

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

*Химический факультет  
Кафедра аналитической химии*

**ЗАЧЁТНАЯ ЗАДАЧА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

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

*Преподаватель:  
XXXXXX X.X.*

***Москва, 2001***

## Оглавление

	Стр.
Цель работы.....	3
Качественный анализ.....	4
Обзор литературы.....	6
Титриметрические методы определения меди.....	6
Гравиметрические методы определения меди.....	7
Титриметрические методы определения алюминия.....	10
Гравиметрические методы определения алюминия .....	13
Экспериментальная часть.....	16
Схема количественного анализа.....	16
Расчет массы навески для титриметрического определения меди.....	16
Расчёт навески для гравиметрического определения алюминия.....	17
Взвешивание точной навески.....	17
Растворение навески.....	17
Установление концентрации тиосульфата натрия бихроматометрическим методом.....	18
Приготовление стандартного раствора бихромата калия... ..	18
Стандартизация тиосульфата натрия по бихромату калия..	18
Йодометрическое определение меди.....	19
Гравиметрическое определение алюминия.....	20
Отделение меди от алюминия.....	20
Осаждение алюминия.....	20
Выводы.....	22
Список литературы.....	23

## Цель работы

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

## Качественный анализ

Полученный объект представлял собой кусочки сплава серебристо-серого цвета. Для выбора способа растворения сплава и схемы последующего обнаружения катионов был предварительно определён тип сплава [1]. Для этого были проведены три опыта, в каждом из которых часть образца помещали в пробирку и прибавляли:

1. Несколько капель концентрированной HCl при нагревании, затем каплю 6 М HNO<sub>3</sub> и пару капель 10% -ного раствора NH<sub>4</sub>SCN. При этом ярко-красный осадок гексацианоферрата не образовывался. Следовательно, железо не присутствует в данном сплаве.
2. Несколько капель 3% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выделение газа и образование осадка Fe(OH)SO<sub>4</sub> не происходило. Следовательно, данный сплав не содержит магний.
3. Несколько капель 30% раствора NaOH. При этом наблюдалось бурное выделение пузырьков газа, характерное для алюминиевых сплавов.

Дальнейшее обнаружение компонентов сплава проводили по схеме 1, результаты представлены в таблице 1.

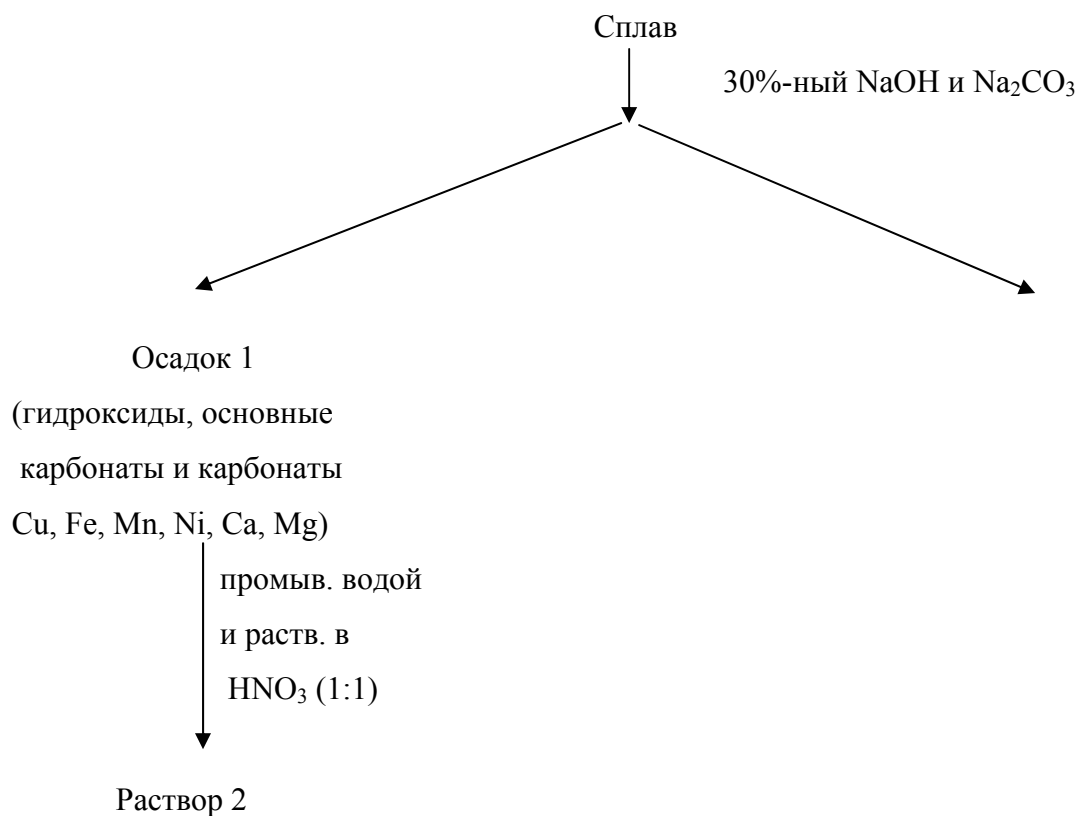


Таблица 1

Качественный анализ сплава.

№	Испытуемый объект	Реагент, действие	Наблюдения	Выводы	Предпогаемый состав	
					Раствор	Осадок
1	Кусочки сплава	NaOH, 30%	Выделяются пузырьки	В сплаве есть Al,	Раствор 1: [Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ,	Осадок 1: гидроксиды, ос-

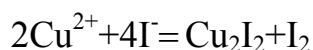
			газа, выпадает голубой осадок 1	возможно Cu	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$	новые карбонаты Cu, Mn, Mg
2	Осадок 1	$\text{HNO}_3$ (1:1)	Растворение осадка с образованием голубого раствора 2	Возможно есть медь	Раствор 2: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	
	Раствор 2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $t^0$	Черный осадок 2	Возможно есть медь	Раствор 3: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	Осадок 2: $\text{Cu}_2\text{S}$
4	Осадок 2	$\text{HNO}_3$ , 3M, $t^0$	Осадок полностью растворился с образованием голубого раствора 4		Раствор 4: $\text{Cu}^{2+}$	
5	Раствор 2	$\text{NaBiO}_3$ , $\text{HNO}_3$ конц.	Нет малинового окрашивания раствора	Нет $\text{Mn}^{2+}$		
6	Раствор 4	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красно-бурый осадок			$\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
7	Раствор 3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (микрoкристаллоскопическая)	Нет игольчатых кристаллов	Нет $\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	
8	Раствор 4	$\text{NH}_3$	Интенсивное характерное синее окрашивание	Есть $\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	
9	Раствор 3	8-оксихинолин	Нет осадка	Нет $\text{Mg}^{2+}$		
10	Раствор 3	Диметилглиоксим, 2M $\text{NH}_3$	Нет осадка	Нет $\text{Ni}^{2+}$		
11	Раствор 1	$\text{NH}_4\text{Cl}$ тв., $t^0$	Хлопьевидный белый осадок	Возможно есть $\text{Al}^{3+}$	Раствор 5: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	Осадок 3: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
12	Осадок 3	$\text{HCl}$ , 3 M, $t^0$	Полное растворение осадка		Раствор 6: $\text{Al}^{3+}$	
13	Раствор 6	Ализарин + $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $t^0$	Остается лак, ализарин обесцв.	Есть $\text{Al}^{3+}$		Содержит $\text{Al}^{3+}$
14	Раствор 5	$\text{CH}_3\text{COONa}$ + $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Белый осадок	Есть $\text{Zn}^{2+}$		$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
15	Раствор 5	Дитизон + $\text{NaOH}$ , 2M	Характерное красное пятно	Есть $\text{Zn}^{2+}$		

На основе данных проведенного качественного анализа можно сделать вывод, что данный образец – сплав на основе алюминия, содержащий медь и цинк.

