**Химические методы количественного анализа.**

***Методы кислотно-основного титрования.***

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции между кислотой и основанием – реакция нейтрализации.

Н3О+ + ОН- = 2Н2О

В зависимости от титранта различают ацидиметрическое (кислотой) и алкалиметрическое (щелочью) титрование.

Ацидиметрическое (кислотой) титрование применяют для определения сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот и органических соединений, обладающих основными свойствами.

Алкалиметрическое (щелочью) титрование применяют для определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований и органических соединений, обладающих кислотными свойствами.

Возможность применения кислотно-основного титрования определяют по общей константе равновесия кислотно-основной реакции, которая должна быть больше 1.108, если полнота связывания составляет 99,9%, а его остаток – 0,01%.

Определение точки эквивалентности проводят:

1. химическими индикаторами и физико-химическими методами по значению рН среды;
2. электрической проводимости раствора (кондуктометрия);
3. изменение оптических свойств (фотометрия и спектрофотометрия) и т.д.

**Кислотно-основные индикаторы.**

Вещества меняющие свое строение и физические свойства при изменении свойств среды. Чаще всего изменяется цвет, иногда люминесценция.

В точке эквивалентности протекает реакция Hind = H+ + Ind- реакция обратимая. Изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале изменения рН, который называется интервал перехода индикатора. Также для характеристики индикаторов применяют показатели титрования рТ, который равен середине интервала перехода при 50% но-прошедшей реакции. **(Законспектировать основные индикаторы с интервалами перехода).**

Кривые кислотно-основного титрования. Это графическое изображение протекания реакции, выражающая зависимость рН среды от объема добавленного титранта. На кривой имеется точка перегиба называемая точкой эквивалентности – точка в которой среда изменила значение рН.

Ошибки кислотно-основного титрования.

1. Ошибки измерения объема – вследствие неточности отмеривания растворов.
2. Индикаторные ошибки – несоответствие точки конца титрования точке эквивалентности.

Титранты и стандарты. В качестве титрантов применяют растворы соляной и серной кислот (0,1Н, о,5Н, 1Н), гидроксид натрия (0,01Н, 0,05Н, 0,1Н, о,5Н, 1Н).

Соляную кислоту готовят из концентрированной хлороводородной кислоты (37 %, р = 1,19). В практике фармацевти­ческого анализа также употребляются 0,05 н., 0,02 н., 0,01 н. и 0,005 н. растворы НС1, которые приготавливают разведением из 0,1 н., раствора на непродолжительный срок.

Стандартизацию растворов НС1 проводят обычно по точной на­веске тетрабората натрия Na2B407.10H2O, которую растворяют в воде и титруют раствором НСl (индикатор метиловый оранжевый). По полученным данным рассчитывают титр, нормальность и попра­вочный коэффициент раствора кислоты. Кроме тетрабората натрия можно использовать карбонат натрия.

Растворы серной кислоты готовят из концентрированной H2S04 Рассчитанную навеску или отмеренный объем концентрированной серной кислоты помещают в мерную колбу, наполовину заполнен­ную водой, и доводят водой до 1 дм3. Точную концентрацию серной кислоты устанавливают по тетраборату натрия.

Растворы гидроксида натрия 0,1 н. NaOH готовят исходя из твердого NaOH. На технических весах отвешивают навеску NaOH и раство­ряют в пятикратном количестве воды, раствор подогревают и до­бавляют четырехкратный объем 0,5 н. ВаСl2 (для осаждения кар­бонатов в виде ВаСО3). После осаждения карбонатов прозрачный раствор декантируют в мерную колбу на 1 дм3, разводят до метки прокипяченной дистиллированной водой и перемешивают. Раствор стандартизируют по щавелевой кислоте (индикатор фенолфталеин) или по 0,1 н. НС1.

В качестве стандартов применяют тетраборат натрия, карбонат натрия и щавелевую кислоту. Навески стан­дартов берут такие, чтобы получался раствор, имеющий концентра­цию, близкую концентрации титранта. Например, соответствую­щие навески для карбоната натрия при приготовлении его 0,1 н. раствора должны быть равны (ЭNа2СО3 = 53,00); при использова­нии мерной колбы на 100 см3; 0,5300 г; на 250 см3; 1,325 г; для щавелевой кислоты (ЭН2С2О4 = 63,03); при использовании мер­ной колбы на 100 см3; 0,6303; на 250 см3; 1,5757.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1 моль NaOH, HCI, 1/2 H2S04, то титр анты готовят из них, не проводя установки титра. Выпускаются также фиксаналы стандартов, которые можно исполь­зовать для определения точной концентрации титранта.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Кислотно-основное титрование в воде имеет ограниченные воз­можности. В частности, многие кислоты и основания в воде нераство­римы, имеют малую силу (рК> 6) и не титруются. Применяется титрование в неводных растворителях, таких как уксусная, щавелевая кислоты, пиридин, формамид, метанол и т.д.

**МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ОСАЖДЕНИЯ). МЕТОДЫ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**

В некоторых методах титриметрического анализа применяют титранты, образующие осадки с определяемыми веществами. Они называются методами осадительного титрования (осаждения). Точку эквивалентности в методах осадительного титрования опре­деляют химическим путем - индикаторами на избыток титранта или исчезновение (связывание) определяемого вещества, а также используют инструментальную индикацию изменений физико-хими­ческих свойств раствора в процессе титрования – электрической проводимости, поглощения и отражения света и др. Для осади­тельного титрования применимы только быстро протекающие реак­ции, сопровождаемые количественным осаждением осадка и отсут­ствием процессов соосаждения. Количественное образование осадка зависит от его растворимости, определяемой произведением раство­римости. Критическую (предельную) величину ПР, обеспечивающую достаточную точность (0,01 %) осадительного титрования, находят, задав полноту осаждения определяемого вещества А, равную 99,99 % от исходного его количества, принятого за единицу. Тогда в точке эквивалентности в растворе над осадком остаток неосажден­ного вещества равен 0,01 % (от 100 %) или 1.104 от исходного его количества (от единицы). Критическое (предельное) значение ПР равно:

 ПР = IA+][B-] = 1. 10-4.1 . 10-4= 1.10-8.

Для повышения точности обычно принимают ПРАВ = 1.10 -10 что позволяет в осадительном титровании использовать реакции, дающие осадки с ПР < 1.10 -10.Реакций, отвечающих этому усло­вию, сравнительно немного.

Наиболее широкое применение нашли следующие виды осади­тельного титрования: аргентометрическое, титрант-раствор АgNО3; тиоцианатометрическое (роданометрическое), титрант – раствор NH4SCN; мер курометрическое, титрант - раствор Hg2(N03)2; сульфатометрическое, титранты - раствор BaCl2 или раствор H2SО4.

Аргентометрическое титрование применяют для анализа солей галогеноводородных кислот - хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра. Кроме того, этот метод используется в анализе солей циановодород­ной и тиоциановодородной кислот. Методом тиоцианатометрического титрования определяют соли серебра. Реже применяют меркурометрическое - осаждение галогенидов в виде малорастворимых солей ртути (1) и сульфатометрическое титрование – осаждение солей бария или сульфатов в виде осадка BaS04.

КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Динамику осадительного титрования исследуют с помощью кри­вых титрования, которые позволяют определить пригодность ме­тода для анализа и подобрать индикатор. Кривые титрования в осях координат изображают зависимость концентрации вещества или титранта в титриметрической смеси от объема добавленного титранта. Для удобства концентрации изображают в виде функции «р»: рА = -lg СА (по аналогии с рН).

ИНДИКАТОРЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

По кривой титрования можно подобрать химический индикатор, пригодный для индикации точки эквивалентности. В осадительном титровании применяют три типа индикаторов - осадительные, металлохромные (комплексообразующие) и адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование. При этом важно, чтобы были выполнены два условия: а) осадок титранта В с инди­катором Iпd должен лучше растворяться, чем осадок титранта В с веществом А; б) осадок с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования. Из осадительных инди­каторов в аргентометрическом титровании применяют хромат калияК2СrО4

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной ком­плекс, образующийся около точки эквивалентности. При появле­нии цвета титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, так как в противном случае ком­плекс будет образовываться раньше осадка. Из металлохромных индикаторов нашли применение: в тиоцианатометрическом титровании - соли железа (III), в меркурометрическом - тиоцианат железа (III), в сульфатометрическом­ нитхромазо, ортаниловый А.

Адсорбционные индикаторы в растворах ионизируют, образуя легко поляризующиеся ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц - поляризаторов:

НInd -+ Н+ + Ind­. Частицы осадка, получившиеся в ходе титрования, адсорбируют на себе до точки эквивалентности вследствие химического сродства.

Из адсорбционных индикато­ров Б аргентометрическом титровании применяют флюоресцеин и эозин, образующие анионы с отрицательным зарядом, в меркуро­метрическом - дифенилкарбазон, также ионизирующий с обра­зованием отрицательно заряженных анионов.

**КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСИМЕТРИЯ)**

Метод комплексиметрии основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными ком­плексообразующими органическими реактивами. Широкое приме­нение получили предложенные в 1944 г. Г. Шварценбахом аминополикарбоновые кислоты, названные комплексонами, вследствие чего метод часто называют комплексонометрией или комплексоно­метрическим титрованием. Применяют следующие комплексоны: комплексон 1 (нитрилотриуксусная кислота), комплексон 2 (этилендиаминтетрауксусная кислота), комплексон 3 (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), комплексон 4 (диаминциклогексантетрауксусная кислота).

В практике анализа наиболее часто применяют комплексон III (ЭДТА) в связи с лучшей растворимостью его в воде. В комплексах ЭДТА часть связей носит ионный характер, часть - донорно-акцепторный. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве растворимы в воде. При добавлении индикатора к титруемому раствору соли металла образуется комплекс ионов металла с индикатором, имеющий определенный цвет. Возле точки эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны ЭДТ А, последние порции ЭДТА разрушают комплекс и образуют другой комплекс. При этом происходит высвобождение ионов индикатора и изменение окраски раствора.

При подборе индикаторов для комплексиметрических определений необходимо выбирать такие индикаторы, чтобы их интервал перехода находился в пределах скачка титрования, иначе возможно возникновение больших ошибок при проведении анализа. В настоящее время получено около 150 металлохромных индикаторов.

**Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия).**

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстанови­тельную реакцию с титрантом. Если титрант - окислитель, титро­вание называют окислительным, при титранте восстановителе­ восстановительным. Окислительно-восстановительных реакций из­вестно много (свыше 90 000). Для количественного анализа подхо­дят только те немногие реакции, которые: а) протекают до конца; б) проходят быстро; в) образуют продукты определенного состава; г) позволяют фиксировать точку эквивалентности; д) не вступают в побочные взаимодействия; е) являются необратимыми. В коли­чественном анализе используют реакции с константой равновесия Кр> 1.108, поскольку они стехиометричны. Реакции с меньшей константой (например, взаимодействие AsО42- и I-, Кр = 5) проходят не до конца и подвержены сильному влиянию различных факторов (ионная сила, рН, температура).

Медленно протекающие реакции (например, окисление Мn2+ персульфатом аммония, Кр = 5.1083) непригодны, хотя и могут иметь большие константы равновесия. В ряде случаев такие реакции можно ускорить нагреванием, доба­влением катализатора. Например, реакция между перманганатом калия и оксалатом аммония проходит медленно, но ускоряется при нагревании и катализируется ионами Мn2+, образующимися при восстановлении МnО4-.

Необходимым условием применимости реакции является воз­можность определения (индицирования) точки эквивалентности, зависящая от величины ЭДС (разности потенциалов реагирующих редокс-пар). ЭДС при химической индикации должна быть не менее 0,4-0,5 В, при инструментальной - не менее 0,2 В. В против­ном случае реакция проходит либо не до конца, либо при титрова­нии отсутствует соответствующий резкий скачок потенциала в зоне эквивалентности титрования. Индикация конца титрования ста­новится затруднительной.

Титрантами в данном методе являются окислители и восстановители. Наиболее используемые титранты и методы титрования: перманганатометрия - перманганат калия, дихроматометрия - бихромат калия, броматометрия - КВrО3, иодометрия – раствор иода и Na2S2O3, бромометрия –титрант бром (КВrО3+ КВr), реже применяют аскорбинометрию, титанометрию – TiCl3 и др.

Для определения точки эквивалентности применяют инструментальные и индикаторные способы. Инструментальные: потенциометрическое и амперометричесое титрование. Индикаторные: окислительно-восстановительные индикаторы – изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы; специфические индикаторы, изменяющие цвет при появлении титранта или исчезновении определенного вещества.

Окислительно-восстановительные индикаторы существуют в двух формах окисленной и восстановленной с различными цветами. Изменение цвета происходит при определенном потенциале перехода, который наблюдается при равенстве концентраций окислительной и восстановительной форм индикатора и по уравнению Нернста – Петерса:

EInd = EInd0 + (0,059/n)lg[Indok]/[ Indвос]

Среди данных индикаторов: обратимые (изменяющие цвет при изменении потенциала системы), необратимые (подвергающиеся необратимому окислению (восстановлению)), люминесцентные (при соответствующем потенциале появляется люминесценция).

