

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. Овсепян, М. Г. Экимян

К вопросу о составе осадка, образующегося при фторидном методе определения алюминия

Известно, что при количественном определении алюминия фторидным методом образуется нерастворимая двойная соль алюминия и натрия, именуемая криоли.ом. Состав упомянутого осадка до сих пор принято выражать формулой $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, хотя в литературе и имеются указания на отклонения от этого состава [1—4].

И. В. Тананзев и Ю. Л. Лельчук [5] изучением растворимости в системе $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ доказали неправильность формулы, принятой для выражения состава указанного осадка.

Последнее было установлено, как анализами образующегося осадка, так и его термографическими исследованиями, причем было показано, что состав получающегося осадка следует выражать формулой $11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$. На основании полученных физико-химических данных был разработан метод весового определения алюминия в виде $11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$.

Что же касается объемных (потенциометрических) методов определения, основанных на аналогичной реакции [6—7], то в литературе, посвященной этому вопросу, или ничего не упоминается о составе образующейся соли, или ей приписывается формула $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Единственное исключение представляет статья Ю. И. Усатенко и Г. Е. Беклешевой [8], посвященная амперометрическому определению алюминия. Согласно работе этих авторов при титровании образуется соединение состава $11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$.

В связи со сказанным нам представлялось не безинтересным выявить состав осадка, образующегося в условиях потенциометрического определения алюминия, тем более, что для потенциометрического определения алюминия применяются два принципиально различных метода. Первый из них основан на применении ферри-ферро электрода [6] в серво-водной среде, второй осуществляется в водной среде с использованием алюминиевого индикаторного электрода [7].

В указанных различных условиях можно было бы ожидать, что состав выпадающего осадка, т. е. количество раствора фтористого натрия, затрачиваемого для достижения конечной точки титрования, могло оказаться различным. Двойная соль $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ существует при концентрации NaF в растворе, равной 1,4% [5]. При более низких

концентрациях NaF и еще легче при взаимодействии с водой. $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ распадется на $11\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, превращаясь таким образом в стабильную форму. В условиях потенциометрического определения алюминия фторидным методом, т. е. в отсутствии избытка NaF следовало ожидать, что скачок потенциала наступит в момент образования соли $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$. Однако оба упомянутых потенциометрических метода определения проводятся в насыщенном хлористом натрием испытуемом растворе. Последнее обстоятельство могло привести к данным, не совсем согласующимся с данными И. В. Тананаева и Ю. Л. Лельчук [5], ибо эти исследователи в своей работе не рассматривали влияние концентрации NaCl на растворимость в системе $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$.

Все приведенное выше указывало на необходимость экспериментальной проверки состава, образующегося при потенциометрическом титровании осадка, т. е. на необходимость определения молекулярного соотношения NaF и AlF_3 . Этой цели и посвящена настоящая работа.

Для указанного исследования были приготовлены растворы хлористого алюминия и фторида натрия. Титр раствора AlCl_3 устанавливается весовым методом, в виде Al_2O_3 , прокаливанием последней до 1200° , для превращения ее в негигроскопическую α -форму (корунд). Раствор фторида натрия готовился из предварительно очищенного, согласно И. В. Тананаеву, препарата [9]. Титр этого раствора дополнительно проверялся весовым методом в виде PbClF согласно усовершенствованному и хорошо воспроизводимому варианту [10].

При работе с ферри-ферро электродом, отнейтрализованный на индикатор тропеолин 00, испытуемый раствор AlCl_3 насыщался хлористым натрием, к нему добавлялся равный объем спирта, 1 капля насыщенного на холоду раствора соли Мора, содержащей следы окиси железа, и подготовленный таким образом раствор титровался 0,5 н раствором NaF с применением платинового индикаторного электрода.

При работе с алюминиевым электродом испытуемый раствор AlCl_3 , отнейтрализованный на метилоранж и содержащий достаточное количество ацетатного буфера, насыщался хлористым натрием и титровался тем же раствором NaF . В паре с алюминиевым индикаторным электродом был использован никром (некомпенсационное титрование). Полученные результаты приведены в табл. 1 (стр. 43).

Как видно из приведенных в табл. 1 цифр, данные потенциометрического определения алюминия фторидным методом, полученные двумя принципиально различными методами, совпадают между собой, а вычисленный по этим данным состав осадка во всех случаях отвечает формуле $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$, а не $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Ко всему вышеизложенному необходимо добавить, что отсутствие достаточных литературных данных, посвященных вопросу о составе соединения, образующегося при объемно-аналитическом определе-

нии алюминия фторидным методом, следует объяснить особенностями установки титра раствора фторида.