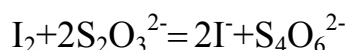
## Обзор литературы

### Титриметрические методы определения меди

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:



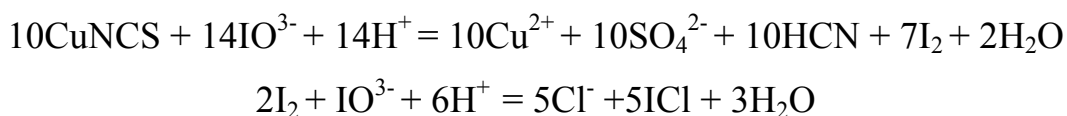
Иодометрическому определению меди мешает присутствие окислителей (окислы азота,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ), которые выделяют иод из иодида калия [2,3].

Предложено проводить иодометрическое титрование меди(II) в присутствии поливинилпирролидона, предотвращающего выделение осадка  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  и устраняющего тем самым ошибки, связанные с адсорбцией иода на этом осадке, и снижающего его летучесть [4].

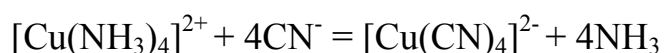
Броматометрический метод предполагает выделение меди дитизоном, оксихинолином, растворение осадка и титрование бромат-бромидным раствором в присутствии метилового оранжевого. Разработан метод броматометрического определения меди с предварительным выделением ее дифенитиовиолуровой кислотой.

Перманганатометрический метод включает окисление  $\text{Cu(I)}$  ее предварительно выделяют тиосульфатом или тиоцианатом. Избыток тиоцианата титруют раствором перманганата.

Тиоцианатный метод основан на осаждении малорастворимого тиоцианата меди(I) после её восстановления в слабокислом растворе сернистой кислотой. Полученный осадок растворяют и титруют раствором KI или  $\text{KMnO}_4$ .



Цианометрическое определение меди основано на титровании аммиачного раствора цианидом калия.



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

Комплексонометрический метод определения основан на способности меди образовывать прочный комплекс с комплексоном 3. Комплексонометрическое титрование меди можно проводить с разными индикаторами: 1-(2-пиридилазонафтол) (ПАН); мурексид; 1-(2-пиридилазо)-резорцин; 7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолин и другие. Комплекс меди с мурексидом окрашивает раствор в жёлтый или жёлто-зелёный цвет. Когда вся медь оттитрована, раствор окрашен мурексидом в вишнёво-розовый или лиловый цвет. На оттенок окраски раствора влияет окраска комплексоната меди с комплексоном 3, и тем более сильно, чем выше концентрация меди. Переход окраски в точке эквивалентности очень чёткий.

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

## Гравиметрические методы определения меди



В качестве неорганических осадителей используются более электроотрицательные чем медь металлы: железо, алюминий, цинк, кадмий, магний, а также мышьяковистокислый натрий, гипофосфонистая кислота и ее соли, соединения ванадия (II), уротропин, боргидрид натрия [4].

Тиокарбонат калия  $K_2CS_3$  осаждает из нагретого до  $80^{\circ}C$  раствора осадок  $CuS$ , который сушат при  $100-110^{\circ}C$ .

При определении меди в виде роданида рекомендуется сушить осадок при  $160^{\circ}C$ .

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

При определении меди в виде тетророданомеркуриата 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 Рейнеке (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.

Для осаждения меди используют также органические осадители. Предложено 730 реактивов для определения меди, относящихся к самым различным классам органических соединений. Реакции протекают по механизму образования соединений, которые труднорастворимы. Внутрикомплексные соединения с медью дают следующие реактивы: 8-оксихинолинкетоксимы, нитрозонафтоны, купферон, различные альдоксимы, циклические соединения, имеющие в

своем составе азот и серу [4,6]. Труднорастворимые комплексные соединения образуют различные амины, реактивы с гетероциклическими атомами азот, например пиридин, хинолин и их производные.

8-Оксихинолин осаждает медь в уксуснокислом, аммиачном и щелочном растворах при  $\text{pH}=5.33 - 14.55$ . Осадок, высушенный при  $105-110^\circ \text{C}$ , соответствует составу  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ;  $f=0.1808$ . Показано, что оксихинолинат меди  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  устойчив только до  $60^\circ \text{C}$ , в то время как безводное соединение устойчиво до  $300^\circ \text{C}$ . Оксихинолиновый метод даёт возможность определять медь в присутствии многих металлов. В уксуснокислом растворе её можно определить в присутствии бериллия, магния, кальция, свинца, мышьяка, кадмия и марганца. При осаждении меди 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  $\beta$ -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  $105-110^\circ \text{C}$ . Магний, марганец, кальций, кобальт, цинк и кадмий не мешают определению меди в аммиачной среде. Алюминий и железо можно связать сегнетовой солью [5,6].

