерастворимым. Но так как абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует, то теоретически ни одно осаждение не бывает совершенно полным. Часть осаждаемых ионов, соответствующая величине произведения растворимости осадка, всегда остается в растворе.

В гравиметрическом анализе практически полным осаждение считается в тех случаях, когда остающееся в растворе количество осаждаемого соединения находится за пределами точности взвешивания, т.е. не превышает 0,0002 г. Для того, чтобы осаждение того или иного иона могло быть практически полным, нужно, очевидно, взять достаточное количество осадителя. Сколько его потребуется, можно приблизительно вычислить по уравнению реакции, исходя из величины навески анализируемого вещества. Пример расчета количества осадителя приводится ниже, в работе № 12.

Однако осаждение некоторых веществ при употреблении эквивалентного количества осадителя весьма неполно. Теория и опыт показывают, что, применяя избыток осадителя, можно достичь гораздо более полного осаждения таких веществ.

На основании расчетов и опытных наблюдений найдено, что для практически полного осаждения ионов из раствора надо добавлять полуторный избыток осадителя по сравнению с эквивалентным его количеством. Применяя указанный способ уменьшения потерь, вызываемых растворимостью осадка при осаждении, следует иметь в виду, что слишком большой избыток осадителя не только полезен, но, наоборот, вреден, т.к. вызывает не понижение, а повышение растворимости осадка за счет образования комплексных соединений или кислых солей, амфотерности осаждаемого соединения, солевого эффекта и т.д.

При выборе осадителя также учитываются его определенные свойства. Например, предусматривается, чтобы избыток осадителя, а также образующиеся побочные вещества при осаждении удалялись в процессе промывания осадка. Поскольку промывание может быть недостаточным, то необходимо, чтобы осадитель был веществом летучим. В этом случае остатки его, не удаленные в процессе промывания, улетучиваются при прокаливании осадка. В связи с этим осаждение железа в



виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  лучше производить раствором гидрата оксида аммония, а не раствором  $\text{NaOH}$ ; сульфат бария осаждают раствором серной кислоты, а не раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т.п.

При получении осадка химик-аналитик предпринимает определенные меры, предупреждающие соосаждение. Соосаждение представляет собой загрязнение осадка такими веществами, которые в условиях осаждения должны были бы остаться в растворе. Например, если осаждают сульфат бария раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , то осадок  $\text{BaSO}_4$  будет содержать некоторое количество осадителя, несмотря на то, что сульфат калия - соль, хорошо растворимая в воде. Таким образом, важно выбрать такой осадитель, который, осаждая определяемый ион, не осаждал бы при этом других ионов, присутствующих в растворе.

При осаждении необходимо не только полностью перевести в осадок определяемый ион, но и получить такой осадок, который легко фильтруется и промывается. Этим требованиям лучше всего отвечают осадки крупных кристаллов размерами около 0,1 мм и более. Такие осадки быстро оседают на дно сосуда, при фильтровании не проходят через фильтр и не забивают собою поры. Аморфные осадки, особенно студенистые (например,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), быстро забивают поры фильтра и, вследствие этого, плохо фильтруются и промываются. Кроме того, крупнокристаллические осадки в меньшей степени, чем аморфные, загрязняются посторонними, веществами, присутствующими в растворе.

Важнейшим условием достижения полноты осаждения, чистоты осадка и требуемой формы его является отсутствие пересыщения раствора по отношению к осаждаемому веществу. Чтобы не допустить такого пересыщения и, следовательно, получить чистый кристаллический осадок, необходимо соблюдать следующие правила:

- а) осаждение кристаллических осадков из сильно разбавленных растворов следует проводить разбавленным раствором осадителя;
- б) осаждение проводить из горячих растворов, т.к. растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается;
- в) осадитель прибавляют по каплям, медленно (особенно вначале осаждения), при постоянном перемешивании раствора;
- г) в начале осаждения следует повысить растворимость осадка подкислением раствора, а затем, когда осадок образуется, растворяющее действие кислоты устранить.

Для образования более крупных кристаллов и для очистки их от примесей, кристаллические осадки следует некоторое время выдерживать в маточном растворе. При этом мелкие кристаллы, отличающиеся большей растворимостью, растворяются, а крупные за их счет растут.

Такой процесс называют «*созреванием*» или «*старением*» осадка. Созревание осадка происходит лучше, если его поместить на некоторое время на водяную баню. Однако заканчиваться этот процесс должен обязательно на холоде.

При осаждении аморфных осадков добиваются, чтобы осадок был более плотным, т.к. его легче отмывать от маточного раствора. Для получения плотных аморфных осадков их осаждают из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя, причем осадитель вводят быстро. Образующийся осадок все время перемешивают.

Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляется электролит, вызывающий коагуляцию и, следовательно, уплотняющий осадок.

Нагревание способствует получению более плотных и легко фильтрующихся студенистых осадков, поэтому осаждение их ведут из горячих растворов; после осаждения осадки немедленно фильтруют через неплотные фильтры и промывают.

#### *1.3.4. Фильтрация и промывание осадка*

При фильтрации полученный осадок количественно отделяется от маточного раствора. Вместе с осадком могут оседать частицы посторонних веществ, присутствующих в растворе, удаление которых достигается промыванием.

Большинство осадков при количественном анализе фильтруют через бумажные беззольные фильтры. Плотность фильтра должна быть такой, чтобы на нем задерживались наименьшие частички осадка. Но, с другой стороны, надо учитывать, что чем выше плотность фильтра, тем медленнее происходит фильтрация.

Для фильтрации крупнокристаллических осадков выбирают фильтры средней плотности (пачки таких фильтров опоясаны белой лентой); для фильтрации мелкокристаллических осадков ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) используют наиболее плотные, так называемые баритовые фильтры (на пачке синяя лента); плохо фильтрующиеся студенистые осадки ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) фильтруют через наименее плотные фильтры (на пачке красная лента).

При выборе фильтра необходимо учитывать не только плотность, но и размер его. При этом руководствуются не объемом фильтрующейся жидкости, а количеством осадка. Размер фильтра следует выбирать такой, чтобы осадок занимал не более одной трети его вместимости. Выбрав фильтр, необходимо его правильно вложить в воронку. Фильтр

должен быть прижат к стенкам воронки своей внешней поверхностью. Между фильтром и стенками воронки должно оставаться пузырьков воздуха; края фильтра должны быть на 5-15 мм ниже края воронки.

При выполнении количественного анализа жидкость на фильтр переносят очень осторожно и только по стеклянной палочке.

