

**Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра аналитической химии**

Зачётная задача по аналитической химии

Студента 211 группы

Преподаватель:
Фадеева В. И.

Содержание

1. Цель работы	2
2. Качественный анализ	3
2.1. Предварительные испытания	3
2.2. Систематический ход анализа	3
3. Обзор литературы	6
3.1. Методы разложения и разделения	6
3.1.1. Методы растворения	6
3.1.2. Методы разделения	6
3.2. Гравиметрические методы определения алюминия	7
3.2.1. Неорганические осадители	7
3.2.2. Органические осадители	8
3.3. Титриметрические методы определения алюминия	10
3.3.1. Прямое комплексонометрическое титрование	10
3.3.2. Обратное комплексонометрическое титрование	11
3.3.3. Комплексонометрическое титрование заместителя	12
3.3.4. Использование других комплексонов	12
3.3.5. Окислительно-восстановительное титрование	13
3.3.6. Кислотно-основное титрование	13
3.4. Выводы	13
4. Экспериментальная часть	15
4.1. Гравиметрическое определение алюминия	15
4.1.1. Схема анализа	15
4.1.2. Расчёт и взвешивание навески образца	15
4.1.3. Методика растворения	16
4.1.4. Методика и ход определения	16
4.2. Комплексонометрическое определение алюминия	17
4.2.1. Схема анализа	17
4.2.2. Расчёт и взвешивание навески образца	17
4.2.3. Методика растворения	17
4.2.4. Методика и ход определения	18
5. Заключение	19
6. Список литературы	20

1. Цель работы

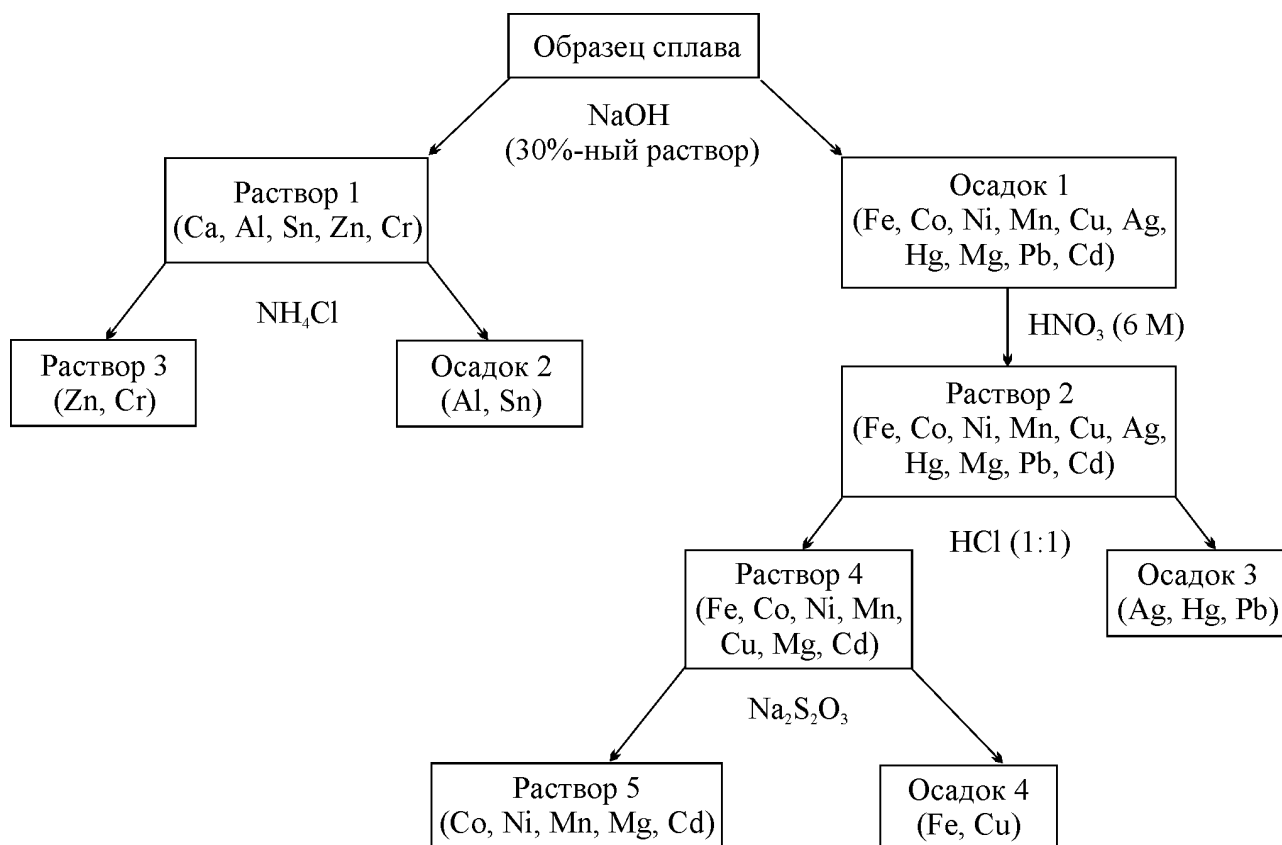
Целью настоящей работы является качественный анализ природного или промышленного объекта и определение содержания одного из элементов, входящих в состав данного объекта.