Салицилальдиоксим осаждает  $\text{Cu}$  (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. Железо устраняют предварительным осаждением его аммиаком или маскируют введением винной кислоты; большие количества никеля отделяют диметилглиоксимом. В кислой среде ( $\text{pH} 2,6-3,3$ ) осаждается только медь (никель остаётся в растворе). Осадок сушат при  $105^\circ \text{C}$  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.

## Титриметрические методы определения алюминия

Комплексометрические методы титрования алюминия обладают высокой точностью, благодаря чему они нашли широкое применение при определении алюминия в различных материалах. Алюминий с комплексоном III образуют комплекс как трёхвалентный металл с координационным числом 6. Такие комплексы преобладают в слабокислой среде. Комплексопат алюминия образуется довольно медленно несмотря на то, что его константа устойчивости равна  $1,35 \cdot 10^{16}$ . Это объясняется склонностью алюминия к образованию гидратированного иона  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Чтобы обеспечить количественное взаимодействие алюминия с комплексоном III растворы нагревают до кипения. Прямое титрование комплексоном III проводится в кипящих растворах, а обратное на холоду. Одним из лучших прямых методов является титрование с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в присутствии небольших количеств комплексоната меди. Алюминий титруют в нагретых до кипения растворах с pH 3. Алюминий вытесняет медь из комплексоната, выделившаяся медь с ПАН образует окрашенный в красный цвет комплекс. После связывания всего алюминия комплексон III в конечной точке титрования разрушает комплекс меди с ПАН и окраска раствора из красной переходит в жёлтую (комплексонат меди несколько прочнее комплекса меди с ПАН, соответствующие константы равны  $\beta = 6,31 \cdot 10^{18}$  и  $1,99 \cdot 10^{18}$ ).

Определению алюминия не мешают значительные количества K, Na, Ca и Mg. Железо титруется количественно, поэтому можно определить сумму алюминия и железа. Хром может, присутствовать только в небольших количествах, так как в кипящих растворах, ускоряется образование его комплексоната. Титан мешает и должен быть удалён, это можно сделать экстрагированием его купфероната хлороформом. Цинк титруется, на этом основано суммарное определение алюминия и цинка и введение поправки на содержание последнего.

Конец титрования устанавливается очень чётко, метод следует отнести к числу наиболее точных комплексометрических методов определения алюминия. Метод использован для определения алюминия в сталях, в ферросплавах, в титановых, магниевых и цинковых сплавах, в силикатах, карбонатных породах, в материалах титанового производства.

Возможно прямое титрование алюминия с индикатором гематоксилином при pH 5,5-6,0 из горячих растворов, если его предварительно связать в комплекс с молочной или гликолевой кислотой. Переход окраски довольно чёткий. Метод применим к сплавам титана и алюминия, никеля и алюминия. Определение при температуре 60°C и pH 4,5-5,0 менее точно.

Также применяется титрование с хромом чисто-голубым, при этом нагретые до кипения растворы при pH 2 титруют указанным индикатором до обесцвечивания фиолетовой окраски.

Среди методов определения алюминия обратным титрованием наиболее точным считается титрование с ксиленовым оранжевым. В точке эквивалентности наблюдается резкий переход окраски. Алюминий с ксиленовым оранжевым при pH > 3 образует комплекс ярко-красного цвета, более прочный, чем комплексонат алюминия, поэтому прямое титрование с этим индикатором невозможно. Для обратного титрования можно использовать соли Pb, Th, Zn. Лучше всего применять соли свинца, дающие очень чёткое изменение окраски раствора в точке эквивалентности (от жёлтой через оранжевую в красную). Оптимальное значение pH 5,0-5,5 при pH ниже 5 переход окраски менее резкий.