**Дифениламин**. Под воздействием окислителей происходит необратимое окисле­ние дифениламина 1 (отдача 2 электронов двумя молекулами индикатора) с образованием бесцветного дифенилбензидина II, затем - обратимое окисление с образованием продуктов фиолетово-синего цвета ~ дихинондиамина III и его полимера IV. Реакция обратима в силь­нокислой среде (рН 0). Потенциал перехода окраски Е0 = +0,76 В. Применяют раствор 0,5 г дифениламина в смеси 100 см3 концентрированной серной кислоты и 20 см3 воды.

**Фенилантраниловая кислота** - карбонильное производное дифениламина. Механизм превращений ее аналогичен описанному выше для дифениламина. В восстановленной форме индикатор бесцветен, в окисленной - красно-фиолетового цвета. Потенциал перехода окраски: Е0 = + 1,08 В. Применяют в виде 0,005 М раствора нат­риевой соли в воде.

**Ферроин** - комплекс о-фенантролина с железом (II), имеющий красный цвет. В окисленной форме железо (II) переходит в железо (III), и индикатор приобретает синий цвет. Потенциал перехода Е0 = +1,05 В.

**Метиленовый синий - N N N' N' -тетраметилтионина хлорид**: окисленная форма. сине-зеленыЙ цвет, восстановленная форма – бесцветен. Оптимальные переходы окраски наблюдаются при рН 3. Потенциал перехода Е0 = 0,52 В. Применяют 0, 15%-ный раствор метиленового синего в воде, часто - в смеси с тропеолином 00. При этом окраска раствора изменяется из красно-фиолетовой в голубую.

При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал, перехода индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие индикаторы окислительно-восстанови­тельного титрования обладают кислотными или основными свойст­вами и могут менять свое поведение в зависимости от рН среды. В таких случаях титрование ведут, создав необходимый рН (напри­мер, дифениламин применяют в кислой среде).

**Специфические индикаторы** применяют в ряде методов окисления - восстановления. Наиболее часто применяют крахмал - индикатор на присутствие свободного иода, вернее, трииодид-ионов I3-. В присутствии I3- крахмал при комнатной тем­пературе синеет. Появление синей окраски крахмала объясняется адсорбцией трииодид-иона I3- на амилозе, входящей в состав крах­мала. Характер цвета здесь зависит от длины и разветвленности основной полисахаридной цепи. Амилопектин крахмала имеет раз­ветвленную цепь и дает пурпурно-красную окраску, декстрин и гликоген - красно-коричневую. При стоянии раствора крахмала проходит гидролиз, полисахаридные цепи укорачиваются и окраска из синей превращается в красную. Поэтому рекомендуется приме­нять свежеприготовленные 1 %-ные растворы крахмала, для чего взвесь крахмала в холодной воде переводят в раствор при подогре­вании.

Иногда в качестве индикатора используют тиоцианат аммония (титрование солей Fe3+). В точке эквивалентности при его приме­нении титруемый раствор из красного становится бесцветным. Применяют 1 %-ные растворы тиоцианата аммония.

При использо­вании в качестве титранта раствора КМnО4 нет необходимости при­менять индикаторы, так как при малейшем его избытке раствор приобретает хорошо заметный розовый цвет.

Помимо описанных применяют ряд других индикаторов.

**Кривые окислительно-восстановительного титрования**.

При анализе окисляющихся или восстанавливающихся веществ необходимо подобрать подходящий для данных условий титрант, определить возможность титрования и способ фиксации точки эквивалентности - индикаторный или инструментальный. Иссле­дование процесса титрования в редокс-метрии (как И в других ме­тодах осуществляется при помощи кривых титрования – графических зависимостей потенциала редокс-пар определяемого вещества или титранта от объема добавленного титранта.

Ошибки титрования – индикаторные ошибки.

**ГРАВИМЕТРИЯ.**

При гравиметрическом *(от* лат. grаvitаs - вес) анализе из на­вески вещества или материала получают осадок или остаток, кото­рый взвешивают. Гравиметрические методы основаны на законах сохранения массы и постоянства состава веществ. Гравиметрический анализ отличается высокой точностью (до 0,2 %) и хорошей вос­производимостью. Встречается несколько разновидностей гравиметрического анализа.