2. Качественный анализ

2.1. Предварительные испытания.

Образец представляет собой стружки серебристого цвета, то есть, вероятно, является сплавом. Образец частично растворяется в щёлочи с выделением газа; нерастворившийся осадок окрашен в коричневый цвет. Поэтому можно предположить, что анализируемый объект – это сплав, одним из основных компонентов которого является алюминий. Остаток от растворения в щёлочи полностью растворяется в 6 М HNO_3 . Дальнейший анализ производился по методике, описанной в [1].

2.2. Систематический ход анализа.



Анализ проводили по схеме, приведённой выше. Образец исследуемого объекта растворили в 30%-ном растворе NaOH; полученная вытяжка была отделена от осадка. Этот осадок, в свою очередь, растворили в 6 М азотной кислоте. Щёлочную (раствор 1) и азотнокислую (раствор 2) вытяжки анализировали отдельно. Результаты анализа приведены в таблице:

Таблица. Систематический ход качественного анализа объекта.

№	Анализируемый объект	Реагенты	Наблюдения	Выводы	Предполагаемый состав фаз	
					Раствор	Осадок
1.	Раствор 1	Na_2CO_3	Осадок не выпадает	Отсутствует Ca	Al(III), Sn(II), Zn(II), Cr(III)	—
2.	Раствор 1	NH_4Cl	Выпадает белый осадок	Возможно присутствие Al или Sn	Раствор 3: Zn(II), Cr(III)	Осадок 2: Al(III), Sn(II)
3.	Раствор 3	HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$	Осадок не выпадает	Отсутствует Zn	Cr(III)	—
4.	Раствор 3	NaOH, H_2O_2 , дифенилкарбазид, изоамиловый спирт	Органическая фаза окрашена в зелёный цвет	Отсутствует Cr	—	—
5.	Осадок 2	HCl, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Выпадает белый осадок	Присутствует Sn	Sn(II), Al(III)	—
6.	Осадок 2	HCl, ализариновый красный, NH_3 , CH_3COOH	Образуется красный лак	Присутствует Al	Sn(II), Al(III)	—
7.	Раствор 2	NH_3 до pH = 5, KSCN, изоамиловый спирт	Органическая фаза окрашена в красный цвет	Присутствует Fe	Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cd, Mg, Hg(I), Ag, Pb(II)	—
8.	Раствор 2	NaF, NH_3 до pH = 5, KSCN, изоамиловый спирт	Органическая фаза не окрашена	Отсутствует Co	Fe(III), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cd, Mg, Hg(I), Ag, Pb(II)	—

9.	Раствор 2	NaBiO_3	Раствор бесцветен	Отсутствует Mn	Fe(III), Ni(II), Cu(II), Cd, Mg, Hg(I), Ag, Pb(II)	—
10.	Раствор 2	NH_3 до pH = 6, диметилглиоксим	Осадок не выпадает	Отсутствует Ni	Fe(III), Cu(II), Cd, Mg, Hg(I), Ag, Pb(II)	—
11.	Раствор 2	HCl (1:4)	Осадок не выпадает	Отсутствуют Ag, Pb(II), Hg(I)	Fe(III), Cu(II), Cd, Mg	—
12.	Раствор 2	NH_3 до pH = 5, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Выпадает бледно-жёлтый осадок	Вероятно присутствует Cu	Раствор 5: Cd, Mg	Осадок 4: Cu, Fe
13.	Раствор 5	Na_2HPO_4 , NH_3 до pH = 9	Осадок не выпадает	Отсутствует Mg	Cd	—
14.	Раствор 5	HCl до pH = 0.5, Na_2S	Осадок не выпадает	Отсутствует Cd	—	—
15.	Осадок 4	HNO_3 (6 M), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Выпадет бурый осадок	Вероятно присутствие Cu	Cu	—
16.	Осадок 4	HNO_3 (6 M), NH_3	Появляется синее окрашивание	Присутствует Cu	Cu	—

Таким образом, исследуемый объект является сплавом; основные компоненты – алюминий и медь. Также присутствуют олово и, в очень небольших количествах, железо.

3. Обзор литературы

3.1. Методы разложения и разделения

3.1.1. Методы растворения.

Разложение сплавов является достаточно простой задачей, поскольку любой сплав может быть растворён в смеси кислот или щелочей. Для растворения сплавов на основе алюминия подходят как кислоты, так и щёлочи. Обычно берут достаточно концентрированный раствор щёлочи (~ 30 %-ный); такой способ разложения используют для сплавов алюминия и магния [2]. Тем не менее, в [2] и [3] не указана возможность растворения других сплавов (например, алюминия с медью) в щёлочи. Хотя в [4] для определения меди в алюминиевом сплаве используется именно этот метод.