При титровании раствором тория pH надо поддерживать 2,3-3,5; при больших pH титрование невозможно, так как торий с индикатором образует более прочный комплекс, чем с комплексом III. Титровать раствором цинка следует при pH 5,5, при меньших pH переход окраски менее чёткий. Все три металла, применяемые в качестве титранта – свинец, торий и цинк – образуют более прочные комплексонаты, чем алюминий, с  $\beta$  соответственно  $1,58 \cdot 10^{23}$ ;  $1,1 \cdot 10^{18}$ ;  $3,16 \cdot 10^{16}$ ; у комплексоната алюминия  $\beta = 1,35 \cdot 10^{16}$ .

Титрованию с этим индикатором не мешают значительные количества щелочных металлов и аммония. Также не мешают большие количества магния, кальция, стронция и бария, при титровании торием не мешает также марганец.

Кроме комплексона III для определения алюминия используют 1,2 – диаминоциклогексантауксусную кислоту (ДЦТА). Для комплекса алюминия с последней  $\beta=3,98 \cdot 10^{17}$ . В отличие от комплексона III, ДЦТА почти мгновенно реагирует с алюминием уже при комнатной температуре, большие количества нейтральных солей не мешают.

Применение ДЦТА упростило анализ систем, содержащих железо, алюминий и хром: оказалось возможным просто определять алюминий (и железо) в присутствии хрома, а также алюминия, железа и хрома в присутствии хромата. Алюминий можно титровать на холоду в присутствии хрома, реагирующего с ДЦТА при кипячении. Затем в том же растворе можно определить хром (III) после кипячения с избытком ДЦТА. Хромат в слабокислой среде не окисляет ДЦТА, поэтому можно определить алюминий и хром в присутствии хромата. Такие определения с комплексом III невозможны, так как последний частично окисляется хроматом при кипячении. ДЦТА используется для определения алюминия в основных шлаках, марганцевых рудах, хромовых рудах и огнеупорах, силикатах, медных сплавах.

Существует метод титрования алюминия фторидом с индикатором на  $Al^{3+}$ . Применяют и обратное титрование избытка добавленного фторида раствором соли алюминия. Также используют такие индикаторы как гематоксилин, салицилат, роданид железа. Предлагается способ обратного титрования избытка добавленного фторида раствором алюмокалиевых квасцов с ализарином.

### Гравиметрические методы определения алюминия

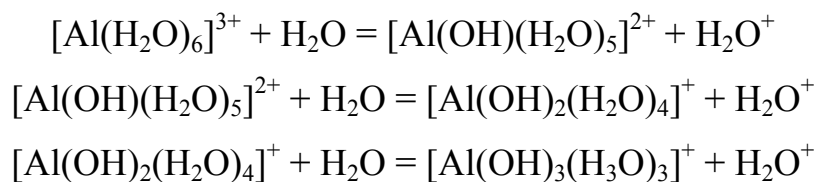
Одним из наиболее точных методов определения алюминия является осаждение бензоатом. При этом образуется основной бензоат алюминия. Осадок легко фильтруется и промывается. Для полного осаждения алюминия не-

обходимо поддерживать рН не ниже 3,5. В условиях выделения алюминия полностью осаждаются также Fe(III), Ti, Bi, Zr, Hf, Th, Sn(IV), Ce, Cr(III), V(IV); частично осаждаются U(VI), Ti(III), Cu(II), Pb, Sn; не осаждаются V(V), Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Ba, Sr, Mg, Fe(II), Ca, Hg(II), Ce(III), щелочные металлы. Бериллий при рН < 4.3 не осаждается, но соосаждается с бензоатом алюминия. Из анионов в значительных количествах осаждаются фосфаты. Данный метод применим к магниевым, медным, цинковым сплавам, к фосфатным породам, к титановым концентратам.

Аммонийная соль дифеновой (дифенил-2,2' - дикарбоновой 0.0' - дибензойной) кислоты с алюминием образует труднорастворимую основную соль. Растворимость осадка в воде  $2,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Осадок практически нерастворим в 0,2%-ом растворе реагента, в спирте и эфире; хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Дифенат аммония осаждаёт и другие трёхвалентные металлы, не осаждаёт щелочные и щелочноземельные металлы, Fe(II), Mn, Co, Ni/ Zn и Cd. Полное осаждение дифената алюминия наблюдается при рН 3,2-5,0. При рН > 5,0 вместе с основным дифенатом алюминия частично осаждаётся гидроксид алюминия. При оптимальных значениях рН дифенат аммония настолько полно осаждаёт алюминий, что количество не осаждённого алюминия составляет < 0,03 мг. Присутствие небольших количеств аммонийных солей способствует получению более плотного и легко фильтрующегося осадка. Оптимальные количества аммонийных солей (Хлорида или нитрата) – 0,15 г на каждые 0,03 г алюминия; большие количества повышают растворимость осадка. Оптимальная температура при осаждении 20-40°C. Соосаждение Co, Fe(II), Ni, Mn с осадком дифената алюминия незначительно; для отделения от цинка необходимо переосаждение.

Одним из часто используемых гравиметрических методов определения алюминия является осаждение его в виде гидроксида с последующим прокаливанием осадка до оксида. Добавлением подходящего основания ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и т.п.) смещают равновесие в растворах солей алюминия в сторону выделения гидроксида:



При осаждении гидроксида алюминия нужно иметь в виду его амфотерность и вести осаждение при контролируемом значении pH (изоэлектрическая точка лежит в интервале pH 6,5-7,5). Осадок Al(OH)<sub>3</sub>, а вернее, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O теряет воду и становится негигроскопичным только при прокаливании при температуре 1200°C и выше. Гравиметрической формой является Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гравиметрический фактор F<sub>Al</sub> = 0,592.

Алюминий в слабокислой среде может образовывать труднорастворимую соль AlPO<sub>4</sub>. Осаждаемая форма не имеет постоянного состава, а зависит от условий осаждения главным образом от pH и отношения концентраций Al и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Осадок фосфата алюминия всегда увлекает с собой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который нелегко удаляется при промывании. Обычно промывание осадка производят горячим 5%-ым раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, при промывании осадка водой возможно его частичное растворение и гидролиз. Осаждение проводят при pH 5,0-6,0. В таких же условиях осаждаются титан, цирконий, ванадий, а также железо(III). Хром необходимо предварительно отделять, потому что он довольно сильно сорбируется получаемым осадком алюминия. Марганец, цинк и кальций также могут осаждаться вместе с осадком фосфата алюминия. Прокаливание осадка производят при 1200°C, при более высоких температурах начинается его разложение.

На образовании труднорастворимого комплекса алюминия Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] основан наиболее ценный фторидный метод определения алюминия. Он очень селективен и позволяет просто и сравнительно быстро определять алюминий в различных образцах. Комплекс Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] образуется в избытке NaF (1,4% избытка). Криолит заметно растворим в воде, растворимость его заметно понижается при избытке NaF. Фториды молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия, цир-

кония, титана и железа обладают гораздо большей растворимостью по сравнению с растворимостью криолита, поэтому они остаются в растворе. Кобальт, никель, хром также не мешают определению. Для удержания некоторых металлов в растворе применяется маскирование с помощью оксалата аммония и цитрата аммония. Лучше всего применять смесь насыщенного оксалата аммония и 40%-ного раствора цитрата аммония. В присутствии комплексона III фторид натрия количественно осаждает алюминий из слабокислого раствора, при этом медь, железо, кобальт, никель, цинк, сурьма, висмут и марганец остаются в растворе. Осаждение криолита нужно проводить из соляно-кислых растворов. При этом наблюдается соосаждение титана, железа и ванадия. Поэтому анализируемые растворы предварительно выпаривают серной кислотой до выделения паров  $SO_3$ . Криолитовый метод считается стандартным при анализе легированных сталей, некоторых ферросплавов и металлов.

Для дальнейшего количественного анализа объекта были выбраны методы определения меди йодометрическим способом и алюминия осаждением аммиаком, так как они обладают достаточной селективностью, экспрессивностью и высокой точностью определения компонентов в сплаве.

## **Экспериментальная часть**



Выданный образец является сплавом Деварда с приблизительным содержанием компонентов: Cu-50%, Al- 45%, Zn- 5%.