Для быстроты фильтрования и промывания осадка прозрачную жидкость, отстоявшуюся над ним, осторожно сливают на фильтр. Когда из стакана слит почти весь раствор, приступают к промыванию осадка *декантацией*. Она заключается в том, что в стакан с осадком из промывалки наливают около 50 мл промывной жидкости, взмучивают палочкой осадок и дают ему отстояться. Затем отстоявшуюся над осадком жидкость снова осторожно сливают на фильтр. При этом стараются не взмучивать осадок и как можно больше его оставлять в стакане.

Промывание осадка декантацией повторяют 3-4 раза. При этом необходимо тщательно следить за тем, чтобы не потерять даже мельчайшую частицу осадка. Стеклянную палочку нельзя класть на стол; она все время должна находиться либо в стакане с фильтруемой жидкостью, либо над фильтром.

По окончании декантации осадок взмучивают с небольшим количеством промывной жидкости и осторожно по стеклянной палочке переносят на фильтр. Кристаллы, оставшиеся в стакане, смывают на фильтр при помощи промывалки. Частички осадка, приставшие ко дну или стенкам стакана, собирают, протирая эти места стеклянной палочкой с резиновым наконечником или кусочками беззольного фильтра. После того, как осадок количественно (т.е. полностью) перенесен на фильтр, приступают к промыванию его на фильтре.

Целесообразнее промывать осадок небольшими порциями, но большое число раз, чем приливать большее количество жидкости меньшее число раз, причем, необходимо каждый раз давать полностью стекать с фильтра предыдущей порции жидкости и только после этого вливать новую. Осадок промывают от посторонних ионов до тех пор, пока в фильтрате они не перестанут обнаруживаться.

Проба на полноту промывания выполняется следующим образом. В пробирку или на часовое стекло собирают небольшое количество фильтрующейся жидкости и приливают реактив на отмываемый ион. Например, присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  в промывных водах определяют добавлением к ним раствора  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

При промывании осадка чистой водой часть его может быть потеряна за счет растворения. Кроме того, такое промывание способствует образованию коллоидных растворов, а так же гидролизу, что отрица-

тельно влияет на результаты анализа. Чтобы не допускать этих явлений, для промывания осадков применяют специальную промывную жидкость. Кристаллические осадки промывают холодной дистиллированной водой, в которую добавляют электролит, содержащий общий ион с ионами осадка. При прокаливании осадка этот электролит должен улетучиваться.

Аморфные осадки, способные переходить в коллоидное состояние, промывают водой, в которую добавляют электролит-коагулятор. В качестве коагулятора чаще всего применяют соли аммония. При прокаливании осадка соли аммония улетучиваются, следовательно, осадок ими не загрязняется.

### *1.3.5. Высушивание и прокаливание осадка*

После промывания осадок вместе с бумажным фильтром необходимо просушить. Для этого помещают его (вместе с воронкой) на несколько минут в сушильный шкаф, затем приступают к прокаливанию.

Осторожно вынимают фильтр из воронки и складывают его края внутрь так, чтобы весь осадок был полностью завернут фильтром. Затем тщательно укладывают фильтр с осадком (конусом вверх) во взвешенный тигель. Предварительно тигель прокаливают до постоянного веса.

При прокаливании в электрической печи фильтр сначала обугливают на электрической плитке и, когда он истлеет и осядет на дно тигля, то тигель помещают в муфельную печь для отжига до постоянной массы.

При прокаливании осадка так же, как и при всех остальных операциях, очень внимательно следят за тем, чтобы не было потерь осадка.

Прокаливают осадок в течение 40–60 минут в зависимости от его характера. Затем тигель с осадком берут щипцами и переносят в эксикатор, а после полного охлаждения взвешивают. Массу тигля с осадком записывают в лабораторный журнал, после чего осадок снова прокаливают в течение 20–30 минут, охлаждают и взвешивают.

Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы осадка, т.е. до тех пор, пока результат последнего взвешивания не совпадет с предыдущим или разница в двух последних взвешиваниях не будет превышать 0,0002 г.

Получив постоянную массу осадка, приступают к расчетам результатов анализа.

### 1.3.6. Вычисление результатов анализа

Часто после высушивания или прокаливания химический состав осадка изменяется, поэтому в ГМА различают *осаждаемую* и *гравиметрическую формы осадка*. Осаждаемая форма - это осадок с химическим составом, в виде которого его осаждают, а гравиметрическая – взвешивают. Так, например, при определении количества бария в хлориде бария взвешивают не элементарный барий, а полученное при его анализе соединение  $\text{-BaSO}_4$ , так же при определении кальция взвешивают  $\text{CaO}$ , при определении магния -  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и т.д.

Осаждаемая форма должна быть практически нерастворимой, образовываться в виде крупных кристаллов и легко переходить в гравиметрическую. Гравиметрическая форма должна иметь постоянный известный химический состав, быть химически устойчивой, иметь возможно большую молярную массу при возможно меньшем вкладе в нее определяемого вещества, что уменьшает погрешность ГМА за счет погрешностей взвешивания или потерь осадка.

Содержание определяемого вещества  $X$  рассчитывают в граммах или массовых долях (%), используя гравиметрический фактор пересчета ( $F$ ). Он выражает вклад молярной массы определяемого вещества в молярную массу гравиметрической формы. Расчет результатов гравиметрического анализа проводят по формулам:

$$m(X) = F m_{\text{гр.формы}}, \text{ г};$$

$$\omega(X) = F \frac{m_{\text{гр.формы}}}{m_{\text{нав}}} 100, \%$$

где  $m(X)$  – масса определяемого вещества  $X$ , г;  $m_{\text{гр.формы}}$  – масса гравиметрической формы осадка, г;  $\omega(X)$  - массовая доля вещества  $X$  в навеске, %;  $m_{\text{нав}}$  – масса навески анализируемого вещества, г;  $F$  – аналитический (гравиметрический) фактор пересчета.

Например, при определении содержания железа в соединениях гравиметрическая форма имеет состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , следовательно,  $F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  будет равен

$$F(\text{Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,56}{159,09} = 0,6994 \dots$$

Поскольку массу осадка находят с четырьмя значащими цифрами, то и фактор пересчета, и все результаты анализа должны содержать четыре значащие цифры. Факторы пересчета для важнейших гравиметрических определений приводятся в химических справочниках.

Гравиметрический фактор облегчает расчеты результатов гравиметрического анализа, так как для большинства веществ, определяемых данным методом, приведен в аналитических справочниках. Использование гравиметрического фактора при расчете результатов гравиметрического анализа показано в нижеприведенных примерах.

