

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

**Химический факультет  
Кафедра аналитической химии**

**Зачётная задача  
по аналитической химии**

Выполнила: студентка 2XX группы

**XXXXXX X.X.**

Преподаватель: Барзенко

**XXXXXX X.X.**

**Москва  
2001.**

## Содержание.

1.Цель работы	3
2.Качественный анализ	3
2.1. Предварительные испытания	3
2.2. Систематический ход анализа	3
2.3. Вывод	5
3.Обзор литературы	6
3.1. Количественное определение меди	6
3.1.1. Гравиметрические методы	6
3.1.2. Титриметрические методы	7
3.2. Количественное определение цинка	9
3.2.1. Гравиметрические методы	9
3.2.2. Титриметрические методы	11
3.3. Разделение элементов	14
3.4. Выбор методов анализа	14
4. <b>Количественный анализ</b>	15
Экспериментальная часть	15
4.1. Схема количественного анализа	15
4.2. Определение меди	15
4.2.1. Расчёт навески	15
4.2.2. Взятие навески	15
4.2.3. Растворение навески	16
4.2.4. Определение меди	18
4.3. Определение цинка	19
4.3.1. Расчет необходимой навески	19
4.3.2. Расчет объёма осадителя	19
4.3.3. Отделение меди от цинка	19
4.3.4. Определение цинка в виде $Zn(Ox)_2$	20
4.4. Вывод	22



## 1. Цель работы

Целью данной работы является установление качественного состава промышленного образца и количественное определение двух его основных компонентов.

## 2. Качественный анализ

### 2.1. Предварительные испытания.

Анализируемый объект представляя собой сплав золотисто-желтого цвета.

1. Несколько стружек сплава поместили в пробирку, прибавляли несколько капель 30%-ного NaOH. Выделения пузырьков газа не происходит  $\Rightarrow$  это не алюминиевый сплав.
2. Несколько стружек сплава обработали 2 каплями 3%-ного раствора сульфата железа (III). Выделение газа не началось  $\Rightarrow$  это не магниевый сплав.
3. Несколько стружек сплава обработали 2-3 каплями концентрированной HCl при нагревании, прибавили каплю 6 M азотной кислоты и каплю 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Краской окраски не появилось  $\Rightarrow$  это не железный сплав.
4. Несколько стружек сплава нагрели с 2-3 каплями концентрированной азотной кислоты. Сплав полностью растворился с бурным выделением бурого газа. Раствор окрасился в голубой цвет, вероятно, сплав на основе меди. К этому раствору прибавили 3 капли  $\text{NH}_3$ . Раствор окрасился в ярко-синий цвет  $\Rightarrow$  сплав на основе меди. Согласно литературным данным, в сплавах на основе меди чаще всего присутствуют:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . [1]

## 2.2. Ход качественного анализа:

N	Объект анализа	Реагент	Наблюдения	Вывод	Предположительный состав раствор осадок	
<b>Систематический ход анализа.</b>						
1	несколько стружек сплава	HNO <sub>3</sub> 6M, нагревание	ярко-голубой раствор, растворилось все	Сплав не содержит Sb и Sn в больших количествах	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	
2	раствор 1	выпариваем на песчаной бане, добавляем H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1), H <sub>2</sub> O	осадок не выпадает	Нет Pb в больших количествах	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	
3	раствор 2	раствор KJ	раствор окрашивается в оранжевый цвет, выпадает осадок белого цвета	Медь осадилась и не будет мешать определению других катионов	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	CuJ
<b>Определение катионов дробным методом.</b>						
4	раствор 3	2 капли 1% этанольного раствора диметилглиоксима, 2 капли 2M NH <sub>3</sub>	ало-красного осадка не образуется	в сплаве нет никеля	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	
5	раствор 4	2 капли алюминона, NH <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	красных хлопьев не образуется	в сплаве нет алюминия	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	
6	раствор 4	NH <sub>4</sub> SCN	Раствор не окрашивается в красный цвет	в растворе нет Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	
7	раствор 4	4 – 5 капель 0,1% этанольного раствора ПАН, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Органическая фаза очень медленно окрашивается в красный цвет	в растворе в небольших количествах содержится Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	

8	раствор 4	$\text{Co}^{2+}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$	осадок голубого цвета	в растворе есть $\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn Hg}(\text{SCN})$ , $\text{CoHg}(\text{SCN})$ изоморфные
9	раствор 4	на фильтров. бумажку капля дифенилкарбазида, $\text{NH}_3$ (пары)	фиолетового окрашивания нет	в растворе не содержатся катионы $\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	
10	раствор 4	раствор $\text{Na}_2\text{S}$	осадка шоколадного цвета не образуется	в растворе не содержатся олово	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	

### 2.3. Вывод.

Основными компонентами сплава являются медь и цинк, а также очень незначительное количество марганца.

## 3. Обзор литературы.

### 3.1. Количественное определение меди

#### 3.1.1. Гравиметрические методы.

##### *Использование неорганических осадителей*

*Тетрароданоdiamинхромат аммония* (соль Рейнеке- $(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_2)_2]$ ) [2] является избирательным реагентом для определения меди в присутствии многих посторонних ионов. Мешают определению только ртуть, серебро и таллий.

*Тиокарбонат калия*  $\text{K}_2\text{CS}_3$  осаждает из нагретого до  $80^\circ\text{C}$  раствора в виде  $\text{CuS}$ .

В виде *оксалата* медь осаждают в присутствии уксусной кислоты.[2]

Существует также методика определения меди гравиметрически в виде  $\text{CuSCN}$ . [2]. Она основана на реакции:



Достоинством этого метода является то, что цинк не мешает определению, и осадок можно сушить при достаточно низкой температуре. Основным недостатком является низкий гравиметрический фактор ( $F=0.5224$ ).

### ***Использование органических осадителей***

Среди органических осадителей широко используются азот-кислородсодержащие органические соединения различных классов.

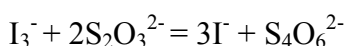
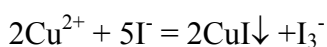
*δ-оксихинолин* осаждает медь в уксуснокислом, аммиачном и щелочном (содержащем виннокислые соли) растворах при pH 5,33 - 14,55 [2]. Осадок соответствует составу  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и устойчив только до  $60^\circ\text{C}$ , в то время как безводное соединение устойчиво до  $300^\circ\text{C}$ . При нагревании осадка до  $500^\circ\text{C}$  образуется оксид меди.

Оксихинолиновый метод даёт возможность определять медь в присутствии многих металлов. В уксуснокислом растворе можно определять медь в присутствии бериллия, магния, кальция, кадмия, свинца, мышьяка и марганца. Осаждая медь оксихинолином из растворов, содержащих гидроксид и тартрат натрия, можно определять её в присутствии алюминия, свинца, олова (IV), мышьяка (V), сурьмы (V), висмута, хрома (III), железа (III).

Определение меди с помощью *α-бензоиноксима*. Медь осаждается спиртовым раствором *α-бензоиноксима* [2] в слабоаммиачной среде в виде хлопьевидного зелёного осадка состава  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCNOC}_6\text{H}_5)_2$ . Определение меди в аммиачном растворе, содержащем тартраты, возможно в присутствии железа, свинца и других катионов. Магний, марганец, кальций, кобальт, цинк и кадмий не мешают определению меди в аммиачной среде; алюминий и железо можно связать сегнетовой солью. Мешает определению никель.

### ***3.1.2. Титриметрические методы.***

Одним из самых распространённых методов определения меди является *йодометрия* [3]. Этот метод основан на взаимодействии иона меди(II) с избытком йодида калия и титровании выделившегося йода тиосульфатом:



Определение меди йодометрическим методом возможно как в кислой, так и в нейтральной среде. В нейтральной среде титрование идет медленно и часто к концу

его вновь появляется окрашивание, результаты занижены по сравнению с результатами титрования в слабокислых растворах. Для подкисления добавляют серную кислоту; присутствие небольших количеств соляной кислоты не мешает; в больших количествах возможно образование комплексных ионов с Cu(II).

Йодометрическому определению меди мешают главным образом железо (III), а также мышьяк (III) и сурьма (III). Влияние последних можно устранить переводением в пятивалентную форму, практически не окисляющей иодид до йода в среде при pH 3,5, поэтому при определении меди в присутствии железа, мышьяка и сурьмы должно поддерживаться оптимальное значение pH 3.2-4.0.

Судя по величинам стандартных потенциалов пар  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (+0,15В) и  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  (+0.54В), следовало ожидать течения реакции в обратном направлении. Причина расхождения между направлением реакции, предполагаемым на основе величин стандартных потенциалов, и действительным заключается в малой растворимости  $\text{CuI}$  ( $\text{PP}=10^{-12}$ ). Концентрация восстановленной формы, т. е.  $\text{Cu}^+$  ионов, в растворе сильно понижается в результате выпадения осадка  $\text{CuI}$ , а стандартный потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  больше стандартного потенциала пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ .

Для того, чтобы эта обратимая реакция прореагировала достаточно полно в нужном направлении, необходим большой избыток KI: чем его больше, тем меньше будет потенциал пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ . Несмотря на то, что ионы  $\text{H}^+$  в реакции не участвуют, для подавления гидролиза солей меди (II), уменьшающего потенциал  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  и замедляющего реакцию, необходимо создать слабокислую среду.

Этот метод достаточно точен, т. к. крахмал очень чувствительный индикатор, имеющий резкий переход окраски. Кроме того, выяснено, что определению 10-100 мг меди не мешают по 100 мг Ag, As, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, Hg, In, La, Mg, Mo, Ni, Pd, Sb, Se, Si, Zn, Zr. Мешают благородные металлы, ванадий, оксалат-, пиросульфат-, бромат-, йодат-, хлорид-, бромид-ионы, пероксид водорода и комплексонаты.

Прямое титрование солей меди (II) возможно *солями металлов* в низших степенях окисления.[2]

Титрование меди (II) *аскорбиновой кислотой* проводят в присутствии индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенола до его обесцвечивания. Использование в качестве титрантов окислителей предполагает предварительное восстановление меди (II) до меди (I). [2]



При *перманганатометрическом окислении* меди (I) предварительно выделяют тиосульфатом или роданидом. Избыток роданида титруют раствором перманганата. Погрешность определения таким методом 0,65-8,5%. [2]

Показана возможность осаждения 1-60 мг. меди действием *2-(о-оксифенил)бензоксазола* в среде ацетатного буфера. Определению меди таким образом не мешают равные количества магния, кальция, стронция, бария, кадмия, кобальта, цинка, свинца и серебра. [2]

Применяется метод *комплексометрического определения меди при совместном присутствии её с цинком* [4]. Сущность метода заключается в определении суммы и меди и цинка при рН 5 в присутствии индикатора ПАН и на определении одного цинка в присутствии ПАН в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом. Медь определяют по разности. Комплекс ПАН с медью окрашен в фиолетовый, а комплекс с цинком в красный цвет. Тиосульфат натрия восстанавливает медь(II) до меди(I) и образует с последней устойчивый растворимый комплекс.

*Комплексометрическое титрование раствором ЭДТА* [2] занимает особое место среди титриметрических методов определения, так как позволяет определять медь в разнообразных по составу промышленных объектах.

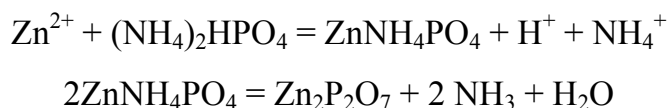
ЭДТА, однако, образует прочные комплексы со многими катионами, поэтому необходимо предварительное отделение меди, введение маскирующих компонентов и регулирование рН среды. [2,3]

## 3.2. Количественное определение цинка

### 3.2.1. Гравиметрические методы

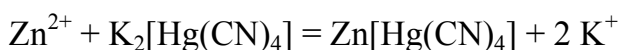
#### *Неорганические осадители.*

*Осаждение фосфатом* [5]. Это один из лучших методов гравиметрического определения цинка. Осаждение ведут из слабокислых сред, близких к нейтральным (рН 5,5-7,0), в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , так как фосфат цинка растворим и в кислотах и в щелочах, а также для предотвращения образования гидроксида цинка. Для определения применяют 10%-ный раствор двузамещённого фосфата аммония. Анализируемый раствор перед осаждением не должен содержать значительных количеств солей щелочных металлов, так же определению мешают ионы, образующие нерастворимые фосфаты ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) и легкогидрализующиеся ионы. Раствор с осадком нагревают на водяной бане, фильтруют и промывают 1%-ным раствором гидрофосфата аммония, водой и спиртом. При прокаливании осадок теряет аммиак и превращается в  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



Основным недостатком данного метода является то, что  $\text{Cu}$  и  $\text{Al}$  мешают определению.

*Тетрароданомеркуриат цинка*  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  [5] количественно осаждается из нейтральных или слабокислых растворов. Осадок тетрароданомеркуриата цинка слабо растворим в воде, спирте и эфире.



Сушат осадок при 105-110°C. Применению этого метода мешает медь, которая полностью осаждается.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , осаждающиеся частично. Ионы серебра(I) и ртути(II) осаждаются в виде роданидов и мешают определению. Мешающее влияние ртути можно устранить, если прибавить роданид-ионы в избытке, этим же способом можно уменьшить мешающее влияние марганца. Ионы меди определяют отдельно и на их содержание вводят поправку, иногда их отделяют в виде роданида.

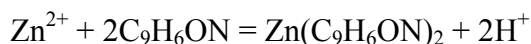
*Сероводород* [5] количественно осаждает ионы цинка в виде ZnS из сернокислых или муравьинокислых растворов при pH 2-3. В более кислых растворах возможно неполное осаждение, а в более щелочных - образование слизистых осадков.

При осаждении сульфида цинка из сернокислых растворов необходимо учитывать возможность загрязнения осадка Fe, Ni и Co, если они присутствуют в растворе, поэтому осадок необходимо 2-3 раза переосаждать.

. Гравиметрический метод с осаждением цинка в виде сульфида в настоящее время утратил своё первостепенное значение. Предпочтительнее вести осаждение тиоацетамидом из щелочных растворов. При этом выделяется хорошо фильтрующийся осадок ZnS.

#### *Органические осадители*

Одним из классических методов определения цинка является его осаждение с 8-оксихинолином в виде кристаллического зеленовато-жёлтого осадка, который при высушивании до 100°C имеет формулу  $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 1,5H_2O$ . [5,6]. Метод основан на реакции:



Преимуществами этого определения являются: небольшой гравиметрический фактор, низкая температура прокаливания осадка и простота выполнения. Но его проведению мешают Cu и Al. Мешающее влияние меди можно устранить, отделив медь в виде CuI, используя для этой цели KI.[5]. Тогда можно этим методом определить Zn по методике [3].

Осаждение 8-оксихинолином в растворе NaOH позволяет отделить  $Zn^{2+}$  от  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ , если общая их концентрация не превышает 200 мг на 100 мл раствора. Этим методом можно определить цинк даже в присутствии  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , если их общая концентрация не более 50 мг в 100 мг раствора, в противном случае необходимо переосаждение.

*Цинкхинальдинат*  $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$  [5] выделяется в нейтральной или слабокислой (уксуснокислой) среде. При соблюдении определённых условий можно селективно осадить цинк в присутствии посторонних ионов. Для осаждения используют натрий- или аммонийхинальдинат. Полное осаждение проводят из растворов с pH 2,3-6,5.

При осаждении из уксуснокислых растворов определению цинка не мешают Mg, Ca, Ba. В присутствии Fe, Al, U, Be, Ti осаждение ведут в растворах, содержащих тартрат-ионы.

Избытка аммиака и щелочи следует избегать, так как они растворяют осадок. Медь маскируют тиомочевинной. В присутствии  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  сначала осаждают их KI, а затем цинк осаждают реагентом в присутствии тиомочевины. Определению мешают Fe, Hg, Ag, Pb, Cd, Mn, Ni, Co.

### 3.2.2. Титриметрические методы.

Для определения цинка в томпаке и латуни рекомендован комплексометрический метод с использованием пиридилазосоединений в качестве индикаторов.

В литературе приводится в основном титрование цинка *комплексоном III* (ЭДТА) [5] в аммиачном буферном растворе в присутствии индикатора и с разными маскирующими веществами. Методы с применением других реагентов для определения цинка почти не встречаются, поэтому рассмотрим более подробно этот метод.

Для высокой точности определения рекомендуется *эриохром чёрный Т*, так как изменение окраски в точке эквивалентности исключительно резкое, так же он пригоден для микро- и ультрамикро-титрования. Указывается также на возможность определения капельным путем на хроматографической бумаге после хроматографического разделения элементов.

В качестве металлиндикаторов при комплексометрическом определении цинка можно применять все красители - производные эриохрома чёрного Т, описанные как индикаторы на Mg. В качестве флуоресцентного индикатора можно использовать 8-оксихинолин-5-сульфонат. При титровании в щелочных растворах пригоден пирокатехиновый фиолетовый.

Применяют такие индикаторы, как нафтоловый фиолетовый, метилтимоловый синий и мурексид. Последний выгодно отличается от эриохромового чёрного Т тем, что следы тяжёлых металлов его не блокируют. Применение того или иного индикатора обуславливает создание

определённого pH анализируемого раствора. Так, концентрация раствора аммиака при использовании циркона должна поддерживаться небольшой и точно определённой. В присутствии же мурексида желательнее полное отсутствие  $\text{NH}_3$ .

Известно, что титрование комплексоном III в кислой среде имеет ряд преимуществ. В этом случае применяют в качестве металл-индикатора ПАН или У-ПАН. С помощью ПАН можно определять  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии щелочноземельных металлов, не взаимодействующих с комплексоном III в кислой среде.

Широкое применение в настоящее время нашел при титровании цинка ксиленовый оранжевый.

Особенно резко позволяет констатировать точку эквивалентности дитизон в 50%-ом спиртовом растворе с pH 4-5.

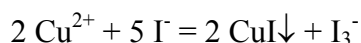
*Маскирование триэтаноломином.* Триэтанолмин является одним из веществ, пригодных для маскирования  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , следов  $\text{Mn}^{2+}$ . Он образует прочные комплексы с указанными катионами. Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  можно определять в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Диссоциацию комплекса триэтанолмина с алюминием рекомендуется подавлять охлаждением раствора ледяной водой. Если в этом растворе цинк замаскировать KCN, то после оттитровывания ионов магния ионы цинка можно выделить из цианидного комплекса формальдегидом и определить их комплексонометрически. Небольшое количество железа не мешает определению.

*Маскирование  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .* В качестве маскирующего средства применяют тиосульфат натрия. Указывается на возможность определения цинка в присутствии меди, маскируя последнюю определённым количеством тиосульфат-ионов. В противном случае маскируется и сам цинк. В качестве индикатора используется ПАН.

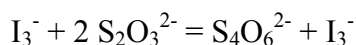
### 3.3. Разделение элементов.

*Маскирование меди тиосульфатом.* [5] Тиосульфат натрия восстанавливает Cu(II) до Cu(I) и связывает её в комплекс  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{2-}$ , устойчивый при pH 4,5-9,5; в растворах с pH < 4,5 он разлагается с выделением серы и сульфида меди (I); при pH > 9,5 Cu(I) на воздухе окисляется до Cu(II).

*Осаждение меди в виде CuI* [6]. Медь осаждается в кислой среде йодидом калия в виде белого осадка CuI:



Выделившийся йод восстанавливают раствором тиосульфата, предварительно уменьшив кислотность разбавлением:



*Осаждение меди сероводородом.* Метод основан на пропускании через раствор (температура от 25 до 100°C), подкисленный серной кислотой, сероводорода в течении 60 минут. Выделившийся осадок CuS немедленно отфильтровывают и промывают горячим раствором серной кислоты, насыщенным сероводородом.

Метод хорош, так как обеспечивает полное извлечение меди из раствора, но не очень удобен, так как требует сборки прибора для получения H<sub>2</sub>S. Сейчас значительно реже используется из-за того, что сероводород ядовит.

### 3.4. Выбор методов анализа

На основании рассмотренных данных для определения содержания меди был выбран йодометрический метод. Его преимущества заключаются в высокой селективности, точности, экспрессивности, простоте и доступности реагентов.

Цинк было решено определять методом осаждения в виде оксихилината. Данный метод обладает достаточно высокой точностью. При определённых условиях ( в щелочной среде, в присутствии тартрат-ионов, при предварительном осаждении меди) можно добиться достаточно высокой селективности, а также легко доступны используемые реагенты.

Разделять элементы будем осаждая медь в виде CuI, так как в этом методе используются распространённые реактивы, а так же он не трудоёмок.

## 4. Количественный анализ

### 4.1 Экспериментальная часть.

#### 4.2. Определение меди

Для его проведения можно растворить большую навеску объекта в смеси кислот и брать для анализа аликвоты. Существует также другой путь, а именно: для каждого определения брать свою навеску и готовить ее для определения. Но данный метод требует больших временных затрат.

##### 4.2.1. Расчет массы навески.

Было решено использовать одну навеску сплава и для йодометрического определения меди, и для гравиметрического определения цинка. Для этого готовим 100 мл 0,1 М по меди раствора. Исходя из того, что примерные состав сплава: 60%-Cu и 40%-Zn можно рассчитать массу навески:

0,1 моль меди содержится в 1000 мл

x моль меди содержится в 100 мл

$x = 0.01$  моль меди

$m(\text{Cu}) = 0.01 \text{ моль} * 63,546 \text{ г/моль} = 0,6355 \text{ г}$

$m_{\text{навески}} = (m(\text{Cu}) * 100) / \omega(\text{Cu}) = (0.6355 * 100) / 60 = 1.0592 \text{ г}$

##### 4.2.2. Взятие навески

Результаты взвешивания:

$m(\text{стак. с в-вом}) = 7.4457 \text{ г}$

$m(\text{стак. без в-ва}) = 6,2514 \text{ г}$

$m(\text{навески}) = 1,1943 \text{ г}$

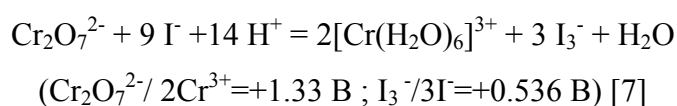
##### 4.2.3 Растворение навески

Точную навеску сплава перенесли во влажный стакан ёмкостью 300 мл, добавили 20 мл концентрированной азотной кислоты, закрыли стакан часовым стеклом и нагрели на песочной бане до полного растворения навески, смыли часовое стекло дистиллированной водой и выпарили раствор досуха. Стакан охладили, добавили к сухому остатку 10 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпарили на песчаной бане до

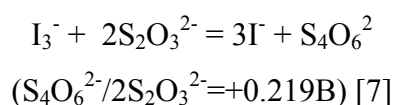
прекращения выделения белых паров. Стакан сняли с песчаной бани и охладили на воздухе. Остаток растворили в воде (около 20 мл), если остается нерастворимый осадок, его отфильтровывают (в нашем случае все растворилось). Раствор количественно перенесли в мерную колбу емкостью 100 мл, довели объём до метки дистиллированной водой и хорошо перемешали.