## Схема количественного анализа

### Расчет массы навески для титриметрического определения меди

Массу навески рассчитывали по формуле  $m(\text{навески})=C \cdot V \cdot M \cdot f / p$ , где  $C$  - концентрация меди в растворе,  $V$ -объем колбы,  $f$  - фактор эквивалентности для пары ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  равен 1),  $M$  - молярная масса меди,  $p$  - содержание меди в сплаве.

$$m(\text{навески})=(0.05 \cdot 0.2 \cdot 63.546) / 0.05 = 1.2710 \text{ г.}$$

### Расчёт навески для гравиметрического определения алюминия

Масса навески рассчитывается по формуле

$m(\text{навески})=m(\text{грав. формы}) \cdot F \cdot 100 / P(\%)$ , где  $F$ -гравиметрический фактор,  $P(\%)$ -процентное содержание в сплаве определяемого вещества.

В нашем случае  $m(\text{навески})=0.1*0.5291*100/45=0.1176$

Составим пропорцию

1.2490 г содержатся в 200мл раствора

0.1176 г содержатся в x мл раствора

отсюда находим, что  $x = 18.83$  мл.

Для удобства отобрали 20 мл раствора, в котором содержится 0.1249 г сплава.

### **Взвешивание точной навески**

Сперва на аналитических весах взвешиваем бюкс с веществом. Затем осторожно пересыпаем вещество в стакан на 400 мл. Бюкс с оставшимися частичками вещества взвешиваем, массу навески определяем по разности значений двух взвешиваний:

$$m(\text{бюкса+вещество})=9.5961 \text{ г}$$

$$m(\text{бюкса})= 8.3471 \text{ г}$$

Тогда масса навески:

$$m(\text{навески})= m(\text{бюкса+вещество}) - m(\text{бюкса})= 9.5961- 8.3471=1.2490 \text{ г}$$

### **Растворение навески**

Точную навеску сплава перенесли во влажный стакан , добавили 40 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 20 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 200 мл и довели до метки.

### **Установление концентрации тиосульфата натрия бихроматометрическим методом**

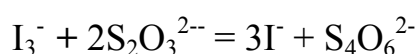
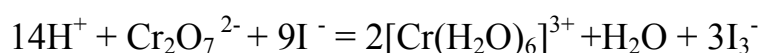
*Приготовление стандартного раствора бихромата калия*

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  $C$  – концентрация бихромата в растворе,  $V$ -объем колбы,  $f$  - фактор эквивалентности,  $M$  - молярная масса бихромата.

$m(\text{навески})=0.4892$  г, соответственно концентрация бихромата равна 0.0499 М.

#### *Стандартизация тиосульфата натрия по бихромату калия*

Определение проводили методом замещения, основанным на реакциях:



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

#### **Реагенты:**

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2М
- 2)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,0499М
- 3) 5% р-р KI
- 4)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  р-р (~0.05М)
- 5) крахмал, 1%-ный р-р

В коническую колбу на 200 мл поместили 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл раствора KI и аликвоту (10 мл) 0.0499 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Оставили на 5 мин. в темном месте, затем прибавили 100 мл воды и титровали из бюретки раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски. Добавляли 2-3 капли крахмала и титровали до исчезновения синей окраски раствора.

#### **Результаты:**

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ :  $V_1= 10.70$  мл

$V_2= 10.70$  мл

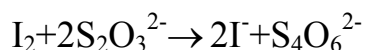
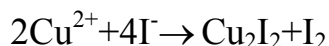
$V_{\text{cp}} = 10.70$  мл;

$V_3= 10.70$  мл

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0499 \cdot 10 / V_{\text{cp}} = 0.0466$  (М).

### **Иодометрическое определение меди**

Метод основан на реакциях:



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

**Реагенты:**

- 1) Стандартизованный р-р  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.0466M);
- 2) 5% р-р KI;
- 3) 1 % р-р крахмала;
- 4) 1M р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Заполнили бюретку раствором тиосульфата и закрыли хлоркальциевой трубкой. В три конические колбы для титрования емкостью 100 мл внесли 10 мл раствора аликвоты, 2 мл 1 M раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 мл раствора KI и титровали раствором тиосульфата до желтой окраски суспензии. Затем добавляли несколько капель крахмала и продолжали медленно титровать до белого цвета суспензии.

**Результаты:**

$$\begin{aligned} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3): V_1 &= 10.30 \text{ мл} \\ V_2 &= 10.30 \text{ мл} \\ V_3 &= 10.35 \text{ мл} \end{aligned} \quad V_{\text{ср}} = 10.32 \text{ мл};$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{63.546 \cdot 10.32 \cdot 0.0466 \cdot 0.2}{10} = 0.6112 \text{ (г)};$$

$$p\%(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 = \frac{0.6112}{1.2490} \cdot 100 = 48.94 \%$$

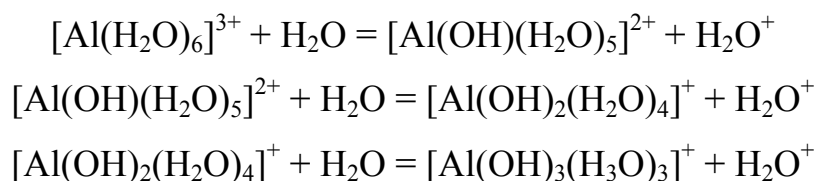
**Гравиметрическое определение алюминия**

### *Отделение меди от алюминия*

К 20 мл исследуемого раствора добавляют 45 мл 5%-ного раствора KI и 4мл 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выделившийся осадок иодида меди отфильтровывают на фильтре «белая лента», оставшийся в фильтрате йод оттитровывают раствором тиосульфата до исчезновения окраски.

### *Осаждение алюминия*

Осаждение алюминия в виде гидроксида проводили раствором аммиака, затем полученный осадок прокаливали до гравиметрической формы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Добавлением подходящего основания смещают равновесие в растворах солей алюминия в сторону выделения гидроксида:



При осаждении гидроксида нужно иметь в виду его амфотерность и вести осаждение при контролируемом значении pH. При 1200 °С и выше гидроксид алюминия теряет воду и становится негигроскопичным.

#### **Реагенты:**

- 1) HCl, конц. ;
- 2) NH<sub>3</sub> (1:1) ;
- 3) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 2%-ный раствор;
- 4) HNO<sub>3</sub>, 2М;
- 5) Индикатор метиловый красный, 0.1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Исследуемый раствор (20мл) разбавляют водой до 200мл и вводят 5мл конц. HCl, несколько капель метилового красного, затем раствор нагревают почти до кипения и прибавляют к нему по каплям из бюретки раствор NH<sub>3</sub> (1:1) до изменения окраски раствора из красной в желтую. Во время прибавления аммиака раствор непрерывно перемешивают. Затем раствор нагревают 1-2 минуты и дают осадку отстояться 5 минут, потом его отфильтровывают на фильтре «красная лента». Промывают осадок 3-4 раза горячим раствором нитрата

аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком. После чего фильтр с осадком помещают в доведённый до постоянной массы тигель, осторожно обугливают фильтр и помещают в муфельную печь, прокаливают осадок до постоянной при температуре 1200°C.

Доведение тигля до постоянной массы:

$$m_1 = 13.1059 \text{ г};$$

$$m_2 = 13.1053 \text{ г};$$

$$m_3 = 13.1053 \text{ г};$$

$$m_{\text{тигля}} = 13.1053 \text{ г}.$$

Тигль с веществом:

$$m_1 = \quad \text{г};$$

$$m_2 = \quad \text{г};$$

$$m_{\text{тигля+вещества}} = \quad \text{г};$$

$$m_{\text{вещества}} = 13.1053 - \quad = \quad \text{г}$$

$$\text{Масса алюминия равна: } m_{\text{Al}} = m_{\text{весовой формы}} \cdot F = \quad \cdot 0.5292 = \quad (\text{г});$$

$$p\%(\text{Al}) = \frac{\quad}{0.1249} \cdot 100 = \quad \%;$$

## Выводы

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

$$P\%(Cu) = 48.935\%;$$

Содержание алюминия, определенного гравиметрическим методом осаждения с аммиаком, составило:

$$P\%(Al) = \quad \%;$$

## ***Список литературы:***