**Методы** осаждения. В методах осаждения анализ проводят по массе осадка, образовавшегося при реакции вещества с каким-либо реагентом. Осадок отделяют, промывают, высушивают, прокаливают (если нужно) и взвешивают. Если реакция осаждения проходит стехиометрично, то по массе осадка можно рассчитать коли­чество вещества, вступившего в реакцию.

**Пример.** Содержание Са2+ в солях можно определить методом осаждения, используя в качестве реактива оксалат аммония:

CaCl2 + (NH4)2C204 СаС2О4 (т) + 2N Н4Сl

Осадок СаС2О4 промывают, высушивают и прокаливают. При этом оксалат каль­ция переходит в оксид кальция:

СаС2О4 (т) → СаО (т) + С02 (г) + СО (г)

Образовавшийся оксид кальция взвешивают и по его количеству рассчитывают содержание кальция. в анализируемом веществе.

 Многие осадки при прокаливании изменяют свой состав, поэтому различают *осаждаемую* и *гравимеmрuческую* формы осадка. В приме­ре с определением кальция сначала была получена осаждаемая форма осадка СаС2О4; осадок при прокаливании перешел в грави­метрическую - СаО. В ряде случаев, например, при осаждении Ва2+ серной кислотой, состав осаждаемой (BaS04) и гравиметриче­ской форм не отличается. Осаждаемые и гравиметрические формы для некоторых элементов приведены в табл. 32.

т а б л и ц а 32

Осаждаемые и гравиметрические формы при гравиметрическом определении отдельных элементов и веществ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ион | Осаждающий реактив | Осаждаемая форма | Гравиметрическая форма |
| К+ |  HC1О4  | КСlO4 | КСlO4 |
| Сu2+ | NH4SCN | Cu(SCN)2 | CuO |
| Sr2+ | H2S04 | SrS04 | SrS04 |
| Zn2+ | (NH4)2S | ZnS | ZnO |
| Cd2+  | (NH4)2S | CdS | CdS |
| АlЗ+ | NН3 | Аl(ОН)3 | Аl2О3 |
| РЬ2+ | H2S04 | PbS04 | PbS04 |
| As5+ | MgCl2, NН3 | MgNH4AsO4 | Mg2As2O4 |
| Bi3+ | НСl, Н2О | BiOCl | BiQCl |
| *Вг* | АgNО3 | AgBr | AgBr |
| Ni2+ | Диацетилдиоксимникеля | Диацетилдиоксиматникеля | Диацетилдиоксиматникеля |

**Методы отгонки**: Применяют в нескольких - модификациях: а)определяемое вещество отгоняют из смеси и образовавшийся отгон взвешивают; б)определяемое вещество отгоняют, поглощают каким-либо поглотителем (раствором реактива, адсорбентом) и взвешивают поглотитель, по прибавке в массе определяют количе­ство отгона; в)определяемое вещество отгоняют из точной навески, после окончания отгонки навеску снова взвешивают и по разнице в массе определяют количеств отгона. Методом отгонки часто опре­деляют влажность веществ, которую рассчитывают по разнице массы после высушивания навески вещества до постоянной массы.

По типу метода, применяемого для обработки вещества, разли­чают: химические гравиметрические методы - осадок получают с помощью химической реакции;' электрогравиметрические ме­тоды - используют электроосаждение на электроде, который затем взвешивают; термогравиметрические методы - регистрируют из­менения массы образца при его нагревании. Гравиметрический анализ проводят в такой последовательности: отбирают среднюю пробу; взвешивают навеску; растворяют ее; осаждают опреде­ляемое вещество; отделяют осадок фильтрованием; промывают оса­док; высушивают, прокаливают и взвешивают осадок; вычисляют результат. Гравиметрический анализ применяют для определения ряда химических веществ и лекарственных препаратов.

**ТЕХНИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Средняя проба.** Отбирается приемами, описанными ранее. Отобранный образец измельчают в ступке: перемешивают и берут навеску для анализа. Взвешивание производят на аналитических весах. Из практи­ческого опыта гравиметрического анализа известно, что оптималь­ная масса гравиметрической формы для кристаллических осадков 0,5 г, для аморфных - 0,1 г. Ввиду того, что осаждаемая форма отличается по массе от исходной навески, необходимо производить расчет навески анализируемого материала. Расчет ведут по урав­нению реакции.- В случае совпадения состава осаждаемой и грави­метрической форм используют аналитический фактор – отношение молярных масс:

*F* = *тМ А /(пМв),*

где *т* и *n* - коэффициент уравнения реакции.

При расчете по уравнению реакции составляют пропорцию.

Пример. В реакции FеСlз+3NНз+3Н2О→FеОНз(т)+ЗNН4Cl

 2Fе(ОН)3(т)→ Fе203 + 3Н2О (г)

2 моль FеСl3. 6Н2О соответствует 1 молю Fе2О3. Следовательно; для получения 0,1 г Fе2О3 (учитывая, что Fе(ОН)з аморф­ный осадок необходимо взять навеску FеСl3. 6Н2О:

Если состав осаждаемой и гравиметрической форм совпадает, в расчетное уравнение можно подставить заранее рассчитанный аналитический фактор, тогда уравнение упрощается:

x=0,1F (для аморфных осадков)

х = 0,5Р (для кристаллических осадков)

На технических весах отвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. На­веску взвешивают в бюксе, высыпают в стакан и затем определяют массу пустого 'бюкса. По разности масс заполненного и пустого бюкса определяют величину навески.

Растворение навески. Навеску помещают в стакан и растворяют в дистиллированной воде. В некоторых случаях (при медленном растворении) стакан подогревают на асбестовой сетке или водяной бане. Если вещество нерастворимо в воде, применяют кислоту или «царскую водку» или сплавление с щелочами. Полученный раствор нейтрализуют, осаждают мешающие вещества и отфильтровывают, осадок промывают водой до полного вымывания необходимого ве­щества. Фильтраты объединяют Осаждение. Прежде всего, подбирают реагент-осадитель, поз­воляющий произвести наиболее полное осаждение. При этом учи­тывают произведение растворимости осадка, которое должно иметь значение не меньше 1.10-8-1.10-10.

Количество вещества, остающееся в растворе после осаждения, не должно. превышать 0,lмг. Чаще всего применяют реактивы по­зволяющие получать гидроксиды, карбонаты, сульфаты сульфиды, оксалаты, фосфаты металлов. При выборе осадителя учитывают способность реагента к улетучиванию, так как он при неполной промывке *осадка* легко удаляется при прокаливании и не вызывает ошибок. Часто для осаждения используют соединения аммония ~ гидроксид, карбонат, оксалат и др., которые улетучиваются при прокаливании.

Для полноты осаждения необходимо добавлять избыток осадителя. Обычно добавляют полуторное количество осадителя. Большой избыток осадителя может вызвать растворение осадка вследствие образования комплексов, поэтому полуторный избыток осадителя необходимо рассчитать по уравнению реакции осаждения.

Для количественного осаждения осадка кроме подбора ocaди­теля важно выполнить ряд условий. Осадок дол­жен иметь минимальную растворимость. Осаждение кристалличе­ских осадков необходимо вести из подогретых и разбавленных раст­воров, осадки в этом случае укрупняются; аморфные осадки осаждают из концентрированных растворов, при этом происходит их уплотнение. Осадитель необходимо добавлять медленно, перемеши­вая раствор стеклянной палочкой. После осаждения необходимо про­верить полноту осаждения, добавив после отстаивания осадка по стенке стакана 1-2 капли раствора реагента. Отсутствие помут­нения в месте падения капель указывает на полноту осаждения. Кристаллические осадки оставляют на некоторое время для созревания, при котором происходит укрупнение кристаллов. Созревший осадок легче отфильтровать и промыть. Аморфные осадки отфильтровывают и промывают сразу после осаждения. чтобы облегчить фильтрование, после осаждения добавляют до 100 см3 воду или раст­вор легко удаляющегося электролита, содержащего одноименные ионы (для уменьшения растворимости осадка). Осаждение целесо­образно проводить из подогретых растворов, при этом происходит коагуляция коллоидных частиц, укрупняются частицы коллоидных осадков, у кристаллических осадков образуются более крупные кристаллы. Перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают для уменьшения растворимости осадка. Играет роль также ско­рость осаждения. Аморфные осадки осаждают быстро, кристалли­ческие -- медленно для укрупнения образующихся кристаллов.

**Фильтрование.** Осадки отфильтровывают через стеклянные или бумажные беззольные фильтры. Стеклянные фильтры применяют при фильтровании крупнокристаллических, бумажные фильтры - мелко­кристаллических и аморфных осадков. Беззольные фильтры разли­чают по диаметру (6, 7, 9 и 11см) и по плотности. Наименее плот­ные фильтры имеют на обертке черную или красную ленту, средней плотности фильтры - белую, плотные фильтры - синюю. Аморфные осадки филь­труют через фильтры с малой плотностью, кристаллические ­средней и большой плотности. Для ускорения .процесса сначала про­пускают через фильтр прозрачную жидкость, затем в стакане про­мывают осадок, декантируя промывные воды, и стеклянной палоч­кой с резиновым наконечником осадок полностью переносят на фильтр.

**Промывание.** Малорастворимые осадки промывают дис­тиллированной водой, если осадок частично растворим, то для понижения, растворимости его промывают 1-3%-ным раствором, осадителя (если он летуч) или вещества с одноименными ионами. Промывают осадок в стакане, после переноса на фильтр - не­сколько раз на фильтре, стараясь при этом, чтобы осадок собрался в вершине обратного конуса фильтра. Непромытый осадок на фильтре оставлять нельзя - он быстро растрескивается. Промыва­ние осадка производят 3-4 раза. Аморфные осадки во избежание пептизации (растворения) промывают 2-3%-ным раствором ни­трата аммония, который как электролит препятствует пептизации. В конце промывания промывные воды проверяют на полноту уда­ления мешающих ионов.

**Перевод осадка в гравиметрическую форму.** Промытый осадок высушивают и, если необходимо, озоляют и прокаливают. Условия перевода в гравиметрическую форму зависят от свойств получен­ного осадка и его стабильности. Иногда применяют высушивание без нагревания путем последовательной промывки осадка водой, спиртом и эфиром и удаления следов эфира, продувкой сухим воз­духом. Таким способом высушивают легко разлагающиеся осадки. Высушивание в сушильном шкафу при 100-120 оС используют для осадков, разлагающихся нестехиоме­трично при более высоких температурах, и с целью повышения массы осадка и увеличения точности анализа. Например, при опре­делении Ni2+ получают имеющий большую массу осадок диацетил­диоксимата никеля и высушивают его при 100 оС. Дальнейшее на­гревание осадка приводит к разложению диацетилдиоксимата и уменьшению массы осадка, что снижает точность определений.

Озоление и прокаливание применяют при получении либо ста­бильных в химическом отношении осадков (сульфаты, сульфиды, хлориды), либо образовании стабильных гравиметрических форм, например оксидов металлов. При прокаливании с осадком могут происходить химические превращения, при которых получается стабильная гравиметрическая форма. Например, при прокалива­нии CaC2О4 Н2О проходят следующие химические реакции:

CaC2О4 Н2О → CaC2О4+ Н2О (130--1400 С)

2CaC2О4 →2СаСО3+ 2С02 (390--4300 С)

СаСО3 → СаО+СО2 (600--7000 С)

Вследствие этого режим прокаливания необходимо выбирать термографическим методом, наблюдая изменения массы осадка при повышении температуры. При этом можно подобрать режим, обеспечивающий необходимую стабильность массы осадка. Температура прокаливания осадков не должна превышать 110оС, дальнейшее повышение температуры приводит к разложе­нию гравиметрических форм.

Техника высушивания и прокаливания имеет ряд особенностей. Высушивание осадков производят при 105­- 1200С*,* помещая воронку с фильтром и осадком на 5-10 мин в су­шильный шкаф. Вещества, которые в ходе анализа подвергаются высушиванию до постоянной массы (например, при определении влажности), сушат в бюксах длительное время, периодически взвешивая осадок. Перед взвешиванием бюкс с веществом охлаждают в эксикаторе в течение *30-50* мин. Сжигание и прокаливание осадков производят в тиглях, предварительно тщательно вымытых, прокаленных, охлажденных в эксикаторах и взвешенных. Прокаливание и взвешивание тигля повторяют несколько раз до постоянной массы. Во взвешенный тигель осторожно помещают фильтр с осад­ком. Перенос фильтра с осадком из воронки в тигель выполняют над листом чистой бумаги и случайно выпавшие частицы осадка стряхивают с бумаги в тигель. Сжигают фильтр в тигле над пламенем газовой горелки, стремясь, чтобы он медленно обугливался, но не горел, во избежание потерь осадка. Тигель с осажденным осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при определенной температуре 30-40 мин. Тигель с осадком после прокаливания охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процедуру прокаливания и взвешивания повторяют до достижения осадком постоянной массы. Если осаждаемая и гравиметрическая формы не отличаются друг от друга, прокаливание ведут при *300-600* 0С; в случае необ­ходимости перевода осаждаемой формы в гравиметрическую тем­пературу повышают до 900-1100 0С. Содержание определяемого вещества (в %) рассчитывают по формулам *q=aF; C=aF100/p; C=aF100W/V, где q* - масса определяемого вещества; *F* - аналитический фактор; *а -* масса весовой формы; *р* - навеска анализируемого образца; *V* ~ объем анализируемого раствора.

Чтобы результаты гравиметрического анализа были точны, осадки, получаемые при проведении анализа, должны отвечать ряду требований: иметь постоянный химический состав; быть практиче­ски нерастворимыми в воде (их растворимость не должна превышать 1.10-5 моль/л); потери осадка при проведении операций анализа должны быть минимальны; иметь структуру, позволяющую провести все операции анализа - фильтрование, промывание, превращение в гравиметрическую форму. Некоторые осадки (сульфиды), легко образуют коллоидные растворы и адсорбируют на себе другие компоненты. Такие, осадки использовать для анализа нельзя. **ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Гравиметрические методы применяют при анализе большинства веществ и фармацевтических препаратов. Наиболее часто определяют количество летучих веществ и воды и различного типа золь­ность препаратов.

Количество летучих веществ и воды определяют высушиванием вещества до постоянной массы при температуре, которая указы­вается в статьях на лекарственные препараты и в ГОСТах на вещества и сырье. Навеску вещества помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105-110°С в течение определенного времени (1-1,5 ч). Бюкс с навеской охлаждают в экси­каторе и снова взвешивают. Если разница массы бюкса между взве­шиваниями не превышает 0,0005 г, считают, что препарат высушен до постоянной массы. Если разница в массе превышает 0,0005, Г, высушивание повторяют. Расчет влажности (в %) проводят по формуле

*q* = *(а* - *р) 100/;а*

где *а* - величина исходной навески, г; *р* - высушенная навеска; г.

При определении кристаллизационной воды навеску вещества прокаливают в муфельной печи 30-40 мин при 300-400 0С, после чего охлаждают и взвешивают.

Кроме влажности и летучих веществ многие вещества, препа­раты, лекарственные растения анализируют на содержание различ­ных видов золы. Обычно определяют: а)количество общей золы; б)количество золы, нерастворимой в HCl (соли серебра, ртути, силикаты); в) количество сульфатной золы (соли бария, кальция, стронция, силикаты). Количество общей золы определяют, сжигая и прокаливая в тигле до постоянной массы навеску 3-5 г вещества. Если необходимо определить золу, нерастворимую в соляной кис­лоте, к остатку в тигле после прокаливания добавляют 2-3 см3 раствора хлороводородной кислоты, закрывают часовым стеклом тигель и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. К содержи­мому тигля добавляют 5 см3 горячей воды, осадок отделяют на фильтре и промывают горячей водой до исчезновения реакции на Сl. Фильтр с осадком высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают. Определение сульфатной золы производят, обрабаты­вая, навеску препарата в тигле 0,5-1 см3 концентрированной H2S04. Избыток серной кислоты удаляют при нагревании тигля на сетке или песчаной бане. Тигель с осадком прокаливают до постоянной массы.

Ряд фармацевтических препаратов - сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамина и др. - опре­деляют количественно гравиметрическим способом. Пример. Сульфат натрия определяют следующим способом. Точную навеску (около 0,25 г) высушенного сульфата, натрия растворяют в небольшом количе­стве воды (25 см3), доводят объем раствора до 200 см3, добавляют 1 см3 8%-ной НСl и нагревают до кипения. К подогретому раствору добавляют 10 см3 горячего 5% -ного раствора хлорида бария, нагревают смесь на водяной бане 30 мин для созревания осадка, охлаждают раствор с осадком и фильтруют через плотный (синяя лента) беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на хлориды (проба с раствором AgNO3). Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу при 100-110 оС, сжигают фильтр над пламенем газовой горелки (следя, чтобы фильтр не загорелся), затем прокаливают -в муфельной печи при 6000С. После охлаждения остаток в тигле смачивают несколькими каплями концентри­рованной серной кислоты и снова прокаливают до постоянной массы. Прокаленный осадок в тигле охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Гравиметрический анализ широко применяется также как ар­битражный метод анализа, проводимый при получении сомнитель­ных результатов по другим методам анализа. Гравиметрическим путем обычно проводят все определения, требующие высокой точ­ности и надежности, особенно при анализе состава веществ.