Важной особенностью алюминия является его пассивация растворами азотной кислоты, которые, следовательно, непригодны для растворения. Однако алюминий растворяется во многих других кислотах, поэтому наиболее подходящий реагент для растворения сплавов алюминия – смесь азотной, соляной и, возможно, серной кислот. В [2] указан следующий состав смеси кислот для растворения сплавов алюминия с медью: 70 мл H_2SO_4 (1:1), 30 мл HNO_3 (с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$) и 7 мл концентрированной HCl . На 1 г сплава берут 20 мл такой смеси. Тем не менее, часто ограничиваются смесью азотной и соляной кислот [3].

3.1.2. Методы разделения.

В данном параграфе будут затронуты лишь вопросы отделения алюминия от меди, поскольку разделение только этих элементов необходимо для данной работы. Некоторые методы разделения алюминия и других металлов приведены в разделах, посвящённых конкретным способам определения.

Наиболее распространённый метод разделения – осаждение. Осаждаемыми формами являются либо гидроксид алюминия, либо другие мало растворимые соединения меди. Осаждение гидроксида алюминия подробнее описано в 3.2.1. Основная проблема заключается в неопределённости оптимального значения pH осаждения, поскольку при более высоких pH возможно совместное осаждение гидроксида меди, а при более низких – неполное осаждение алюминия. Так, [5] указывает на непригодность данного метода для отделения алюминия от меди. Более удобно осаждение гидроксида меди: в сильнощелочной среде гидроксид алюминия полностью растворяется с образованием гидрокомплексов. Однако здесь тоже существуют проблемы: в сильнощелочной среде медь может образовывать гидрокомплексы,

хотя их количество невелико. Поэтому указанные методы мало используются на практике, хотя [3] всё же рекомендует переосаждение при $\text{pH} \sim 6,0$.

Более целесообразный метод разделения – использование осадителей, содержащих серу. Так, в [4] предложено добавлять к сильнощелочному раствору пробы сульфит натрия для осаждения растворённой меди. Возможно также применение тиосульфата натрия в слабощелочной среде – в этом случае выпадает осадок Cu_2S . Ещё один удобный и чрезвычайно селективный метод осаждения меди описан в [6]: к анализируемому раствору добавляют винную кислоту, нейтрализуют раствор по индикатору, приливают азотную кислоту определённой концентрации, а затем – 2%-ный этанольный раствор 8-оксихинолина. В этих условиях селективно выпадает осадок 8-оксихинолината меди, а большинство других катионы (например, Al, Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Cd, Zn) не образуют осадков.

Возможно также отделение меди экстракцией купфероната (см. 3.2.2) или электролизом на ртутном катоде из разбавленного сернокислого раствора: в этом случае в растворе остаются только Al, Be, редкоземельные, щелочные и щелочноземельные металлы, Mn [7].

3.2. Гравиметрические методы определения алюминия

3.2.1. Неорганические осадители.

Осаждение в виде гидроксида: наиболее распространённым осадителем, используемым для получения гидроксида алюминия, является раствор аммиака. Данные об оптимальном pH осаждения противоречат друг другу: в [3] упомянуты интервалы 4,4 – 6,2; 6,2 – 8,0. Осаждение предлагается проводить из малого объёма для уменьшения растворимости $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; промывание водой недопустимо, следует использовать горячий 2%-ный раствор NH_4NO_3 с добавлением аммиака. Прокаливание осадка проводят при температурах не ниже 1200°C , однако после прокалывания при такой температуре оксид алюминия остаётся гигроскопичным. Оптимальная температура прокалывания – 1400°C , поскольку после трёхчасового отжига при этой температуре осадок становится полностью негигроскопичным [3].

Осаждение раствором аммиака неселективно: в этих условиях не осаждаются только щелочные и щелочноземельные металлы, а также Mg. Однако многие элементы могут быть отделены переосаждением при определённых значениях pH . В [5] также предложено гравиметрическое определение суммы алюминия и других металлов, гидроксиды которых осаждаются в тех же условиях, определение примесей иными способами и последующее определение алюминия по разности.

Более целесообразно осаждение слабыми органическими основаниями, такими, как пиридин, α -пиколин или уротропин. Преимуществами этих осадителей являются более плавное изменение pH , а также образование комплексов со многими переходными металлами, веду-

щее к их маскированию. Таким образом, значительно повышается селективность метода [3]. Хотя и здесь есть свои недостатки: например, при использовании этих осадителей получают объёмные осадки, а осаждение аммиаком приводит к получению более компактных осадков, менее подверженных загрязнению [7].