Таблица 1

Результаты потенциометрического определения алюминия фторидным методом

Взято раствора AlCl_3 в мл. ($M=0,08436$)	Израсходовано NaF в мл. ($M=0,4853$)	Расход NaF по расчету в мл. исходя из разных формул двойной соли		Примечание
		$3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	$11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$	
5,00	5,01	5,22	5,00	Индикатор, электрод-платина
5,00	5,00	5,22	5,00	"
5,00	5,01	5,22	5,00	"
5,00	5,00	5,22	5,00	"
5,00	5,03	5,22	5,00	"
5,00	5,02	5,22	5,00	Индикатор, электрод-алюминий
5,00	5,02	5,22	5,00	"
5,00	5,03	5,22	5,00	"

Обычно титр соли алюминия устанавливается весовым методом, а титр фторида, ввиду отсутствия достаточно воспроизводимого метода определения фтора, устанавливают по раствору соли алюминия, исходя из того, что во всех случаях наблюдается строгая пропорциональность между количеством алюминия и расходом фторида и не вникая в вопрос, каково молекулярное соотношение NaF и AlF_3 в образовавшемся осадке.

Таким образом, полученные результаты еще раз подтверждают правильность вывода, сделанного впервые И. В. Таганасвым и Ю. Л. Лельчук [6], и говорят о том, что во всех фторидных методах количественного определения алюминия, как весовых, так и объемных, реакция протекает с образованием осадка вышеуказанного состава $11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$.

В ы в о д ы

1. При потенциометрическом титровании алюминия фторидом натрия в насыщенном хлористым натрием спирто-водном растворе с применением ферри-ферро электрода скачок потенциала наступает в точке, соответствующей образованию осадка состава $11 \text{NaF} \cdot 4 \text{AlF}_3$.

2. При потенциометрическом титровании алюминия по Чиркову с применением алюминиевого индикаторного электрода, в насыщенном

хлористым натрием водном растворе, скачок потенциала также наступает в момент количественного образования нерастворимого осадка $11 \text{ NaF} \cdot 4 \text{ AlF}_3$.

3. Во всех количественных (фторидных) методах определения алюминия как весовых, так и объемно-аналитических, образующийся осадок имеет состав $11 \text{ NaF} \cdot 4 \text{ AlF}_3$.

Երևանский государственный
университет им. В. М. Молотова

Поступило 9 IX 1954

Լ Ի Թ Ե Դ Ա Ր Ա Մ Ա

1. Baud. E. Compt. rend. 135, 1 03 (1902).
2. Tostérud M. I. Amer. Chem. Soc. 48, 1 (1926).
3. Ятлов В. С. ЖОХ, 7, 2439 (1937).
4. Brosset C. Chem. Abstr. 37, 13 (1943).
5. Тапанав И. В. и Лельчук Ю. Л. ЖАХ, 2, 2, 93 (1947).
6. Treadwell W. D. и Bernasconi Ed. Helvetica chim. Acta 13, 500 (1930).
7. Чирков С. К. З. Л. XIV, 7, 783 (1948).
8. Усатенко Ю. И. и Беклешова Г. Е. З. Л. XIX, 2, 147 (1953).
9. Тапанав И. В. Журн. прикл. химии, 7, 5, 729 (1934).
10. Kopfenberger N. Aluminium 24, 428 (1942).

Ե. Ն. Օվսեյան, Մ. Գ. Էքիմյան

ՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՄԵՔՈԴՈՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՌԱՋԱՑՈՂ ՆՍՎԱԾՔԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒՅՑԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

NaCl -ով հագեցած ալյրոտաջրային լուծույթներում ալյումինիումի իոնը ֆտորիդով պտտենցիումեարիկ եղանակով տիտրելիս՝ ֆերրի-ֆերրո էլեկտրոդ կիրառելու դեպքում պտտենցիալի թոխչքը տեղի է ունենում մի կետում, որը համապատասխանում է $4 \text{ AlF}_3 \cdot 11 \text{ NaF}$ կրկնակի աղի գոյացմանը:

Նատրիումի քլորիդով հագեցած ջրային լուծույթում ալյումինիումը պտտենցիումեարիկ եղանակով ըստ Ջիրկովի տիտրելիս, կիրառելով ալյումինիումի ինդիկատորային էլեկտրոդ, պտտենցիալի թոխչքը տեղի ունի $4 \text{ AlF}_3 \cdot 11 \text{ NaF}$ կրկնակի աղի քանակական գոյացման կետում:

Սյուպրետով, ալյումինիումի որոշման բոլոր քանակական (ֆտորիդային) եղանակներում ինչպես կշռային, այնպես էլ ծավալային գոյացող ալյումինիումի և նատրիումի կրկնակի աղն ունի $4 \text{ AlF}_3 \cdot 11 \text{ NaF}$ բաղադրությունը: