

*Московский Государственный  
Университет им. М.В.Ломоносова*

*Химический факультет  
Кафедра аналитической химии*

**ЗАЧЕТНАЯ ЗАДАЧА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ:**

*Определение меди и цинка в сплаве.*

*Работа студента  
20X группы  
XXXXXX X.X.*

*Преподаватель  
К.х.н., доцент XXXXXX X.X.*

***Москва, 2001***



3.6. Гравиметрическое определение цинка.....	21
3.6.1. Приготовление раствора для гравиметрического определения цинка .....	22
3.6.2. Определение цинка с 8-оксихинолином.....	22
ВЫВОДЫ.....	24
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	25

## ***Цель работы***

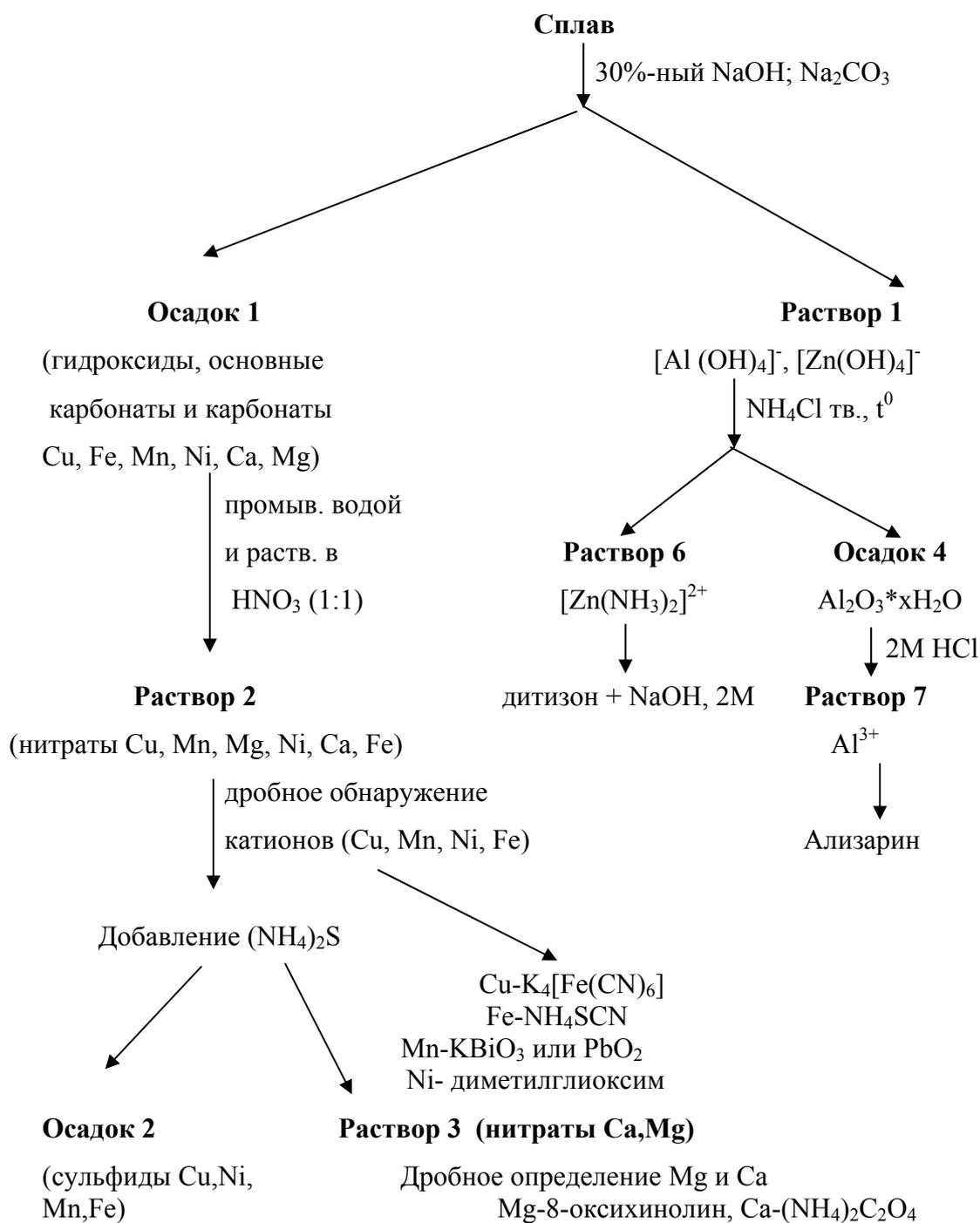
Целью данной работы является проведение качественного анализа образца и количественное определение в нем двух элементов из числа присутствующих, используя классические методы анализа – гравиметрию и титриметрию.

# 1. Качественный анализ

Полученный объект представлял собой кусочки сплава золотисто-желтого цвета. При растворении в азотной кислоте сплав дает голубой раствор, что говорит о том, что это сплав на основе меди. В литературе[1] найдено, что в таких сплавах могут быть обнаружены Zn, Al, Sn, Sb, Fe, Ni, Cd, Pb, Mn.

Результаты качественного анализа по схеме 1 приведены в таблице 1.

Схема 1.



## Качественный анализ сплава.

N	Испытуемый объект	Реагент, Действие	Наблюдения	Выводы	Предполагаемый состав	
					Раствор	Осадок
1	Кусочки сплава	NaOH, 30%	Выделяются пузырьки газа, Выпадает голубой осадок 1	В сплаве есть Al или Zn, Возможно Cu	Раствор 1: [Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Осадок 1: Гидроксиды, Основные карбонаты Cu, Mn,
2	Осадок 1	HNO <sub>3</sub> (1:1)	Растворение осадка с образованием голубого раствора 2	Возможно есть медь, нет сурьмы	Раствор 2: Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	
3	Раствор 2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , t <sup>0</sup>	Черный осадок 2	Возможно есть медь	Раствор 3: Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Осадок 2: Cu <sub>2</sub> S
4	Осадок 2	HNO <sub>3</sub> , 3M, t <sup>0</sup>	Осадок полностью растворился с образованием голубого раствора 4		Раствор 4: Cu <sup>2+</sup>	
5	Раствор 2	NH <sub>4</sub> SCN	Красное окрашивание	Есть Fe <sup>3+</sup>		
6	Раствор 2	NaBiO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> конц.	Нет малинового окрашивания раствора	Нет Mn <sup>2+</sup>		
7	Раствор 4	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Красно-бурый осадок			Cu[Fe(CN) <sub>6</sub> ]
8	Раствор 3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (микрочетал-лоскопическая)	Нет ни игольчатых кристаллов, ни осадка	Нет Pb <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	
9	Раствор 3	Na <sub>2</sub> S	Нет желтого осадка	Нет Cd <sup>2+</sup>		
10	Раствор 4	NH <sub>3</sub>	Интенсивное характерное синее окрашивание	Есть Cu <sup>2+</sup>	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	
11	Раствор 3	8-оксихинолин	Нет осадка	Нет Mg <sup>2+</sup>		
12	Раствор 3	Диметилглиоксим, 2M NH <sub>3</sub>	Алое окрашивание	Есть Ni <sup>2+</sup>		
13	Раствор 1	NH <sub>4</sub> Cl тв., t <sup>0</sup>	Хлопьевидный белый осадок	Возможно есть Sn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Раствор 5: [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	Осадок 3: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *xH <sub>2</sub> O SnO <sub>2</sub> *xH <sub>2</sub> O
14	Осадок 3	HCl, 3 M, t <sup>0</sup>	Полное растворение осадка		Раствор 6: Sn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	
15	Раствор 6	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Появилась белая муть	Есть Sn <sup>2+</sup>		
16	Раствор 6	Ализарин+ CH <sub>3</sub> COOH, t <sup>0</sup>	«лак» не образуется.	Нет Al <sup>3+</sup>		Содержит Al <sup>3+</sup>

17	Раствор 5	CH <sub>3</sub> COONa+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	Белый осадок	Есть Zn <sup>2+</sup>		Zn[Hg(SCN) <sub>4</sub> ]
18	Раствор 5	Дитизон + NaOH, 2М	Характерное красное пятно	Есть Zn <sup>2+</sup>		

На основе данных проведенного качественного анализа можно сделать вывод, что данный образец – сплав на основе меди, содержащий цинк, как второй основной компонент, то есть латунь. В ходе анализа литературы было найдено, что содержание меди в латунях составляет от 50 до 90%, цинка – от 3 до 40%, содержание микрокомпонентов – Sn, Pb, Fe, Mn, Al, Ni – в сумме составляет до 6%.

## 2. Обзор литературы

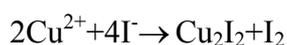
### 2.1. Методы определения меди.

#### 2.1.1. Титриметрические методы.

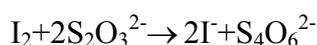
Наибольшее распространение из титриметрических методов получили комплексонометрический и иодометрический методы.

##### 2.1.1.1. Окислительно-восстановительное титрование.

**Иодометрический метод** основан на реакции восстановления иодидом калия двухвалентной меди до одновалентной формы, при этом выделяется очень мало растворимый иодид меди и элементарный иод:



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению:



Йодометрическому определению меди мешают окислители, которые также выделяют йод из йодида калия, например, соли железа(III). Влияние железа может быть устранено добавлением фторида аммония, который образует с ионом железа (III) устойчивый комплексный ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , не реагирующий с йодидом калия вследствие значительного понижения окислительно – восстановительного потенциала.

При йодометрическом определении необходимо строго регулировать pH раствора. При низкой концентрации ионов водорода получаются пониженные результаты определения меди, так как часть йода расходуется на окисление

меди (I). При  $pH > 5$  мышьяк (V) выделяет йод из йодида калия и получаются повышенные результаты. В этих условиях реакция восстановления меди йодидом калия идет очень медленно, конечная точка титрования становится не резкой и оттитрованный бесцветный раствор через некоторое время синееет. Мышьяк (III) и сурьма (III) мешают, так как они титруются йодом. Обычно эти элементы находятся в пятивалентном состоянии, так как при разложении применяют азотную кислоту. Окисляющие вещества (окислы азота) после разложения пробы должны быть удалены из раствора.

Серебро, свинец, висмут и цинк в тех количествах, в которых они встречаются в медных рудах, не мешают определению. Определению мешают молибден, ванадий, селен и большое количество кальция, образующего со фтором малорастворимый фторид с которым соосаждается немного меди.

Для поддержания  $pH$  раствора в нужных пределах ( $< 5,5$ ) прибавляют бифталат калия. [2].

Предложено проводить иодометрическое титрование меди(II) в присутствии поливинилпирролидона, предотвращающего выделение осадка  $Cu_2I_2$  и устраняющего тем самым ошибки, связанные с адсорбцией иода на этом осадке, и снижающего его летучесть [4].

**Броматометрический метод** предполагает выделение меди дитизионом, оксихинолином, растворение осадка и титрование бромат-бромидным раствором в присутствии метилового оранжевого. Разработан метод броматометрического определения меди с предварительным выделением ее дифенилтиовиолуровой кислотой.

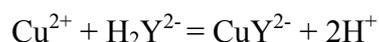
При **перманганатометрическом** окислении  $Cu(I)$  ее предварительно выделяют тиосульфатом или роданидом. Избыток роданида титруют раствором перманганата [4]. Метод применим для определения меди в электролитических ваннах. Погрешность определения 0,65-8,5%. Метод приме ним в присутствии фосфорной кислоты. [3]. Показана возможность осаждения 1-60 мг меди действием 2-(о-оксифенил)-бензоксазола в среде ацетатного буфера. Осадок фильтруют, растворяют в серной кислоте, титруют раствором перманганата. Метод рекомендован для определения меди в латунях и бронзах.

Прямое титрование солей меди (II) возможно солями металлов в низших степенях окисления. Описано определение  $Cu(I)$  и  $Cu(0)$  в смеси после окисления их железом (II) до  $Cu(II)$  и последующего титрования избытка железа

бихроматом калия. Солянокислый раствор соли двухвалентной медититруют  $\text{SnCl}_2$  в присутствии роданид-ионов и нескольких капель молибдата аммония в качестве индикатора. Титрование  $\text{Cu(II)}$  аскорбиновой кислотой проводят в присутствии индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенола до его обесцвечивания.

#### 2.1.1.2. Комплексонометрическое титрование.

Комплексонометрическое титрование раствором ЭДТА позволяет определить медь в разнообразных по составу природных и промышленных объектах.



ЭДТА, однако, образует прочные комплексы со многими катионами, поэтому необходимо отделение меди, введение маскирующих агентов и регулирование кислотности среды. Существуют несколько способов определения конца комплексонометрического титрования: визуальный, спектрофотометрический, амперометрический.

При визуальном титровании конечную точку титрования устанавливают с помощью металлохромных индикаторов, в качестве которых наиболее часто используются гетроциклические азосоединения, а также трифенилметановые красители и другие соединения, образующие с медью окрашенные комплексы.

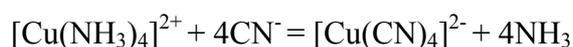
Ионы меди образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости  $6,3 \cdot 10^{18}$  ( $I=0,1$  при  $20^\circ\text{C}$ ). Условия прямого титрования меди определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии мурексида, образующего с медью комплекс зеленовато-желтого цвета, когда вся медь оттитрована, раствор окрашивается в вишнево-розовый или лиловый цвет; титрование можно проводить на холоду при  $\text{pH}=6$  (в этих условиях константа устойчивости комплексона меди равна  $1,4 \cdot 10^{14}$ ). Титрование в присутствии ПАН проводят при  $70^\circ\text{C}$  при  $\text{pH}=5$ . Окраска в конечной точке титрования изменяется из фиолетовой (цвет комплекса меди с ПАН) в зеленую (наложение желтой окраски ПАН и голубой окраски комплексона меди). При  $\text{pH}=5$  условная константа устойчивости комплексона меди равна  $2,2 \cdot 10^{12}$ . [3].

Никель, кобальт, кадмий, цинк, железо и другие металлы, которые не выделяются тиосульфатом в кислой среде, не мешают определению меди.

### 2.1.1.3.Осадительное титрование

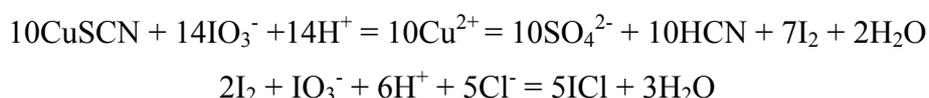
Выделение меди(II) в осадок проводят как неорганическими, так и органическими (в основном серосодержащими) осадителями.

Цианометрическое определение меди основано на титровании аммиачного раствора цианидом калия.



Показана возможность определения меди с погрешностью, не превышающей 1%, в присутствии цинка, железа(III), мышьяка(III,V), сурьмы(III,V), висмута и свинца путем титрования горячего тартратно-щелочного раствора цианидом калия до исчезновения синей окраски аммиаката. Мешают олово(II), никель и кобальт.

Тиоцианатный метод основан на осаждении нерастворимого тиоцианата меди(I) после ее восстановления сернистой кислотой в слабокислом растворе. Определение может быть закончено взвешиванием этого осадка, но обычно его растворяют и титруют раствором йодата калия или перманганата калия.



Осаждению препятствуют: окислители, высокая кислотность раствора, избыток в нем аммонийных солей или избыток в нем осаждающего реактива-тиоцианата аммония. Загрязняют осадок: свинец, ртуть, благородные металлы, теллур и селен. Не мешают определению: висмут, сурьма, олово, мышьяк, железо, никель, кобальт, марганец, цинк и кадмий.[4]

### *2.1.2. Гравиметрические методы.*

#### 2.1.2.1. Использование неорганических осадителей.

В качестве осадителей для осаждения меди в виде металла используются более электроотрицательные, чем медь металлы: железо, алюминий, цинк, кадмий, магний, а также мышьяковисто-кислый натрий, гипофосфонистая кислота и ее соли, соединения ванадия (II), уротропин, боргидрид натрия [4].

Тиокарбонат калия  $K_2CS_3$  осаждает медь из нагретого до  $80^\circ C$  раствора в виде сульфида  $CuS$ , который сушат при  $100-110^\circ C$ . Разработан метод определения меди в присутствии серебра, золота или платины.

Роданидный метод основан на осаждении нерастворимого роданида меди (I) после ее восстановления сернистой кислотой в слабокислом растворе. Раствор должен содержать не более 0,2 г меди в 100 мл, осадитель ( $NH_4CNS$ ) следует прибавлять в 3-5 кратном избытке. Роданид меди хуже растворим в холодных растворах, чем в горячих. Осаждают из горячих растворов с последующим охлаждением. Осаждению мешают окислители, высокая кислотность, избыток аммонийных солей.

В виде оксалата медь осаждается в присутствии  $CH_3COOH$ . Осадок сушат при  $130^\circ C$ .

При определении меди в виде тетророданомеркураата меди  $Cu[Hg(SCN)_4]$  медь осаждают из нагретого до кипения раствора содержащего серную или азотную кислоту, действием  $K_2[Hg(SCN)_4]$ . Осадок высушивают при  $100-110^\circ C$  и взвешивают. Определению меди не мешают равные количества железа (III), алюминия, хрома (III), нитрат-, сульфат-, и фосфат- ионов. Метод рекомендован для определения меди в медных рудах.

Соль Рейнке (тетророданодиаминохромат аммония) является избирательным реагентом для определения меди в присутствии многих посторонних ионов. Осаждение проводят как в кислом, так и в аммиачном растворе в виде  $[Cu(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$  после предварительного восстановления меди до одновалентного состояния оловом (II). Осадок сушат при  $110^\circ C$  [4,5].

Осаждение меди ферроцианидом калия проводят в аммиачном растворе.

#### 2.1.2.2. Использование органических осадителей.

Предложено 730 реактивов для определения меди, относящихся к самым различным классам органических соединений. Реакции протекают по механизму образования соединений, которые труднорастворимы. Внутриклеточные соединения с медью дают следующие реактивы: купферон, 8-оксихинолин, различные альдоксимы, кетоксимы, нитрозоафтоны, циклические соединения, имеющие в своем составе азот и серу [4,6].

Труднорастворимые комплексные соединения образуют различные амины, реактивы с гетероциклическими атомами азота (пиридин, хинолин и их производные).

8-Оксихинолин осаждает медь в уксуснокислом, аммиачном и щелочном растворах при pH=5.33 - 14.55. Осадок, высушенный при 105-110° С, соответствует составу  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ;  $f=0.1808$ . Показано, что оксихинолилат меди  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  устойчив только до 60° С, в то время как безводное соединение устойчиво до 300° С. Оксихинолиновый метод даёт возможность определения меди в присутствии многих металлов. В уксуснокислом растворе можно определять медь в присутствии берилия, магния, кальция, кадмия, свинца, мышьяка и марганца. Осаждая медь оксихинолином из растворов, содержащих гидроксид и тартрат натрия, можно определить её в присутствии алюминия, свинца, олова (IV), мышьяка (V), олова (V), висмута, хрома (III) и железа [4].

Медь осаждается спиртовым раствором  $\alpha$ -бензоиноксима в слабощелочной среде в виде хлопьевидного зеленого осадка состава  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCNOC}_6\text{H}_5)_2$ . Осадок высушивают при 105-110°С. Магний, марганец, кальций, кобальт, цинк и кадмий не мешают определению меди в аммиачной среде. Алюминий и железо можно связать сегнетовой солью [5,6].

Чаще всего из оксимов используется салицилальдиоксим. Реагент осаждает медь(II) в виде внутрикислотного соединения  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  в уксуснокислой среде, среде ацетатного буфера или ацетата аммония. Влияние железа устраняют предварительным осаждением его аммиаком или маскируют введением винной кислоты; большие количества никеля отделяют диметилглиоксимом. В кислой среде (pH 2,6-3,3) осаждается только медь (никель остается в растворе). Осадок сушат при 105°С и взвешивают. Преимуществом салицилальдоксима перед бензоиноксимом является возможность осаждения меди в кислой среде, что позволяет одновременно отделить медь от ионов всех других металлов, кроме золота и палладия, образующих салицилальдоксиматы, растворимые в кислотах.

## 2.2. Методы определения цинка.

### 2.2.1. Гравиметрические методы.

Для гравиметрического определения цинка применяют осаждение неорганическими реагентами (в виде двойного цинкаммонийфосфата, роданомеркуриата, карбоната и сульфида цинка из слабокислых сред, из щелочных растворов — осаждение тиацетамидом), осаждение органическими реагентами или электролитическое осаждение [7].

#### 1.2.1.1. Использование неорганических осадителей.

Цинкаммонийфосфат  $ZnNH_4PO_4$  осаждается количественно из сред, близких к нейтральным. Последующее прокаливание выделенного осадка до весовой формы — пирофосфата цинка — является одним из лучших гравиметрических методов его определения.[8]

Анализируемый раствор перед осаждением не должен содержать значительных количеств солей щелочных металлов и быть слабокислым, так как фосфат цинка растворим в щелочах и сильных кислотах. Для осаждения применяют 10%-ный раствор  $(NH_4)_2HPO_4$ . При использовании  $Na_2HPO_4$  или  $Na_2NH_4PO_4$  из осадка  $ZnNH_4PO_4$  трудно вымываются ионы  $Na^+$ . При осаждении цинкаммоний-фосфата оптимальное значение  $pH=6.6$ . Исследуемый раствор должен быть свободен от ионов, образующих нерастворимые фосфаты, например  $Cd^{2+}$  или  $Bi^{3+}$ , и от легко гидролизующихся ионов [7].

При комнатной температуре фосфорно-амонийная соль цинка осаждается в виде пластинок или призм. Для промывания осадка лучше всего применять горячий 1%-ный раствор двузамещенного фосфата аммония, предварительно нейтрализованный. Потеря  $Zn^{2+}$  в фильтрате и промывных водах не должна превышать 0.1—0.2 мг. При содержании цинка 20—200 мг ошибка определения не превышает  $\pm 3\%$ . Разложение  $ZnNH_4PO_4$  начинается при  $350^\circ C$  и полностью заканчивается при  $520^\circ C$ . Гравиметрическая форма при определении цинка - пирофосфат цинка  $Zn_2P_2O_7$ .



Роданомеркурат цинка  $Zn[Hg(SCN)_4]$  количественно осаждается из нейтральных или слабокислых растворов. Осадок роданомеркурата цинка слегка растворим в воде, спирте и эфире. Применению этого метода мешает  $Cu^{2+}$ , которая полностью осаждается,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и  $Cd^{2+}$ , осаждающиеся частично. Ионы  $Ag^+$  и  $Hg^+$  осаждаются в виде роданидов и мешают определению. Мешающее влияние  $Hg^{2+}$  можно устранить, если прибавить роданид-ионы в избытке, этим же способом можно уменьшить мешающее влияние  $Mn^{2+}$ .

Сероводород количественно осаждает ионы цинка в виде  $ZnS$  из сернокислых или муравьинокислых растворов при  $pH=2-3$ . В более кислых растворах возможно неполное осаждение, а в более щелочных — образование слизистых осадков [2,5,6]. При осаждении сульфида цинка из сернокислых растворов (0,01 М  $H_2SO_4$ ) необходимо учитывать возможность загрязнения осадка  $Fe$ ,  $Ni$  и  $Co$ , если они присутствуют в растворе, поэтому осадок необходимо 2—3 раза переосаждать. Ионы  $Tl^+$  и  $Ga^{3+}$  выпадают в осадок вместо с  $Zn^{2+}$ . При создании определенных условий хорошо происходит отделение  $Zn^{2+}$  от  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Al^{3+}$ . Двукратным осаждением при наличии муравьиной кислоты можно вести определение  $Zn^{2+}$  в присутствии большого количества  $Ni^{2+}$ , отделение от  $Co^{2+}$  происходит плохо.

Осадок сульфида цинка  $ZnS$ , полученный тем или другим путем, прокаливанием переводят в окись цинка или превращают в сульфат, реже прокаливают и взвешивают в виде сульфида. Гравиметрический метод с осаждением  $Zn^{2+}$  в виде сульфида в настоящее время утратил свое первостепенное значение. Предпочтительнее вести осаждение тиацетамидом из щелочных растворов. При этом выделяется хорошо фильтрующийся осадок  $ZnS$ .

Гексацианоферрат(II) калия и цинка  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  осаждается при титровании солянокислого раствора, содержащего цинк и хлорид аммония, титрованным раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Титрование этим методом должно проводиться при одинаковых температуре, кислотности, объеме раствора, количестве хлорида аммония и скорости титрования. В качестве индикаторов используются 10% растворы нитрата уранила и гексацианоферрата(III) калия с сульфатом железа (II). Определению мешают нитраты, окислители, большинство тяжелых металлов, кадмий, марганец, избыток железа.

### 1.2.1.2. Использование органических осадителей.

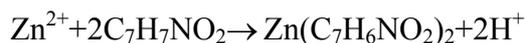
Оксихинолилат цинка осаждается при pH 4.6 - 13.4 в виде кристаллического зеленовато-желтого осадка, который при высушивании до 100°C имеет формулу  $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 1,5H_2O$ .



Осаждение цинка оксихинолином чаще ведут в слабокислых (минеральных) или в уксуснокислых растворах, реже - в щелочных растворах. При 130-140°C оксихинолилат полностью теряет воду и переходит в гравиметрическую форму  $Zn(C_9H_6ON)_2$ . Гравиметрический фактор равен 0,1850.

Осаждение оксихинолином в растворе NaOH позволяет отделить  $Zn^{2+}$  от  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{5+}$  и  $Bi^{3+}$ , если общая их концентрация не превышает 200 мг в 100 мл раствора. Этим методом можно определить  $Zn^{2+}$  даже в присутствии  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , если их концентрация не более 50 мг в 100 мл раствора, в противном случае необходимо переосаждение [7]. Медь хорошо маскируется тиомочевинной.

Антранилат цинка осаждается в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов в уксуснокислой среде. Другие ионы должны отсутствовать, pH среды - не менее 3.76, наибольшая полнота осаждения достигается при pH 4.72.



Цинкантранилат выделяется в виде белого кристаллического порошка, из разбавленных растворов - в виде шестигранных пластинок состава  $Zn(C_7H_6NO_2)_2$ . Возможно осаждение от 10 до 100 мг Zn.

### *2.2.2. Титриметрические методы.*

#### 2.2.2.1. Комплексонометрический метод.

Методы анализа с применением комплексонов являются не только наиболее распространенными методами определения макроколичеств ионов цинка, но и наиболее надежными, дающими вполне удовлетворительные результаты даже в присутствии ряда посторонних элементов. Ионы цинка образуют с ЭДТА бесцветный комплекс состава  $ZnY^{2-}$  с константой устойчивости  $3,27 \cdot 10^{16}$ . Прямое титрование цинка в присутствии 1-(2-

пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) проводят при  $\text{pH}=4,8-5,0$  в горячем растворе. Согласно другой методике,  $\text{Zn}^{2+}$  титруют комплексоном III (ЭДТА) в аммиачном буферном растворе с  $\text{pH} 10$  в присутствии индикатора эриохрома чёрного Т, причем изменение окраски в точке эквивалентности исключительно резкое. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 3.269 мг Zn. При титровании в щелочных растворах пригоден пирокатехиновый фиолетовый [2].

#### 2.2.2.2. Определение цинка с использованием маскирующих средств.

Для маскирования посторонних ионов в настоящее время используют такие вещества, как цианид и иодид калия, триэтаноламин, тирон, 2,3-димеркаптопропанол, тиосульфат, аскорбиновую кислоту, тартрат-ион и др.

Маскирование  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В качестве маскирующего средства при определении  $\text{Zn}^{2+}$  применяют  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Возможно определение  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ , маскируя последнюю определенным количеством тиосульфат-ионов. В противном случае маскируется и сам цинк. В качестве индикатора в этом случае используют ПАН. Предложено определение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в одной пробе при совместном присутствии. Сначала определяют сумму ионов обратным титрованием первоначально взятого избытка комплексона III раствором  $\text{ZnSO}_4$  по ксиленоловому оранжевому, затем в оттитрованный раствор вводят сухой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и выделившийся комплекс III титруют раствором  $\text{ZnSO}_4$ , при  $\text{pH}=5.7 - 6$  (определяют содержание меди). Количество цинка находят по разности. Ошибка определения составляет 0.2—1.5%. Ионы Cu можно также замаскировать восстановлением аскорбиновой кислотой или KI [7].

Большинство окислительно-восстановительных методов основано на выделении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в виде малорастворимых соединений, одним из компонентов которых являются вещества, способные окисляться или восстанавливаться. Наиболее распространены методы броматометрии и йодометрии. Используются и другие методы – аскорбинометрия, перманганатометрия, бихроматометрия, цериметрия [7].

### *2.3.Разделение меди и цинка*

Сероводородный метод состоит в том, что медь выделяется сероводородом в кислой среде, причем полное осаждение из горячих растворов (90°C) достигается при концентрации HCl, Составляющей 2М, а при 40°C – 4М. При взаимодействии сероводорода с  $Zn^{2+}$  сульфид цинка образуется только в слабокислой среде, а в сильноокислой – растворяется. Для отделения меди от цинка осаждение меди должно производиться при высокой концентрации ионов водорода.

Метод с иодидом калия основан на том, что при обработке подкисленных растворов солей меди (II) иодидом калия образуется нерастворимый иодид меди (I), а также выделяется иод. Данный метод обладает тем преимуществом, что на работе мало отражается присутствие посторонних ионов. Определению меди не мешают цинк, мышьяк, сурьма. Реакция обычно проводится в уксуснокислом растворе, необходим избыток иодида калия. Выделяющийся в ходе реакции иод переводят в иодид добавлением раствора тиосульфата натрия.

Метод с пиридин-роданидом состоит в том, что этот реагент образует нерастворимый комплекс с медью даже при нагревании до кипения, а для выпадения аналогичного комплекса цинка необходимо охлаждение до 0°C.

Медь можно отделить от цинка электролитически.[9].

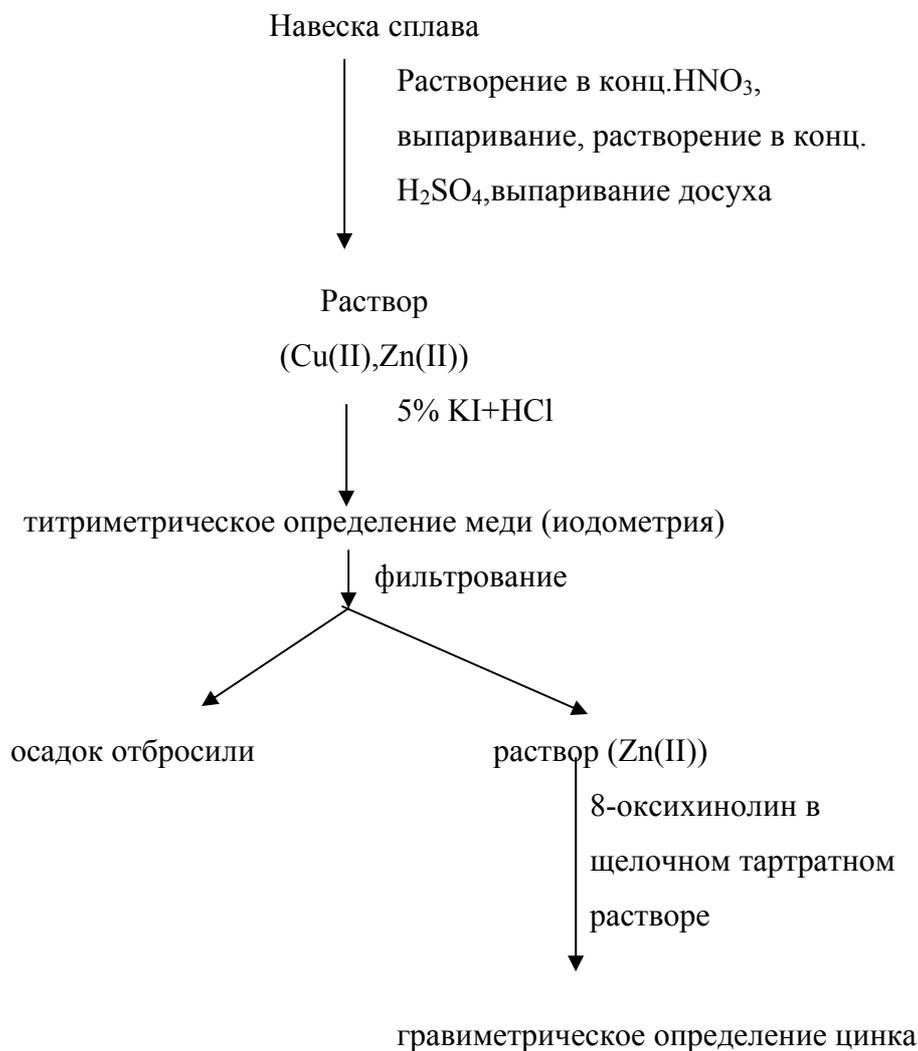
### *2.4.Выбор методик*

В результате анализа литературных данных были выбраны следующие методики:

1. Медь – иодометрическое титрование[3]. Методика достаточно проста и обладает достаточной специфичностью и точностью. Этой методике не мешают катионы металлов, присутствующих в образце.
2. Цинк – гравиметрический метод с 8-оксихинолином[9], т.к. осадок минимально загрязнен, осаждаемая форма легко переходит в гравиметрическую, которая вполне устойчива и имеет низкий гравиметрический фактор.

### 3. Количественный анализ

#### 3.1. Схема количественного анализа



#### 3.2. Расчет массы навески

Выданный образец является латунью с приблизительным содержанием компонентов:  $\text{Cu}$ -60-70%,  $\text{Zn}$ - 30-40%.

Для титриметрического определения меди необходимо приготовить раствор с содержанием меди, близким к оптимальному ( $\sim 0.05\text{M}$ ). Концентрация раствора титранта  $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05\text{M}$ . Исходя из этих данных рассчитываем массу навески по формуле (полагая, что содержание меди 60%):

$$m(\text{Cu}) = \frac{n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot \omega(\text{Cu})} = \frac{0.05 \cdot 64 \cdot 50}{1000 \cdot 0.6} = 0.2667(\text{г})$$

Поскольку при гравиметрическом определении цинка необходимо предварительное отделение меди, то удобно проводить осаждение 8-оксихинолината цинка из раствора титранта, содержащего медь уже в виде осадка

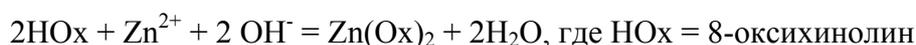
Гравиметрическое определение цинка осаждением с 8-оксихинолином можно проводить только после предварительного осаждения меди.

$$V_{\text{колбы}} = 50 \text{ мл};$$

$$V_{\text{аликвоты}} = 10 \text{ мл};$$

$$\omega\%(\text{Zn}) \sim 30\%;$$

Осаждение проводится по реакции:



$$F = M(\text{Zn}) / M(\text{Zn}(\text{Ox})_2) = 63.39 / 353.67 = 0.1849,$$

$m = 0.1 \text{ г}$  – масса гравиметрической формы;

Тогда масса навески сплава для растворения в кислоте (G)

$$G = m \cdot F / \omega(\text{Zn}) = 0.1849 \cdot 0.1 / 0.3 = 0.0623 \text{ (г)}$$

Таким образом, оптимально взять навеску 0.2667 (г) сплава – из нее можно будет определить титриметрически медь и ее избытком хватит для гравиметрического определения цинка.

### 3.3. Взятие точной навески

На аналитических весах взвесили бюкс с веществом. Затем осторожно пересыпали вещество в стакан на 400 мл. Бюкс с оставшимися частичками вещества взвесили, массу навески определили по разности значений двух взвешиваний

$$m(\text{бюкс} + \text{вещество}) = 9.9789 \text{ (г)}$$

$$m(\text{бюкса}) = 9.7101 \text{ (г)}$$

Тогда масса навески:

$$m(\text{навески}) = m(\text{бюкса} + \text{вещество}) - m(\text{бюкса}) = 9.9789 - 9.7101$$

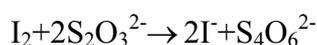
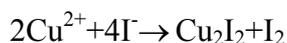
$$m_{\text{навески}} = 0.2688 \text{ г.}$$

### 3.4. Растворение навески

Точную навеску сплава перенесли во влажный стакан, добавили 20 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.), закрыли часовым стеклом и нагревали на песочной бане до полного растворения навески. Затем выпарили раствор досуха. Стакан охладили, добавили к сухому остатку 10 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривали на песочной бане до прекращения выделения белых паров. Охладили на воздухе. Остаток растворили в воде, перенесли в колбу на 50 мл и довели до метки.

### 3.5. Иодометрическое определение меди

Метод основан на реакциях:



Выделяющийся по первой реакции йод оттитровывают тиосульфатом. Индикатором служит крахмал.

Реагенты:

- 1). Стандартизованный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (~ 0.05M)
- 2). 5% раствор. KI
- 3). 1 % раствор крахмала
- 4). 1M раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$

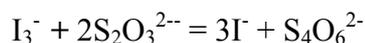
#### 3.5.1. Приготовление стандартного раствора бихромата калия

Так как концентрация раствора бихромата должна быть около 0.05 М, то масса навески бихромата равна:  $m(\text{навески}) = C \cdot V \cdot M \cdot f$ , где С – концентрация бихромата в растворе, V-объём колбы, f - фактор эквивалентности, М - молярная масса бихромата.  $m = 0.4903$  г.

$m(\text{навески}) = 0.4844$  г, соответственно концентрация бихромата равна 0.0494 М.

#### 3.5.2. Установление концентрации тиосульфата натрия бихроматометрическим методом.

Определение проводили методом замещения, основанным на реакциях:



Выделяющийся по первой реакции йод оттитровывали тиосульфатом. Индикатором служил крахмал.

В коническую колбу на 200 мл поместили 10 мл  $H_2SO_4$ , 10 мл раствора KI и аликвоту (10 мл) 0.0494 М  $K_2Cr_2O_7$ . Оставили на 5 мин. в темном месте, затем прибавили 100 мл воды и титровали раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски. Добавляли 2-3 капли крахмала и титровали до исчезновения синей окраски раствора.

*Результаты:*

$$\begin{aligned}
 V(Na_2S_2O_3): \quad & V_1 = 9.90 \text{ мл} \\
 & V_2 = 9.95 \text{ мл} \quad V_{cp} = 9.92 \text{ мл}; \\
 & V_3 = 9.95 \text{ мл} \\
 & V_4 = 9.90 \text{ мл} \\
 & V_5 = 9.90 \text{ мл} \\
 C(Na_2S_2O_3) &= 0.0494 \cdot 10 / V_{cp} = 0.0498 \text{ М.}
 \end{aligned}$$

### 3.5.3 Определение содержания меди.

Заполнили бюретку раствором тиосульфата и закрыли хлоркальциевой трубкой. В три конические колбы для титрования емкостью 100 мл внесли по 2 мл 1 М раствора  $H_2SO_4$ , 30 мл раствора KI и титровали раствором тиосульфата до желтой окраски суспензии. Затем добавили несколько капель крахмала и продолжили медленно титровать до совершенно-белого цвета суспензии [2].

*Результаты:*

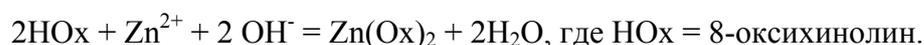
$$\begin{aligned}
 V(Na_2S_2O_3): \quad & V_1 = 11.05 \text{ мл} \\
 & V_2 = 11.10 \text{ мл} \quad V_{cp} = 11.05 \text{ мл}; \\
 & V_3 = 11.00 \text{ мл}
 \end{aligned}$$

$$m(Cu) = \frac{M(Cu) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot C(Na_2S_2O_3) \cdot V_{колбы}}{V_{аликвоты} \cdot 1000} = \frac{63.56 \cdot 11.05 \cdot 0.0498 \cdot 50}{10 \cdot 1000} = 0.1749 \text{ (г)};$$

$$\omega\%(Cu) = \frac{m(Cu)}{m_{навески}} \cdot 100 = \frac{0.1749}{0.2688} \cdot 100 = 65.06 \%$$

### 3.6. Гравиметрическое определение цинка

В основе метода лежит реакция:



### 3.6.1. Приготовление раствора для гравиметрического определения цинка

Цинк осаждали 8-оксихинолином из раствора щелочи, содержащего тартраты, что обеспечивало отделение от ионов алюминия.

Медь предварительно отделили осаждением в процессе титрования (см. Титриметрическое определение меди).

Раствор титранта (из 4 из 5 конических колб), полученный при титриметрическом определении меди отфильтровали несколько раз через бумажный фильтр «белой лента».

### 3.6.2. Определение цинка с 8-оксихинолином.

К раствору (после отделения меди) добавили 5 г винной кислоты и нейтрализовали NaOH по фенолфталеину, добавили 10-15 избыточных мл 2 М NaOH и 100 мл H<sub>2</sub>O. При помутнении раствор дополнительно фильтруют через фильтр с белой лентой.

Затем цинк осадили на холоду спиртовым раствором 8-оксихинолина (добавление из бюретки по каплям при перемешивании). Раствор с осадком нагрели ~ до 60<sup>0</sup>С и полученный кристаллический осадок желтого цвета отфильтровали через стеклянный тигель с фильтрующим дном номер 3. Осадок промыли горячей водой (~80<sup>0</sup>С) до бесцветных промывных вод. Довели до постоянной массы при 130<sup>0</sup>С.

#### Результаты:

Доведение тигля до постоянной массы:

$$m_1 = 12.7713 \text{ г ;}$$

$$m_2 = 12.7709 \text{ г ;}$$

$$m_3 = 12.7709 \text{ г ;}$$

$$m_{\text{тигль}} = 12.7709 \text{ г.}$$

Тигль с веществом:

$$m_1 = 13.1581 \text{ г ;}$$

$$m_2 = 13.1574 \text{ г ;}$$

$$m_3 = 13.1573 \text{ г ;}$$

$$m_4 = 13.1573 \text{ г ;}$$

$$m_{\text{тигль+вещества}} = 13.1573 \text{ г ;}$$

$$m_{\text{вещества}} = 13.1573 - 12.7709 = 0.3864 \text{ г}$$

Масса цинка равна:  $m_{Zn} = m_{\text{весовой формы}} \cdot F/0.8 = 0.3864 \cdot 0.1849/0.8 =$   
 $= 0.0893$  (г);

$$\omega\%(Zn) = \frac{0.0893}{0.2688} \cdot 100 = 33.22 \%$$

Анализируемый объект представлял собой томпак.

## **Выводы**

На основании проведенного качественного анализа содержание меди, определенное методом йодометрического титрования, составило:

$$\omega\%(\text{Cu}) = 65.06\%;$$

Содержание цинка, определенного гравиметрическим методом осаждения с 8-оксихинолином, составило:

$$\omega\%(\text{Zn}) = 33.22\%;$$

## **Список литературы:**

1. Моросанова С.А., Прохорова Г.В., Семеновская Е.Н. Анализ объектов М.,1978. С.71
2. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: Ньюдиамед, 1996. с.16
3. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. и др. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова. – М.; Высш. Шк.,2001 с.177-181,220-221,254-255.
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М.: Наука, 1990. С.280
5. Гиллербранд В.Ф., Мендель Г.Э., и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966 . с. 290-293.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969. с.123-150
7. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. с. 51, 2000
8. Анализ минерального сырья./Под. ред. Книпович Ю.Н. и Морачевского Ю.В. Л.: Госхимиздат, 1959 с.463-486.
9. Коростелев П.П. Химический анализ в металлургии. М:Металлургия,1984 с.274,302-303.