**Пример 1.** Найти массу магния в образце, если масса осадка  $Mg_2P_2O_7$  равна 0,3515 г.

**Решение:**

$$F(Mg/Mg_2P_2O_7) = 2M(Mg) / M(Mg_2P_2O_7) = 2 \cdot 24,31 / 222,62 = 0,2184$$

$$m(Mg) = m_{гр.формы} \cdot F(Mg/Mg_2P_2O_7) = 0,7677 \text{ г.}$$

**Пример 2.** Рассчитать массовую долю бария в образце хлорида бария, если для анализа была взята навеска 0,5082 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , масса прокаленного осадка была равна 0,4846 г.

**Решение:**

Гравиметрически барий определяют путем его осаждения в виде осадка  $BaSO_4$ . Сульфат бария является гравиметрической формой бария:

$$F(Ba/BaSO_4) = M(Ba) / M(BaSO_4) = 137,4 / 233,4 = 0,5887$$

$$\omega(Ba) = \frac{m_{гр.формы} \cdot F(Ba / BaSO_4) \cdot 100}{m_{навески}} = \frac{0,4846 \cdot 0,5887 \cdot 100}{0,5082} = 56,11\%$$

**Пример 3.** Сколько граммов железа содержится в образце  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ , если при его гравиметрическом определении измеренная масса гравиметрической формы  $Fe_2O_3$  была равна 0,1000 г?

**Решение:**

Найдем соотношение молярных масс определяемого вещества (Fe), его гравиметрической формы ( $Fe_2O_3$ ) и анализируемого образца ( $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ ) по их химическим формулам:

В  $2M(Fe_3Al_2Si_3O_{12})$  содержится  $3M(Fe_2O_3)$ , но  $6M(Fe)$ .

Следовательно,  $F(Fe/Fe_2O_3) = 6M(Fe) / 3M(Fe_2O_3) = 0,6988$ ,

тогда

$$m(Fe) = 0,6988 \cdot 0,1000 = 0,0699 \text{ г}$$

## 2. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

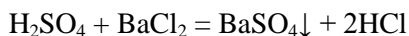
Определение серной кислоты  
в водном растворе

### *Сущность анализа*

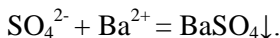
Гравиметрическое определение веществ по массе их сульфатов основано на осаждении сульфат-ионов из анализируемого раствора вещества с помощью раствора хлорида бария и последующем измерении массы полученного осадка. По массе осадка рассчитывают массу серной кислоты.

Определение сульфатов является одним из важнейших применений гравиметрического анализа. С определением сульфатов приходится встречаться при анализе многих природных и технических материалов. В некоторых случаях они являются одним из главных компонентов исследуемого вещества (например, в гипсе, природной воде). В других случаях сульфаты являются примесью, определение которой важно для характеристики различных минералов кислот, оснований, солей и других технических продуктов.

Для определения серной кислоты к ее раствору прибавляют разбавленный раствор хлорида бария до полного осаждения сульфат-ионов:



или в ионном виде



Из реакции следует, что  $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)$  или  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2)$ .

Осаждение  $\text{BaSO}_4$  производят в растворе, нагретом до температуры кипения. Осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают при  $800-900^\circ\text{C}$  и точно взвешивают.

### *План работы*

1. Рассчитать массу осадителя и осадить сульфат-ионы серной кислоты в виде сульфата бария.
2. Отфильтровать и промыть осадок.
3. Высушить и прокалить осадок до постоянной массы.

#### 4. Рассчитать массу серной кислоты в анализируемом растворе.

##### *Ход выполнения работы*

1. *Осаждение сульфата бария.* Прежде чем приступить к осаждению сульфатов серной кислотой, необходимо рассчитать количество осадителя.

Предположим, ориентировочное количество серной кислоты, подлежащей осаждению -  $a$  г (*ориентировочное количество серной кислоты для расчета осадителя необходимо узнать у преподавателя*), тогда количество хлорида бария  $b$  г., необходимое по уравнению реакции, составляет

1 моль $H_2SO_4$	эквивалентны	1 моль $BaCl_2$
98 г/моль	->-	208 г/моль
$a$ г	->-	$x$ г

$$x = a \cdot 208 / 98 = b \text{ г } BaCl_2.$$

Если готовят 0,5М раствор хлорида бария, то необходимый объем (в мл) раствора находят из пропорции:

1000 мл	р-ра содержит	0,5 моль $BaCl_2$
1000 мл	->-	0,5 моль $\cdot$ 208 г/моль
$x$ мл	->-	$b$ г

$$x = \frac{b \cdot 1000}{0,5 \cdot 208} = V \text{ мл } BaCl_2.$$

Так как хлорид бария трудно отмывается и плохо удаляется при прокаливании, то берут 20 % избытка его, т.е.  $1,2 V$  мл  $BaCl_2$ .

Осаждение сульфата бария, как и всякое осаждение определяемого она в гравиметрическом анализе, должно удовлетворять следующим условиям:

- 1) быть количественным;
- 2) выделять осадок крупнокристаллической структуры, удобный для фильтрования;
- 3) выделять осадок чистым.

Количественное осаждение. Растворимость сернокислого бария довольно велика и составляет 2,3 мг в 1 л.



Растворимость заметно повышается в присутствии соляной кислоты:

Концентрация соляной кислоты, моль/л	0,00	0,10	0,30	0,50	1,00
Содержание в 100 мл насыщенного раствора, мг	0,23	1,00	2,90	4,70	8,7

Кроме того, растворимость сернокислого бария повышается при нагревании, а также в присутствии посторонних электролитов.

Однако растворимость осадка не приводит к заметным ошибкам при выполнении анализа, так как небольшой избыток ионов бария вызывает понижение концентрации сульфат-ионов до величины, которая лежит ниже предела практически заметной растворимости (0,0001г).

Структура осадка. Сульфат бария легко образует мелкие кристаллы, особенно при осаждении его из нейтральных растворов. В сильно кислом горячем растворе повышается растворимость осадка, что способствует образованию более крупных кристаллов.

При медленном приливании осадителя образование осадка происходит, главным образом, не вследствие появления новых центров кристаллизации, а вследствие увеличения размера ранее образовавшихся кристаллов. Таким образом, при медленном осаждении тоже получается более крупный осадок.

Сернокислый барий всегда образует пересыщенные растворы, поэтому перед фильтрованием осадку дают отстояться от 2 до 12 часов в зависимости от количества осаждаемых сульфатов.

Сульфат бария легко *соосаждаёт* посторонние вещества. Для уменьшения количества соосаждающихся веществ перед осаждением растворы как можно больше разбавляют.

#### *Ход осаждения*

В стакан объемом 150 мл помещают исследуемый раствор серной кислоты, добавляют 5 - 10 мл 2М раствора соляной кислоты, разбавляют до 50 мл водой и нагревают почти до кипения.