#### 4.2.4. Стандартизация раствора тиосульфата [3]

Титровать тиосульфат непосредственно бихроматом калия нельзя, так как он реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения; вначале используем между бихроматом и йодидом:



Выделившийся в эквивалентном бихромату количестве йод оттитровывают тиосульфатом:



Для протекания первой реакции необходимы высокая концентрация ионов  $\text{H}^+$  (для повышения потенциала системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ ), большой избыток йодида ( для понижения потенциала системы  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  и для растворения выделяющегося йода), а также нужно время, так как скорость реакции невелика. Хотя вторая реакция протекает гораздо быстрее, чем реакция тиосульфата с ионами  $\text{H}^+$ :



всё же перед титрованием йода нужно понизить концентрацию  $\text{H}^+$  разбавлением.

Реагенты:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,05 М раствор,

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор,

KI, 5%-ный раствор,

Крахмал, 1%-ный раствор,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,05 М раствор.

Для стандартизации раствора тиосульфата натрия необходимо приготовить 200 мл 0,05М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

$$m_{\text{навески}} = V M c f = 0.2 \text{ л} \cdot 294,18 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль/л} \cdot 1/6 = 0,4903 \text{ г}$$

$$m(\text{стак. с в-вом}) = 10,4208 \text{ г}$$



$m(\text{стак. без в-ва})=10,9181\text{г}$

$m(\text{навески})=0,4969\text{г}$

Навеску переносим в мерную колбу на 200 мл и доводим до метки.

Концентрация, полученного раствора, равна:

$0.05\text{M} - 0.4903\text{г}$

$x \text{ M} - 0,4969\text{г}$

$x=0.0507 \text{ M}$

Выполнение определения: В бюретку налили раствор тиосульфата. В коническую колбу для титрования ёмкостью 200-250 мл внесли с помощью мерного цилиндра 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл раствора йодистого калия ( раствор должен был оставаться бесцветным) и пипеткой – 10,00 мл раствора бихромата. Оставили стоять 3-5 мин в тёмном месте, прикрыв колбу часовым стеклом. Затем в колбу добавили 100 мл воды и быстро оттитровали раствором тиосульфата до бледно-жёлтой окраски раствора, добавили 1-2 мл раствора крахмала и продолжили титровать медленно при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. Повторили данные операции три раза.

№титрования	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
1	10,07
2	10,04
3	10,05
Среднее	10,0533

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,0482 \times 10}{10,0533} = 0,0479(\text{моль / л})$$

#### 4.2.3. Определение меди.

Реагенты:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,05 М раствор.

KI, 5%-ный раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Выполнение определения: Заполнили бюретку раствором тиосульфата. В колбу для титрования ёмкостью 100 мл внесли пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора меди, 2 мл 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 мл раствора йодида калия и титровали тиосульфатом до жёлтой окраски суспензии. Затем добавили 1-2 мл крахмала и продолжили титрование медленно, при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не стала совершенно белой.

№титрования	V(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
1	5,78
2	5,72
3	5,75
Среднее	5,75

$$C(\text{Cu}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Cu})} = \frac{0,0479 \times 5,75}{10,00} = 0,005607(\text{моль})$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{C(\text{Cu}) \times 1000}{V(\text{колбы})} \times M(\text{Cu}) = \frac{0,005607 \times 1000}{200} \times 63,546 = 0,3563(\text{г})$$

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{навески})} \times 100\% = \frac{0,3563}{0,5276} \times 100\% = 67,53\%$$

Следовательно, меди в образце содержится 67,53% по массе.

### **4.3. Гравиметрическое определение цинка.**

#### **4.3.1. Определение необходимой навески.**

Массу навески рассчитываем исходя из того, что в сплаве у нас ~30% цинка. Для начала определим массу гравиметрической формы.

$$\frac{\Delta m}{m} \leq 0,1\%$$

$$\Delta m = 0,0002\text{г (погрешность весов при взвешивании)} \Rightarrow m > 0,2\text{г}$$

$$m(\text{нав.}) = \frac{m(\text{грав.формы}) \times F \times 100}{\omega(\text{Zn})} = 0,1241(\text{г}).$$

что составляет ~ 21 мл нашего раствора  $\Rightarrow V(\text{аликвоты}) = 20,00$  мл.