Ещё один приём осаждения гидроксида алюминия – использование солей слабых неорганических кислот; например, тиосульфата натрия, нитрита аммония, карбонатов. При добавлении растворов этих солей к анализируемому раствору повышается pH, вызывая осаждение гидроксида алюминия. Преимущество этих осадителей – образование более плотных осадков [3].

Осаждение в виде криолита [3]: типичным осадителем в этом методе является фторид натрия. При его существенном избытке из растворов, содержащих алюминий, количественно осаждается комплекс состава Na_3AlF_6 ; при меньших избытках комплекс имеет иной состав. Метод высоко селективен и позволяет определять алюминий в присутствии многих других металлов, образующих более растворимые фторидные комплексы. К недостаткам метода следует отнести продолжительность (в частности, очень медленное фильтрование осадка), а также неточность, обусловленную нестехиометричностью выпадающего осадка. В настоящее время криолитный метод почти не используется для определения алюминия. Зато он нашёл применение для отделения алюминия от катионов других металлов: осадок криолита растворяют, а полученный раствор анализируют более точным методом.

Осаждение в виде фосфата [5]: данный метод предусматривает осаждение алюминия в виде AlPO_4 ; контроль pH осаждения (3,7 – 4,0) позволяет отделить алюминий от избытков многих металлов. Метод используют при анализе сплавов, поскольку именно он позволяет отделять алюминий от металлов, входящих в состав сталей (Fe, Cr, V, Sn, Mn, Zn, Ni). Основным недостатком является низкая точность, обусловленная загрязнением осадка соосаждённым P_2O_5 . Кроме этого, гравиметрическая форма – AlPO_4 – гигроскопична и частично разлагается при высоких температурах.

3.2.2. Органические осадители

Осаждение в виде 8-оксихинолината: 8-оксихинолин образует осадки со многими катионами, поэтому его селективность низка. Однако при использовании подходящих маскирующих реагентов или отделении мешающих катионов метод достаточно быстр и прост.

Осаждение проводят при pH 4,8 – 9,8 [5]. Целесообразно прибавлять раствор 8-оксихинолина к слабо кислому анализируемому раствору, а затем медленно добавлять

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$. При таком порядке прибавления реагентов образуются более крупные кристаллы нежели в обратном случае. Осаждение следует проводить из холодного раствора, а затем нагревать систему. Оксихинолин можно применять в виде растворов в уксусной или разбавленной соляной кислотах [3].

Для промывания осадка целесообразно использовать 0,02%-ный раствор оксихинолина или 2%-ный раствор ацетата аммония. Можно также использовать воду, но только холодную. Данные по температуре достижения постоянного веса осадком оксихинолината алюминия также разнятся: от 102 до 160⁰ С; [3] рекомендует высушивание при 140-150⁰ С. Гравиметрическая форма – оксихинолинат алюминия.

Как уже отмечалось выше, метод неселективен; осаждению не мешают лишь Mg, Be, щелочные и щелочноземельные металлы. Возможно отделение меди по методике, описанной выше (см. 3.1.2) или маскирование меди цианид-ионами и ЭДТА в аммиачном растворе при pH = 8,5 – 10 [3].

Также существует ряд методов гомогенного осаждения; возможно медленное образование осадителя (используют 8-ацетоксихинолин), постепенное установление pH (используют ацетамид, уротропин, мочевины) или осаждение из смеси растворителей (этот приём основан на замедлении образования некоторых осадков в присутствии больших количеств растворителя; со временем растворитель улетучивается, и начинается выпадение осадка) [3].

Осаждение в виде бензоата [7]: это один из наиболее точных гравиметрических методов определения алюминия. В качестве осадителя используют бензойную кислоту; оптимальное значение pH осаждения 3.5 – 4.0. Метод мало селективен, но многие мешающие катионы могут быть маскированы тиогликолевой кислотой. Возможно также гомогенное осаждение с использованием мочевины. Гравиметрическая форма – Al_2O_3 .

Осаждение в виде сукцината [5]: в этом методе алюминий осаждают из кипящих растворов, содержащих янтарную кислоту и мочевины. Метод несколько уступает по точности бензоатному, однако значительно превосходит его по селективности – возможно осаждение алюминия из растворов, содержащих избыток двухвалентных металлов (таких, как Mn, Co, Ni, Cu). Гравиметрическая форма – Al_2O_3 .

Осаждение в виде дифената [3]: аммонийная соль дифеновой кислоты образует с алюминием труднорастворимую основную соль. Главное преимущество метода – отделение от катионов двухвалентных металлов, образующих с дифеновой кислотой хорошо растворимые

соли. Тем не менее, трёхвалентные металлы осаждаются совместно с алюминием, поэтому требуется их предварительное отделение. Гравиметрическая форма – Al_2O_3 .

Осаждение в виде соли коричной кислоты [3]: коричная кислота также образует растворимые соли с двухвалентными металлами. Её преимуществами как осадителя являются: возможность отделения некоторых количеств титана и циркония за счёт осаждения при более низких рН; совпадение осаждаемой и гравиметрической форм – алюминиевая соль коричной кислоты имеет постоянный состав и хорошо высушивается при весьма низких температурах ($\sim 110^\circ \text{C}$). Гравиметрическая форма – $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Осаждение в виде купфероната: купферон осаждает многие металлы, однако, варьируя рН, можно добиться достаточно высокой селективности осаждения алюминия этим реагентом. Тем не менее, осадок купфероната обычно оказывается загрязнён следами окисления купферона. Кроме этого, сам купферонат алюминия не имеет постоянного состава. Поэтому более широкое применение имеет селективная экстракция алюминия в виде купфероната ацетилацетоном или хлороформом [5]. Однако существуют и аналоги купферона, дающие подходящие осаждаемые и гравиметрические формы. Это, например, триэтанаминная соль 4-стильбенилнитрозогидроксиламина, известная как «стрилкупферон». Он позволяет с неплохой селективностью осадить алюминий, а затем высушить полученный осадок и использовать его в качестве гравиметрической формы [3].

Ранее также применялись методы осаждения в виде ацетата или формиата. Однако в этих случаях образуются студнеобразные, труднофильтрующиеся осадки. Из-за этого точность таких методов невысока, и ныне они почти не применяются [3].

3.3. Титриметрические методы определения алюминия

3.3.1. Прямое комплексометрическое титрование [3].

Наиболее распространённым способом является титрование с ПАН и небольшими количествами комплексоната меди. Алюминий титруют в нагретых до кипения растворах с рН 3. Он вытесняет медь из комплексоната, выделившаяся медь образует красные комплексы с ПАН. После связывания всего алюминия с ЭДТА он начинает вытеснять медь из комплекса с ПАН – окраска раствора из красной переходит в жёлтую. На точность титрования влияет порядок приготовления титруемого раствора – наиболее точные результаты могут быть получены при нейтрализации ацетатом аммония кислых растворов до рН 4 с последующим добавлением уксусной кислоты до рН 3. При обратном порядке (нейтрализация кислого рас-

твора аммиаком до рН 3 с последующим добавлением ацетатного буфера) происходит локальное повышение рН, ведущее к образованию полиядерных комплексов алюминия, медленно реагирующих с EDTA. Во время титрования следует поддерживать раствор при температуре, близкой к температуре кипения; другим способом правильного фиксирования точки эквивалентности является доведение оттитрованного раствора до кипения и его дотитрование.

Метод мало селективен – определению не мешают К, Na, Ca, Mg. Железо и цинк титруются количественно, хром частично оттитровывается из-за высокой температуры раствора. Тем не менее, конец титрования устанавливается очень чётко, что приводит к высокой точности самого метода.

Существуют и иные методы прямого комплексометрического титрования алюминия: если связать алюминий в комплекс с молочной или гликолевой кислотами, то возможно прямое титрование с индикатором гематоксилином. Можно также оттитровать алюминий при рН 2 с индикатором хром чисто-голубым в присутствии небольших количеств меди. Существует метод прямого титрования с индикатором хромазуролом S, который, однако, неточен, ввиду нечёткого перехода окраски.

3.3.2. Обратное комплексометрическое титрование.

Наиболее точным методом является обратное титрование с ксиленоловым оранжевым. Прямое титрование с этим индикатором невозможно из-за большей устойчивости комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым по сравнению с комплексономатом алюминия. Поэтому избыток ЭДТА оттитровывают растворами солей свинца, тория или цинка. Наблюдается очень резкий переход окраски от жёлтой, через оранжевую, в красную. Сам по себе метод малоселективен (не мешают лишь щелочные металлы, аммоний, Mg, Ca, Sr и Ba), однако селективность может быть повышена с помощью приёма Шайо [3]. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором ацетата цинка, затем разрушают комплексономат алюминия фторид-ионами, вновь добавляют избыток ЭДТА и остаток оттитровывают раствором ацетата цинка. Количество алюминия рассчитывают по результатам второго титрования. Повышение селективности связано с тем, что фторид-ионы специфично разрушают комплексономат алюминия, образуя криолит. Вместо ксиленолового оранжевого можно в качестве индикатора использовать метилтимоловый синий, что приводит к некоторому изменению значения рН титрования [3].

Модификация изложенного выше метода – титрование раствором соли цинка в водно-этанольной среде с индикатором дитизоном. Недостатком метода является необходимость использования этанола для удержания дитизона в растворе. Однако точность остаётся неоспоримым достоинством. Титрование с дитизоном столь же малоселективно, как и с ксилено-

ловым оранжевым (мешают все металлы, образующие комплексоны при обычных условиях), однако влияние большинства из них устраняется по методу Шайо [7]. Ещё одна модификация этого же метода – титрование солью цинка в присутствии бензидина и окислительно-восстановительной пары ферроцианид–феррицианид. После достижения конечной точки титрования ионы цинка связывают ферроцианид в малорастворимое соединение; в результате потенциал окислительно-восстановительной системы повышается, и бензидин окисляется, окрашивая раствор. Вместо бензидина и цианидных комплексов можно использовать вариантиновый синий, роданид и соль двухвалентной меди [3].

Возможно также обратное титрование раствором соли железа с салициловой или сульфосалициловой кислотами. Титрование проводят в холодных растворах при $\text{pH} = 5.0 - 6.0$ во избежание вытеснения алюминия из комплексоната. Метод малоселективен; мешают все металлы, образующие комплексоны с ЭДТА, а также цианид-, фторид-, фосфат-анионы, связывающие катионы алюминия [3].

Удобным методом обратного титрования алюминия является титрование раствором соли меди в присутствии ПАН. Здесь, как и в случае прямого титрования в присутствии комплексоната меди (см. 3.3.1), конечная точка титрования определяется по изменению окраски раствора из жёлтой в красную [1].

Все методы, приведённые выше, позволяют производить обратное титрование алюминия в кислой среде. Однако такое титрование возможно и в щелочной среде: для этого используют раствор соли цинка с индикатором эриохромчёрным Т. Титрование проводят на холоду для предотвращения образования комплекса алюминия с индикатором. Метод мало селективен и обычно не используется [3].

3.3.3. Комплексометрическое титрование заместителя.

Титрование заместителя при определении алюминия почти не используется. Единственный метод, указанный в [3], – титрование с комплексонатом ванадия. Выделившийся ванадий титруют ЭДТА с такими индикаторами, как дифенилкарбазон, пирокатехиновый фиолетовый, морин, карминовая кислота. Селективность метода низка и связана с тем, что ванадий вытесняется из своего комплексоната многими металлами.

3.3.4. Комплексометрическое титрование с различными комплексонами.

Среди отличных от ЭДТА комплексонов, предложенных для титрования алюминия, наибольшее значение имеет 1,2-диаминоциклогексантетрауксусная кислота (ДЦТА). Она очень быстро реагирует с алюминием уже при комнатной температуре и, кроме этого, с большинством металлов образует несколько иные комплексы нежели комплексоны ЭДТА.

Например, при титровании ДЦТА возможно маскирование меди тиомочевинной; а также определение алюминия в присутствии хрома и в присутствии большого количества хромата, не окисляющего комплексон [3].

3.3.5. Окислительно-восстановительное титрование.

Наиболее распространённый метод окислительно-восстановительного титрования алюминия связан с осаждением 8-оксихинолината. Затем осадок растворяют в кислоте и определяют 8-оксихинолин с помощью броматометрии или иодометрии. Условия селективного осаждения 8-оксихинолината алюминия описаны в 3.2.2. Преимуществом применения титрования, а не гравиметрии является меньшая продолжительность анализа при той же точности определения [7].

Возможно осаждение алюминия в виде арсената, растворение осадка в кислоте, восстановление до арсенит-иона и титрование последнего раствором иода. Метод достаточно селективен и точен, но малопригоден для анализа из-за высокой токсичности соединений мышьяка [3].

3.3.6. Кислотно-основное титрование [3].

Данный метод сейчас распространены достаточно мало ввиду своей низкой точности. Один из способов определения алюминия кислотно-основным титрованием связан с переводом его в гидроксокомплекс и дальнейшим добавлением избытка фторида натрия. При этом выделяются гидроксид-ионы, которые нейтрализуют избытком раствора кислоты. Остаток кислоты оттитровывают стандартным раствором гидроксида натрия. Возможны и другие методы: например, осаждение гидроксида алюминия, растворение в избытке кислоты и титрование остатка кислоты; осаждение основного карбоната алюминия, его последующее растворение в стандартном растворе фосфорной кислоты и титрование раствора, содержащего $Al(H_2PO_4)_3$, щёлочью. Есть также группа алкалиметрических методов, основанных на образовании комплексов алюминия с органическими оксикислотами и оттитровывании выделившихся протонов.

3.4. Выводы

На основе анализа литературных данных было решено использовать две методики растворения сплава – в щёлочи (по [4]) и в смеси азотной и соляной кислот (по [2]). Достоинством первого метода является возможность почти полного отделения меди непосредственно при растворении; недостатком – возможность неполного перехода алюминия в раствор. Пре-

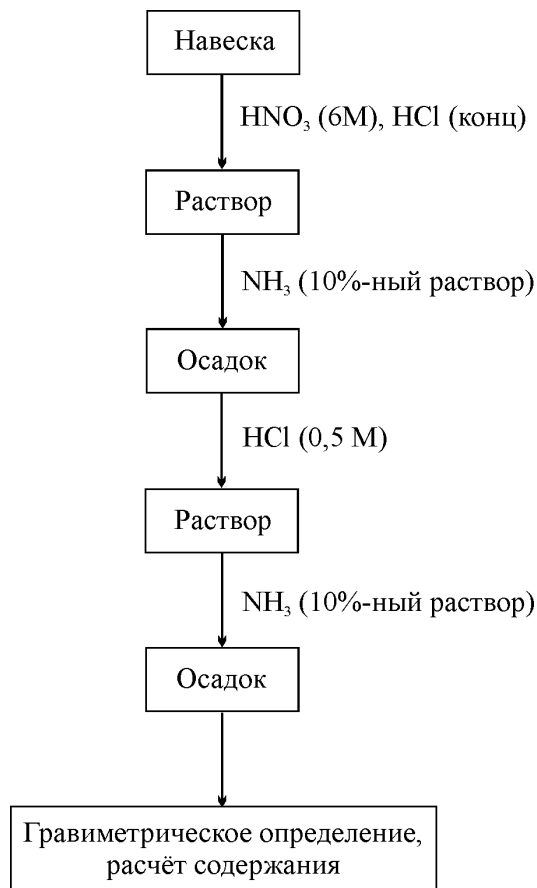
имущество второго метода – полное растворение образца. Метод разделения – осаждение аммиаком с последующим переосаждением.

Для количественного определения решено было использовать два способа: обратное комплексометрическое титрование раствора образца в щёлочи раствором соли меди с ПАН и гравиметрическое определение осаждением гидроксида алюминия аммиаком из раствора образца в кислотах.

4. Экспериментальная часть

4.1. Гравиметрическое определение алюминия

4.1.1. Схема анализа.



4.1.2. Расчёт и взвешивание навески образца.

Приблизительное содержание алюминия в сплаве – 55%. Осадок гидроксида алюминия аморфный, поэтому оптимальная масса гравиметрической формы: $m = 0,07 - 0,1$ г. Гравиметрический фактор $F = 0,5292$. Величину навески рассчитывают по формуле:

$$g = \frac{mF}{P} 100 = \frac{0,1 \cdot 0,5292}{55} 100 \approx 0,0962 \text{ г.}$$

Взвешивание навески:

№	Масса бюкса с образцом, г	Масса пустого бюкса, г
1	23,5148	23,3554
2	23,5151	23,3551
3	23,5149	23,3553

Масса бюкса с образцом: 23,5150 г.

Масса пустого бюкса: 23,3552 г.

Масса навески: 0,1598 г.

4.1.3. Методика растворения.

Точно взвешенную навеску сплава переносят в химический стакан на 400 мл и добавляют смесь 15 мл концентрированной HCl и 15 мл 6 М HNO₃. Осторожно нагревают при постоянном перемешивании до прекращения выделения газа и полного растворения образца. Затем охлаждают и разбавляют водой до 200 мл.

4.1.4. Методика и ход определения.

Методика определения: исследуемый раствор нагревают почти до кипения, вводят несколько капель метилового красного и из бюретки добавляют по каплям раствор аммиака (1:1) до изменения окраски из красной в жёлтую. Во время прибавления аммиака раствор непрерывно перемешивают. Нагревают раствор 1-2 мин, дают отстояться осадку в течение 5 мин и отфильтровывают на фильтр «красная лента». Полностью переносят осадок на фильтр и, добавляют 0,5 М HCl, растворяют осадок на фильтре, собирая раствор в чистый стакан. Повторяют операцию осаждения, раствор вновь отфильтровывают на фильтр «синяя лента». Промывают 2%-ным раствором NH₄NO₃, нейтрализованный аммиаком по метиловому красному, декантацией 3 – 4 раза, переносят осадок на фильтр и вновь промывают тем же раствором до отрицательной реакции на хлорид-ионы (по раствору AgNO₃, подкисленному 2 М HNO₃) в фильтрате. Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и слегка подсушивают осадок. Затем фильтр с осадком помещают в доведённый до постоянной массы при температуре около 850 °С тигель, осторожно на горелке обугливают фильтр, после чего помещают тигель в муфельную печь и прокаливают 1 ч при температуре около 850 °С. Прокаливание осадка повторяют до достижения постоянной массы.

Взвешивание тигля:

№	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с веществом, г
1	12,3704	12,5429
2	12,3700	12,5421
3	12,3699	12,5421

Масса пустого тигля: 12,3699 г.
Масса тигля с веществом: 12,5422 г.
Масса Al₂O₃: 0,1723 г.