Параллельно в другом таком же стакане нагревают рассчитанный объем 0,5М раствора хлорида бария ( $BaCl_2$ ), предварительно разбавленного до 30 мл водой. Затем медленно, по каплям приливают горячий раствор хлорида бария к горячему раствору серной кислоты, по-

мешивая его стеклянной палочкой. Нужно стараться не прикасаться палочкой ко дну и стенкам стакана, иначе осадок прилипнет плотно к стеклу. Палочку из стакана вынимать нельзя, так как при этом могут произойти потери осадка. По мере осаждения скорость прибавления хлорида бария можно увеличить. Когда весь хлорид бария будет прилит, не вынимая палочку, закрывают стакан бумагой, на которой пишут свою фамилию, и оставляют до следующего занятия, чтобы произошло созревание осадка. Как только сульфат бария осядет на дно стакана, проверяют полноту осаждения сульфат-ионов. Для этого к отстоявшейся прозрачной жидкости в стакан осторожно по стенке приливают несколько капель хлорида бария и наблюдают, не появится ли муть.

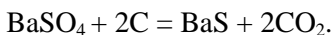
2. *Фильтрация и промывание осадка.* Прежде чем приступить к фильтрованию, берут плотный фильтр (синяя лента) диаметром 7 см, хорошо подгоняют к воронке и смачивают водой. Помещают воронку с фильтром в кольцо штатива, а под воронку подставляют чистый стакан. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируют жидкость над осадком на фильтр, осадок 3-4 раза промывают способом декантации маленькими порциями холодной воды, давая каждый раз стекать раствору с фильтра. После этого количественно переносят осадок на фильтр и промывают до удаления ионов хлора (проба  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).

3. *Высушивание и прокаливание осадка.* Фильтр с промытым осадком закрывают бумагой, подсушивают на воронке в сушильном шкафу при температуре 90-100 °С и осторожно переносят в тигель, доведенный до постоянной массы.

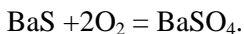
Осторожно обугливают фильтр в тигле на электрической плитке в вытяжном шкафу и только после того, как он перестанет дымиться, переносят тигель в муфельную печь.

Прокаливание продолжают 50-60 мин. После того, как содержимое тигля побелеет и исчезнет налет угля, тигель с осадком переносят в эксикатор, дают охладиться в весовой комнате и взвешивают. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы (отличающегося не более чем на 0,0002 г.).

При прокаливании осадка сульфата бария он частично восстанавливается углем фильтрата в  $\text{BaS}$ :

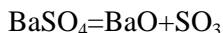


Сульфид бария в дальнейшем снова окисляется кислородом воздуха до  $BaSO_4$ :



Достижение постоянной массы свидетельствует, очевидно, о том, что окисление закончилось и осадок уже не содержит примеси  $BaS$ .

Прокаливание производят при  $800-900^\circ C$  (красное каление), так как при более высокой температуре он может разложиться:



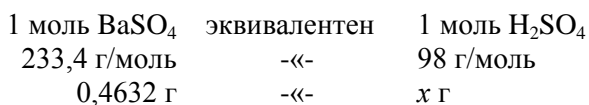
Цвет каления муфельной печи зависит от температуры:

Цвет каления	Температура, $^\circ C$
Начало темно-красного	525
Темно-красное	700
Светло-красное	900-1000
Светло-оранжевое	1200
Белое	1300
Ослепительно-белое	1400-1500

4. Расчет количества серной кислоты. Например:

Масса тигля с осадком после прокаливания:	Результат взвешивания, г
взвешивание №1	18,8832
взвешивание №2	18,8800
взвешивание №3	18,8802
Масса пустого тигля	18,4170
Масса осадка	0,4632

Составляем пропорцию:



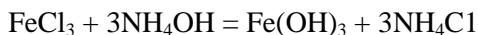
$$x = \frac{0,4632 \cdot 98}{233,4} = 0,1999 \text{ г } H_2SO_4$$

5. Вывод по результату анализа. Например, гравиметрическим методом установлено, что в  $a$  г водного раствора серной кислоты содержится  $0,1999$  г  $H_2SO_4$ .

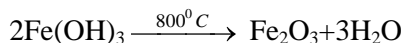
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13	<b>Определение железа в водном растворе хлорида железа (III)</b>
--------------------------	--

### *Сущность метода*

Гравиметрическое определение железа основано на осаждении иона  $Fe^{3+}$  раствором гидроксида аммония в виде  $Fe(OH)_3$ :



Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают:

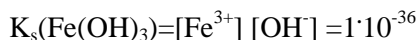


Оксид  $Fe_2O_3$  взвешивают. Оксид железа (III) является гравиметрической формой определяемого железа. По его массе рассчитывают содержание железа.

При осаждении гидроокисью аммония необходимо, чтобы железо было в окисленной форме. Осадок  $Fe(OH)_2$  не осаждается количественно и очень плохо фильтруется, поэтому если в растворе может присутствовать  $Fe^{2+}$ , его необходимо перед осаждением окислить азотной кислотой. Азотная кислота, кроме того, предотвращает образование основных солей, загрязняющих осадок.

Аморфный осадок  $Fe(OH)_3$  обладает ярко выраженными адсорбционными свойствами. Количество адсорбированных примесей зависит от поверхности осадка. Поэтому при осаждении создают условия, при которых поверхность является наименьшей, т.е. производят осаждение из небольшого объема (10-15 мл) горячего раствора.

Растворимость гидроокиси железа мала, поэтому для количественного осаждения достаточна очень малая концентрация гидроксильных ионов, которую легко вычислить из величины произведения растворимости  $Fe(OH)_3$ :



Осаждение считается полным, если раствор после осаждения содержит определяемый ион в концентрации, равной  $\approx 1 \cdot 10^{-6}$  г/л. Это условие будет достигнуто при концентрации гидроксильных ионов, равной

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s(Fe(OH)_3)}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-36}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Порядок величины молярной массы большинства осадков 100г. Следовательно, величина допустимой ошибки  $10^{-4}$  г, выраженная в г/моль равна:  $10^{-4}/100=10^{-6}$  или с учетом ионного произведения воды:

$$[H^+] = K_{H_2O} / [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-10} = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, уже в слабокислом растворе при pH = 4 осаждение железа будет количественным. Осаждение будет еще более полным в нейтральном или слабощелочном растворе. Поэтому нет необходимости применять большой избыток осадителя, вполне достаточно прилить аммиак к раствору до появления слабого запаха. По этой же причине можно не опасаться потери железа при промывании осадка водой. При длительном промывании водой осадок гидроокиси железа может переходить в коллоидный раствор. Чтобы избежать этого, иногда промывание проводят 1-% раствором  $NH_4NO_3$  с несколькими каплями  $NH_4OH$ .

#### *План работы*

1. Получение осадка.
2. Расчет результата анализа.

#### *Ход выполнения работы*

*1. Получение осадка.* Исследуемый раствор помещают в стакан на 150мл, прибавляют 1 -2 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) и нагревают почти до кипения. К горячему раствору прибавляют по каплям до слабого запаха раствор аммиака с  $c(NH_4OH)=2$  моль/л. После этого содержимое стакана перемешивают, разбавляют до .50 мл горячей водой и дают осадку отстояться минут 5 в теплом месте, пока осадок не соберется на дно стакана. За это время готовят стакан для фильтрования и воронку с неплотным фильтром (красная лента). Оставлять оса-

док на более продолжительное время нельзя, так как щелочи извлекают из стакана кремнекислоту, что увеличивает вес осадка.

Осадок фильтруют, промывают несколько раз декантацией горячей водой и переносят на фильтр. Если последние следы осадка не удается смыть, то вытирают внутренние стенки кусочком смоченного водой беззольного фильтра при помощи палочки, который затем кладут в воронку с осадком. Осадок промывают на фильтре до удаления ионов  $\text{Cl}^-$  (проба раствором  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).

Промытый осадок подсушивают, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, обугливают и прокаливают в муфеле до постоянной массы проверяя ее через 35-40 мин.

Прокаливание необходимо производить при  $800-1000^\circ\text{C}$ .

### 1. Расчет результата анализа

#### Например:

Масса тигля с осадком после прокаливания:	Результат взвешивания, г
взвешивание №1	18,8832
взвешивание №2	18,8800
взвешивание №3	18,8802
Масса пустого тигля	18,4170
Масса осадка	0,4632

По массе осадка рассчитывают массу железа или его массовую долю в навеске.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14	<b>Анализ силикатов</b>
--------------------------	-------------------------

#### *Сущность анализа*

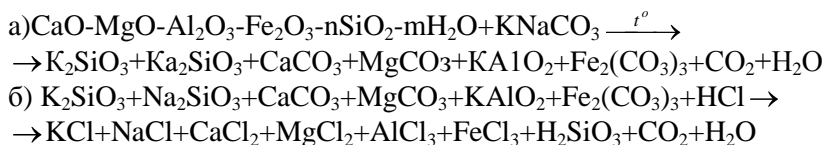
Главными составными частями силикатов являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , второстепенными -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}$ .

При сокращенном анализе силикатов обычно определяют содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  по уменьшению массы силиката при прокаливании и суммарную массу оксидов щелочных металлов ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ).

Иногда щелочные металлы не определяют, в этом случае находят приблизительное содержание, вычитая из 100% сумму процентного содержания всех остальных окислов.

При полном анализе силикатов вместо потери при прокаливании определяют содержание химически связанной воды и  $\text{CO}_2$ , содержание щелочных металлов (калия и натрия) определяют в отдельности. Кроме того, определяют содержание закисного железа  $\text{FeO}$ , а также  $\text{MnO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В некоторых специальных случаях необходимо определение ряда других элементов, реже встречающихся в значительных количествах, например,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$  и др.

В качестве зачетной задачи студентам предлагается выполнить анализ силикатов на содержание кремниевой кислоты, алюминия, общего содержания железа, кальция и магния. Эти компоненты определяют из одной навески. Определение основано на разложении силикатов соляной кислотой; при этом выделяется кремниевая кислота. Если исследуемое вещество полностью разлагается кислотами, его обрабатывают соляной кислотой. Если вещество не разлагается кислотами, то его предварительно сплавляют со смесью карбонатов натрия и калия, а затем полученный плав обрабатывают соляной кислотой. Процессы сплавления силиката и разложения плава соляной кислотой схематично можно представить так:



Раствор, полученный после разложения плава кислотой, выпаривают досуха и вновь обрабатывают соляной кислотой. Для полноты выделения кремниевой кислоты в осадок (большая часть кремниевой кислоты находится в коллоидном состоянии) выпаривание раствора досуха и разложение кислотой повторяют 2-3 раза.

Фильтрат после отделения кремниевой кислоты обрабатывают аммиаком для осаждения гидроокисей железа и алюминия. Осадок обрабатывают как обычно, прокалывают и взвешивают. Из отдельной порции фильтрата определяют содержание железа перманганатометрическим или йодометрическим методом. Содержание алюминия определяют по разности между весом полуторных окислов и весом окислов

железа. В фильтрате после осаждения полуторных окислов определяют содержание кальция, а затем магния.

### *План работы*

1. Отбор пробы.
2. Подготовка пробы к анализу.
3. Растворение плава.
4. Сплавление компонентов силиката.
5. Определение кремниевой кислоты.
6. Определение суммы полуторных окислов.
7. Определение кальция гравиметрическим методом.
8. Определение СаО перманганатометрическим методом.
9. Определение магния.
10. Определение  $Fe_2O_3$  перманганатометрическим методом.
11. Определение  $Fe_2O_3$  йодометрическим методом.

### *Ход выполнения работы*

#### **1. Отбор пробы**

Для химического анализа отбирают среднюю пробу массой не менее 150 г.

#### **2. Подготовка пробы к анализу**

Пробу, поступившую в лабораторию, тщательно измельчают в агатовой или яшмовой ступке до тех пор, пока при растирании проб на коже руки не перестанут ощущаться отдельные крупинки. Измельченную пробу около 1 г помещают в бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C в течение 40-50 минут.

Полученную сухую пробу силиката взвешивают на аналитических весах. Если вещество растворимо в кислотах, навеску растворяют в 30 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Если вещество в кислотах не растворяется, его подвергают сплавлению.

Перед сплавлением силиката студент должен прочитать правила работы с платиной в соответствующих разделах учебника.

#### **3. Сплавление компонентов силиката**



Навеску силиката помещают в платиновый тигель, прибавляют 4-5 г калия-натрия углекислого и перемешивают толстой платиновой проволокой или стеклянной палочкой. Палочку «обмывают» небольшим количеством плавня, который ссыпают в тот же тигель.

Загружать тигель можно и другим способом, без перемешивания. Для этого половину приготовленного калия-натрия углекислого высыпают в платиновый тигель, затем туда же помещают навеску силиката, а сверху навеску засыпают оставшейся частью плавня.

После этого, не перемешивая содержимого тигля, помещают последний в муфельную печь. Постепенно повышая температуру, нагревают тигель в муфельной печи до 950-1000°C и выдерживают при этой температуре не менее одного часа, следя, чтобы не было вспучивания сплавляемой массы.