#### 4.3.2. Расчёт объёма осадителя.

Рассчитываем объём осадителя исходя из соображений, что у нас должно его хватить на весь цинк (~30%), а так же чтоб был ~20% избыток.

$$m(Ox) = (1 - F) \times m(\text{образца}) = (1 - 0,1861) \times 0,1241 = 0,1010(\text{г})$$

$$m(p - paOx) = m(Ox) \div \varpi(Ox) = 0,1010 \div 0,03 = 3,36(\text{г}) \sim 3,5(\text{мл})$$

$$V(\text{осадителя}) = V(Ox) \times 1,2 = 3,5 \times 1,2 = 4,2(\text{мл})$$

Следовательно возьмет примерно 5 мл 8-оксихинолина.

#### 4.3.3. Отделение меди от цинка.

Реагенты:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,05 М раствор.

KI, 5%-ный раствор.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Выполнение осаждения: К 20,00 мл нашего раствора добавили 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60 мл раствора KI, на нейтрализацию выделившегося йода потратили ~16 мл KI из бюретки. Осадок CuI отфильтровали на фильтре с “синей лентой”.

#### 4.3.4. Доведение тигля до постоянной массы.

Пустой тигель промыли 3 раза концентрированной соляной кислотой и 20 раз горячей водой. Тигель доводили до постоянной массы при 105°C в сушильном шкафу.

№ взвешивания	m(тигля)
1	10,8163
2	10,8161
3	10,8160

В итоге принимаем массу пустого тигля равной 10,8160 г.

#### 4.3.5. Определение цинка в виде $\text{Zn(Ox)}_2$ .

Реагенты:

Винная кислота, твёрдая;

NaOH, 2 М раствор;

8-оксихинолин, 3%-ный раствор.

Выполнение определения: К раствору после осаждения меди прибавили 5 г винной кислоты и перемешивали раствор до её полного растворения, после чего нейтрализовали раствором NaOH по фенолфталеину, прибавили 15 мл избытка NaOH. Затем осадили цинк на холоду 6 мл 8-оксихинолина.

Раствор нагрели до 60°C и полученный кристаллический осадок отфильтровали на тигле с фильтрующим дном. Осадок промывали горячей водой до обесцвечивания промывной жидкости. После высушили осадок при 130°C и довели тигель до постоянной массы.

№ взвешивания	m(тигля), г
1	10,9124
2	10,9073
3	10,9073

Хотя гравиметрический коэффициент для оксихилината цинка равен 0,1850, но лучше использовать полученный эмпирический и равный 0,1861.

$$m(\text{осадка}) = m(\text{тигля} + \text{осадок}) - m(\text{тигля}) = 10,9073 - 10,8160 = 0,0913(\text{г})$$

$$m(\text{Zn}) = m(\text{осадка}) \times F = 0,0913 \times 0,1861 = 0,0170(\text{г})$$

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \times V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты}) \times m(\text{навески})} \times 100\% = 32,22\%$$

#### **4.4. Вывод.**

В ходе работы был установлен качественный состав сплава, а также установлено количественное содержание основных компонентов.

Содержание основных компонентов (в массовых процентах):

медь - 67,53%;

цинк - 32,22%.

### Список литературы.

1. Методы обнаружения и разделения элементов. /под ред. Алимарина И.П./ М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 200.
2. Подчайнова В.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М.: Наука, 1990. 278 с.
3. Белявская Т.А. практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: Ньюдиамед, 1996. 163 с.
4. Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексометрическое титрование. М.: Наука, 1993. 231 с.
5. Живописцев В.П., Селезнёва Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. 197 с.
6. Фадеева В.И., Иванов В.М. Методическое руководство по гравиметрическим методам анализа. М.: Отдел печати Химического факультета МГУ, 1996. 70 с.