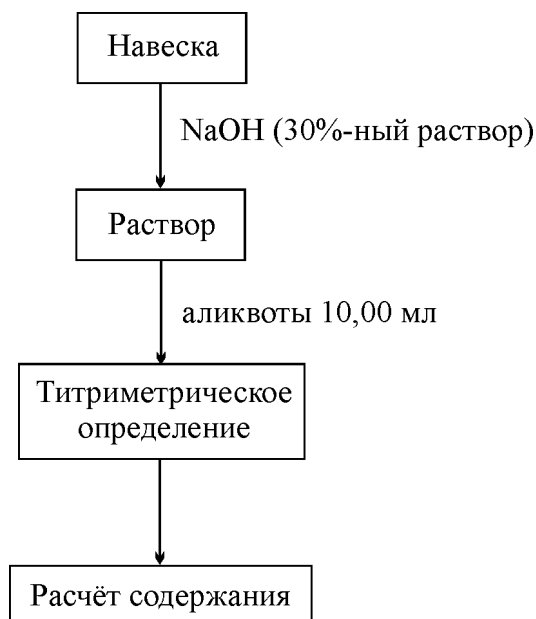
Расчёт содержания:

$$m_{\text{Al}} = F \cdot m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5292 \cdot 0,1723 = 0,0912 \text{ г};$$

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{0,0912}{0,1598} 100\% \approx 57,07\%.$$

4.2. Комплексометрическое определение алюминия

4.2.1. Схема анализа.



4.2.2. Расчёт и взвешивание навески.

Приблизительно содержание алюминия в сплаве – 55%. Раствор удобно собирать в мерную колбу на 200 мл; концентрация ионов алюминия, необходимая для комплексометрического титрования: $c = 0,04$ М. Поэтому масса навески:

$$g = \frac{cVM_{\text{Al}}}{P} 100 = \frac{0,04 \cdot 0,2 \cdot 26,98154}{55} 100 \approx 0,3925 \text{ г.}$$

Взвешивание навески:

№	Масса бюкса с образцом, г	Масса пустого бюкса, г
1	23,8464	23,3569
2	23,8465	23,3568
3	23,8464	23,3569

Масса бюкса с образцом: 23,8464 г.
Масса пустого бюкса: 23,3569 г.
Масса навески: 0,4896 г.

4.2.3. Методика растворения.

Точно взвешенную навеску сплава переносят в химический стакан на 250 мл и добавляют 30 мл 30%-ной щёлочи. Осторожно нагревают при постоянном перемешивании до прекращения выделения газа. Полученный раствор разбавляют водой до 100 мл, отфильтровы-

вают на фильтре «белая лента». Фильтрат собирают в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки, приливая HCl (1:1).

4.2.4. Методика и ход определения.

Методика: аликвоту 10,00 мл полученного раствора переносят в коническую колбу для титрования на 200 мл, добавляют 15,00 мл стандартного раствора ЭДТА ($c \sim 0,05$ М), ацетатный буфер до pH 6 и нагревают в течение 5 мин, не доводя до кипения. К горячему раствору добавляют несколько капель 2%-го этанольного раствора ПАН и титруют стандартным раствором CuSO_4 до перехода окраски из жёлтой в чисто фиолетовую.

Результаты титрования:

№	$V(\text{CuSO}_4)$, мл
1	12,87
2	12,98
3	12,92
4	12,90

Средний объём раствора CuSO_4 , пошедший на титрование: $V = 12,91$ мл.

Расчёт содержания:

$c(\text{CuSO}_4) = 0,02$ М; $c(\text{ЭДТА}) = 0,04937$ М; поэтому объём ЭДТА, оттитрованный раствором CuSO_4 составляет $V_1 = \frac{c(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}{c(\text{ЭДТА})} = \frac{0,02 \cdot 12,91}{0,04937} \approx 5,23$ мл. Объём ЭДТА, пошедший на титрование Al^{3+} составляет $V_2 = V_0 - V_1 = 15,00 - 5,23 = 9,77$ мл. Таким образом, концентрация алюминия в растворе составила $c_{\text{Al}} = \frac{V_2 \cdot c(\text{ЭДТА})}{V(\text{Al}^{3+})} = \frac{9,77 \cdot 0,04937}{10,00} \approx 0,0483$ М.

200 мл приготовленного раствора содержали $m_{\text{Al}} = c_{\text{Al}} \cdot V \cdot M_{\text{Al}} = 0,0483 \cdot 0,2 \cdot 26,98154 \approx 0,2608$ г. $\omega_{\text{Al}} = \frac{0,2608}{0,4896} 100 \approx 53,27\%$.

5. Заключение

В ходе работы проведён качественный анализ образца, а также количественное определение содержания одного из основных компонентов. Показано, что анализируемый объект является сплавом алюминия и меди с небольшими примесями железа и олова. Содержание алюминия в сплаве составляет:

- 57,07% по результатам гравиметрического анализа
- 53,27% по результатам титриметрического анализа

6. Список литературы

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство./Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 429 с.
3. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. 265 с.
4. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М.: Металлургиздат, 1949. 484 с.
5. Гиллербранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957. 1016 с.
6. Цинберг С. Л. *Заводская лаборатория*. 1935. Т. 4. № 11. С. 1161 – 1163.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969. 1204 с.