После сплавления тигель вращают щипцами, чтобы плав при остывании покрыл ровным слоем поверхность стенок. Дают плаву в тигле остыть на фарфоровом треугольнике, помещенном на кольцо штатива. При этом плав растрескивается и легко извлекается.

Иногда применяют быстрое охлаждение: после сплавления силиката берут щипцами за ненакаленный докрасна край тигля и быстро погружают его на две трети высоты в холодную воду; **ни в коем случае нельзя допускать попадания воды в тигель!** При попадании воды внутрь тигля происходит сильное разбрызгивание плава, что может привести к ожогам.

Тигель вынимают из воды и через 2-5 с вновь погружают в воду, повторяя это несколько раз. В результате такой операции плав легко отстает от стенок тигля.

#### ***4. Растворение плава***

В охлажденный тигель наливают горячую воду и по растворении плава сливают ее в фарфоровую чашку (Ø 12 см). Если плав не растворился, наливают в тигель соляную кислоту (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и переносят плав в чашку при помощи стеклянной палочки.

Можно положить тигель на бок в фарфоровую чашку, налив туда разбавленной (1:1) соляной кислоты столько, чтобы она наполовину покрыла тигель. Тигель вращают при помощи стеклянной палочки, растворяя таким образом плав.

После растворения плава тигель вынимают стеклянной палочкой и обмывают его водой. Если после этого в тигле обнаруживают кусочки

плава, их растворяют несколькими каплями соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и снова ополаскивают тигель.

## **5. Определение кремниевой кислоты**

### *Применяемые реактивы*

1. Кислота соляная, плотность 1,19г/см и разбавленная (1:1) и (1:100).
2. Серебро азотнокислое, 1%-ный раствор.

### *Ход анализа*

Подготовленный (п. 3.4.) в фарфоровой чашке раствор силиката нагревают до удаления основной массы соляной кислоты и выпаривают на водяной бане, разминая комочки кремнекислоты стеклянной палочкой. Остаток высушивают. Выпаривание и высушивание повторяют 2-3 раза, каждый раз сухой остаток соляной кислоты, разбавленной 1:1). Сухой остаток растирают и выдерживают на водяной бане в течение часа. После этого чашку снимают, смачивают до увлажнения соляной кислотой (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и выдерживают 15-20 мин. Затем прибавляют в чашку 75 мл нагретой до кипения воды и, тщательно перемешав, фильтруют через пористый фильтр (красная лента) в мерную колбу на 250 мл.

Осадок промывают сначала горячей 2М соляной кислотой до полного удаления хлорного железа (проба раствором KCNS), а затем отмывают соляной кислоту горячей водой (проба раствором AgNO<sub>3</sub>). Если этого не делать, смоченный соляной кислотой фильтр после высушивания легко ломается при складывании, поэтому при помещении осадка с фильтром в тигель могут быть потери. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Фильтр с осадком кремнекислоты подсушивают, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и постепенно нагревают в муфельной печи до 1000-1100°С, прокаливая его при этой температуре сначала 1ч, а затем по 45-50 мин до достижения постоянной массы.

### *Расчет результата анализа*

Содержание кремнекислоты в % вычисляют по формуле:

$$m_{SiO_2} = \frac{m_{oc} \cdot 100}{m_{сил}}$$

где  $m_{oc}$  - масса прокаленного осадка, г;  $m_{сил}$  - масса силиката, взятая на сплавление, г.

## 6. Определение суммы полуторных оксидов

### Применяемые реактивы

1. Кислота азотная, плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>.
2. Аммиак разбавленный (1:1).
3. Метиловый красный 0,1%-ный раствор в 60% спирте.
4. Аммоний азотнокислый, 2%-\*ый раствор.
5. Серебро азотнокислое, 1%-ный раствор, подкисленный азотной кислотой.

### Ход анализа

Из мерной колбы объемом 250 мл с фильтром после отделения кремнекислоты (п. 5) берут пипеткой 100 мл-раствора, помещают в стакан емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) и нагревают до кипения. Затем в горячий раствор прибавляют 3-4 капли метилового красного и осаждают гидроокиси железа, алюминия и титана разбавленным (1:1) раствором аммиака, который прибавляют по каплям при перемешивании до пожелтения раствора. Снова нагревают в течение 2-3 мин, снимают стакан с плитки, дают осадку собраться в комья, после чего фильтруют через пористый фильтр (красная лента). Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония до полного удаления ионов хлора (проба 1%-ным азотнокислым серебром, подкисленным азотной кислотой).

Фильтрат с промывными водами упаривают до объема 100 мл и сохраняют для определения окисей кальция и магния.

Фильтр с осадком слегка подсушивают, помещают в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют, прокаливают 30-40 минут при 1000-1100°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы.

### Расчет

Содержание суммы полуторных окислов в процентах вычисляют по формуле:

$$\omega (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2) = \frac{m_{ок} \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{V_{пип.} \cdot m_{сил}} ;$$

где  $m_{ок}$  - масса прокаленного осадка полуторных окислов, г;  $m_{сил}$  - навеска силиката, г;  $V_{МК}$  - вместимость мерной колбы, мл;  $V_{пип}$  - вместимость пипетки, мл.

## 7. Определение кальция гравиметрическим методом

### Применяемые реактивы

1. Метиловый оранжевый, 2%-ный раствор.
2. Кислота соляная, разбавленная (1:1).
3. Аммоний щавелевокислый, раствор  $c(1/2 (NH_4)2C_2O_4)=0,5$  моль/л.
4. Аммиак разбавленный,  $c(NH_4OH)=2$  моль/л.
5. Серебро азотнокислое, 1%-ный раствор, подкисленный азотной кислотой.

### Ход анализа

К фильтрату после отделения полуторных окислов, упаренному до 100 мл (см. п. 3.6), приливают 2-3 капли индикатора метилового оранжевого, подкисляют раствор HCl 1:1, до перехода желтой окраски в розовую. Раствор нагревают до кипения, приливают 20-25 мл раствора щавелевокислого аммония и медленно, по каплям, при помешивании раствор аммиака до перехода розовой окраски в желтую. Раствор с осадком выдерживают на теплом месте 1-2 часа (нежелательно, но можно оставить на ночь). После отстаивания осадок фильтруют через плотный фильтр (синяя или белая лента), промывают 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония до полного удаления ионов хлора (проба 1%-ным раствором азотнокислого серебра, подкисленным азотной кислотой).

Фильтрат с промывными водами подкисляют HCl (1:1) по метилово-оранжевому (до перехода окраски от желтой в красную), упаривают до объема 100 мл и оставляют для определения окиси магния.

Фильтр с осадком сжигают в прокаленном и взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают в течение 50 минут в муфельной печи при

температуре 1000°C (до постоянной массы). Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают.

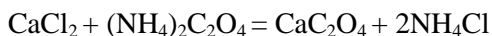
### *Расчет результата анализа*

Содержание оксида кальция (%) рассчитывают самостоятельно.

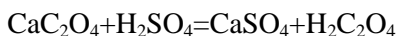
## **8. Определение CaO перманганатометрическим методом**

Перманганатометрическое определение кальция проводят только косвенными методами, причем можно применить как метод обратного титрования, так и метод замещения.

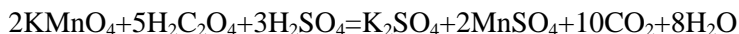
В первом случае, прибавив точно отмеренный избыток титрованного раствора щавелевой кислоты и отделив осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , остаток, не вошедший в реакцию щавелевой кислоты, титруют перманганатом. По разности определяют, сколько  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребовалось на осаждение  $\text{Ca}^{2+}$ ; исходя из этого, вычисляют содержание CaO в растворе. По методу замещения  $\text{Ca}^{2+}$  выделяют в виде осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



Затем осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют марганцовокислым калием:



### *Ход анализа*

К фильтрату после отделения полуторных окислов, упаренному до 100 мл, приливают 2-3 капли метилового оранжевого и подкисляют раствор HCl (1:1) до перехода желтой окраски в розовую. Раствор нагревают до кипения, приливают 30 мл 0,5н. раствора щавелевокислого аммония, и медленно, по каплям, при перемешивании 2М раствор гидроксида аммония до перехода РОЗОВОЙ окраски в желтую. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте 1-2 часа (нежелательно, но можно оставить на ночь). После отстаивания осадка прозрачный раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя или белая лента), промывают

осадок в стакане 2-3 раза путем декантации холодной водой. Затем переносят осадок на фильтр и обмывают стенки и дно стакана 1-2 раза водой, не стараясь обязательно количественно освободить стакан от осадка. Щавелевокислый кальций промывают на фильтре 5-6 раз малыми порциями холодной воды. Затем наклоняют воронку над стаканом, в котором велось осаждение, и смывают основную часть осадка с фильтра в стакан.

Воронку устанавливают над стаканом и пропускают через фильтр несколько раз по 5-10 мл горячей разбавленной (1:5) серной кислоты, собирая фильтрат в тот же стакан с осадком. Затем содержимое стакана тщательно перемешивают и нагревают до растворения осадка. Горячий раствор титруют 0,05н. раствором  $KMnO_4$  до появления не исчезающей розовой окраски.

### *Расчет результат анализа*

Массовую долю оксида кальция вычисляют по формуле:

$$\omega_{CaO} = \frac{c(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(1/2CaO) \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{1000 \cdot V_{пип.} \cdot m_{сил.}}$$

где  $c(1/5KMnO_4)$  -молярная концентрация эквивалента перманганата калия, моль/л;  $V(KMnO_4)$  – объем раствора перманганата калия, моль/л;  $M(1/2CaO)$  – молярная масса эквивалента оксида кальция, г/моль;  $V_{м.к.}$  – вместимость мерной колбы, мл;  $V_{пип.}$  – вместимость пипетки, мл;  $m_{сил.}$  - масса силиката, взятого для анализа, г.

## **9. Определение магния**

### *Применяемые реактивы*

1. Кислота соляная, разбавленная (1:1).
2. Гидрофосфат натрия или аммония ( $Na_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ).
3. Нитрат аммония, насыщенный раствор.
4. Нитрат серебра, 1%-ный раствор.

### *Ход анализа*

В подкисленный соляной кислотой и упаренный фильтрат после отделения щавелевокислого кальция (п.п. 7, 8) прибавляют 20 мл рас-

твора фосфорнокислого аммония или натрия двузамещенного. Если выпадает осадок, его растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, затем к нагретому до 40-50 кислому раствору медленно, по каплям, При постоянном помешивании палочкой прибавляют раствор аммиака (2 моль/л) до перемены окраски индикатора. После того, как начинает появляться осадок, стараются вызвать дальнейшее появление осадка из пересыщенного раствора путем энергичного перемешивания.

После образования осадка приливают избыток раствора аммиака (2 моль/л), по 10 мл на каждые 100 мл раствора и снова перемешивают.

После 15-20 часового стояния при комнатной температуре осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя или белая лента) и промывают раствором аммиака, разбавленным 1:10, до исчезновения реакции на ион хлора (проба 1%-ным раствором азотнокислого, серебра, подкисленным азотной кислотой). Фильтр с осадком пропитывают насыщенным раствором азотнокислого аммония, помещают в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 1000-1100<sup>0</sup>С в муфельной печи. Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком взвешивают и повторяют прокаливание до постоянного веса.

#### *Расчет результата анализа*

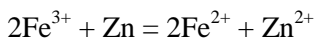
Массовую долю оксида магния (%) рассчитать самостоятельно.

### **10. Определение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перманганатометрическим методом**

Трехвалентное железо не реагирует с перманганатом. Содержание солей железа (III) в растворе может быть определено лишь после предварительного восстановления ионов Fe<sup>3+</sup> в ионы Fe<sup>2+</sup>. Это восстановление происходит под действием различных восстановителей:

1) сероводорода и сернистой кислоты, избыток которых затем удаляют кипячением в условиях, предупреждающих возможность окисления Fe<sup>2+</sup> кислородом воздуха:

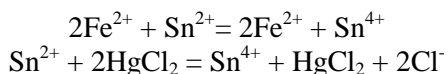
2) металлов, количественно восстанавливающих Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>, например, Zn, Cd, Al, Bi и т.п., а также жидких амальгам



Необходимо иметь в виду, что во многих природных материалах наряду с железом содержится титан. В этом случае для восстановления железа лучше всего пользоваться металлическим висмутом, так как

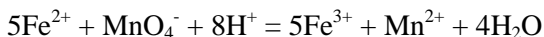
благодаря относительно высокому окислительно-восстановительному потенциалу (+0,316) он не восстанавливает титан, нормальный потенциал которого равен +0,16. Восстановление можно проводить в соляно- и сернокислых растворах при концентрации кислоты не ниже 2 моль/л. Удобно проводить его в редукторе;

2) хлорида олова (II), восстанавливающего трехвалентное железо очень быстро. Избыток реактива удаляется окислением его до четырехвалентной формы при помощи сулемы:



Методы восстановления хлоридом олова и металлами нашли широкое применение.

Реакция между железом и перманганатом протекает по следующему уравнению:



При окислении железа перманганатом в присутствии ионов хлора (например, в солянокислом растворе) последние могут окисляться до хлора или хлорноватистой кислоты, и тем больше, чем меньше концентрация соли железа, чем больше концентрация ионов хлора и чем быстрее производится титрование.

Можно, однако, производить титрование  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cl}^-$ . Для этого применяют *метод Циммермана-Рейнгардта*, при котором, чтобы избежать окисления хлор-иона, титрование ведут медленно и в растворе малой концентрации в присутствии сернокислого марганца (ион  $\text{Mn}^{2+}$  тормозит реакцию окисления иона хлора). Необходимо заметить, что при титровании, вследствие образования ионов трехвалентного железа, жидкость окрашивается в желто-зеленый цвет, а конце титрования при первом ничтожном избытке перманганата - в оранжевый. Переход от желтого цвета к розовому заметен с трудом. Для этого, чтобы уничтожить желтую окраску и получить переход к розовому от бесцветного, к титруемому раствору прибавляют фосфорную и серную кислоты, которые связывают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в бесцветные комплексы.

Раствор, содержащий 67 г кристаллического сернокислого марганца, 138 г фосфорной кислоты (плотность 1,7 г/см<sup>3</sup>) и 130 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в литре, называют *реактивом Циммермана*



*Рейнгардта.* Этот реактив применяют при определении железа перманганатометрическим методом.

### *Ход анализа*

Восстановление железа проводят в редукторе Джонса. Этот прибор состоит из стеклянной трубки диаметром около 20 мм и длиной около 400 мм. Верхний конец трубки заканчивается расширением, служащим воронкой, а нижний конец заканчивается узкой трубкой со стеклянным краном. Узкую часть трубки погружают в коническую колбу для титрования. В нижней части стеклянной трубки (где она переходит в узкую) помещают фарфоровую пластинку с дырочками, на которую положен слой асбеста, сверху покрытый высоким слоем металлического мелкодробленого висмута или амальгированной цинковой стружки.

Перед началом работы висмут (цинк) следует активизировать, пропуская через редуктор 150-200 мл разбавленной 5%-ной  $H_2SO_4$  нагретой до 30-40. Затем, вылив жидкость из колбы, пропускают через редуктор холодный исследуемый раствор, подготовленный следующим образом.

Отобрать пипеткой в стакан 50 мл раствора силиката из мерной колбы на 250 мл, добавить туда же 5 мл серной кислоты концентрацией 1:1. Раствор соли железа пропустить через редуктор с такой скоростью, чтобы в секунду вытекало 2-3 капли жидкости. Надо следить за тем, чтобы уровень жидкости в редукторе не опускался ниже верхнего края слоя металла, так как проникновение воздуха в редуктор влечет за собой ошибку. Когда весь раствор соли железа пройдет через редуктор, обмыть сосуд, в котором этот раствор находился, двумя порциями (по 25 мл каждая) 2,5%-ного раствора  $H_2SO_4$ , присоединяя промывные воды к раствору, прошедшему через редуктор, и вливая следующую порцию только после того, как предыдущая порция целиком пройдет через редуктор. Затем обмыть редуктор двумя порциями чистой воды объемом 25 мл каждая и залить чистой водой; отделить колбу от редуктора, облить конец его трубки над колбой и испытать полноту восстановления  $Fe^{3+}$ , смешивая на фарфоровой пластинке каплю раствора с каплей  $NH_4CNS$  (не должно появиться розового окрашивания).

К раствору в колбе добавить 10-15 мл реактива Циммермана-Рейнгарда. Холодный раствор медленно, при хорошем перемешивании, титровать раствором  $KMnO_4$  с  $(1/5 KMnO_4) = 0,05$  моль/л, до появления не исчезающей в течении 1 мин розовой окраски.

## Расчет результата анализа

Содержание (%) оксида железа (III) рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{пип.}} \cdot m_{\text{сил.}}},$$

где  $c(1/5\text{KMnO}_4)$  - молярная концентрация эквивалента перманганата калия, моль/л;  $V(\text{KMnO}_4)$  - объем перманганата калия, затраченного на титрование, мл;

### Вычисление результатов анализа

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{пип.}} \cdot m_{\text{сил.}}},$$

где  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  - молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия, моль/л;  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  - объем раствора перманганата калия, моль/л;  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  - молярная масса эквивалента оксида кальция, г/моль;  $V_{\text{м.к.}}$  - вместимость мерной колбы, мл;  $V_{\text{пип.}}$  - вместимость пипетки, мл;  $m_{\text{сил.}}$  - масса силиката, взятого для анализа, г.

## Контрольные вопросы

1. На чем основан гравиметрический метод анализа? В чем его достоинства и недостатки по сравнению с титриметрией?
2. Перечислите основные операции гравиметрического анализа.
3. Укажите условия получения крупнокристаллических и аморфных осадков. Какие удобнее в работе?
4. Какие стадии включает механизм образования осадка?
5. Как влияют процессы агрегации и ориентации на получение кристаллических и аморфных осадков?
6. Какая величина называется относительным пересыщением и как ею руководствоваться для получения крупнокристаллических осадков?
7. В чем заключаются способы получения крупнокристаллических осадков: старение, перекристаллизация, метод возникающих реактивов?
8. В чем заключается соосаждение? Какие его виды? Как устранить соосаждение посторонних веществ рациональным выбором хода осаждения?
9. Какие требования предъявляют к осадителю и его количеству для полного осаждения определяемого вещества? Какими преимуществами обладают органические осадители?
10. Как отделяют кристаллические и аморфные осадки от маточного рас-

твора?

11. Какие компоненты включает промывная жидкость для отмывания осадков от маточного раствора?

12. Как высушивают и прокаливают осадки, могут ли они при этом изменить химический состав?

13. Что называют осаждаемой и гравиметрической формами осадка? Какие требования к ним предъявляют?

14. Как рассчитывают массу и массовую долю определяемого вещества в гравиметрии?

15. Что такое гравиметрический фактор пересчета и как его вычисляют? Как используют гравиметрический фактор для расчета результата гравиметрического анализа?

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.1. Химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-232 с. ISBN 978-5-7964-1461-3.

2. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 2001.

3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов/ Под ред. Ю.А. Золотова.- М.:Высш.шк.,2000.

4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/Под ред Ю.А.Золотова.-М.:Высш.шк.,2001.

5. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Изд-во «Альянс», 2007

6. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. Кн.2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. - М.: Дрофа, 2004.

7. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособ. для вузов. - М.: Дрофа, 2004.

### **Гравиметрический анализ**

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*  
*РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 16.01.17  
Формат 60x84 1/16  
Усл. п. л. 1,67. Уч. – изд. л. 1,56.  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.