

Московский Государственный Университет

им. М. В. Ломоносова

Химический факультет

Зачетная задача  
по аналитической химии

студента 2XX группы  
Иванова Ивана Ивановича  
преподаватель: к.х.н., ст.преп.  
Сидоров Петр Петрович

Москва – 2000

## Цель работы

Целью данной работы является выполнение качественного и количественного анализа предложенного образца, а именно, определение его состава и нахождение процентного содержания отдельных составляющих элементов исследуемого образца по выбранным методикам.

## Качественный анализ

Предварительное испытание сплава проводилось по методике, описанной в [6]. В ходе анализа определено, что данный сплав является сплавом железа. Металлы, которые, возможно, содержатся в этом сплаве: Mn, Ni, Co, Cu, Al, Cr, Ti, V, W, Mo.

Так как все они (за исключением ванадия и титана) входят в IV-VI группы, то для анализа можно применить кислотно - щелочную схему анализа (таблица 1).

**Таблица 1**

<b>1 Сплав железа</b> Растворение в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4), добавление HNO <sub>3</sub> (конц.) до прекращения выделения оксидов азота					
<b>2.1 Раствор I:</b> Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ti(IV), VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Добавление избытка раствора NaOH			<b>2.2 Осадок I:</b> углерод, кремний; Растворение в HCl <sub>к</sub> ; Реакция на W дает отрицат. результат		
<b>3.1 Осадок II:</b> гидроксиды Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Ti Обработка раствором HNO <sub>3</sub>			<b>3.2 Раствор II:</b> Cr(OH) <sup>+</sup> , Al(OH) <sup>+</sup> , VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
Определение	Сигнал	Вывод	Определение	Сигнал	Вывод
— <u>определение Ti(IV)</u> реакция с H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в присутствии H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> для связывания Fe <sup>3+</sup>	Нет желтой окраски	нет Ti	— <u>определение Mo(VI)</u> реакция с роданидом аммония в присутствии ионов Sn(II)	Есть красная окраска	Есть Mo
— <u>определение Mn(II)</u> реакция с NaBiO <sub>3</sub>	Розовое окрашивание	есть Mn	— <u>определение Cr(III) и V(V)</u> реакция образования пероксидных соединений	Органич. слой синий	Есть Cr
— <u>определение Ni(II)</u> реакция с диметилглиоксимом	Розовое пятно	есть Ni	— <u>определение Al(III)</u> флуоресцентная реакция с 8 – оксихинолином	Водный слой коричн.	Есть V
— <u>определение Co(II)</u> реакция с роданидом аммония в присутствии NaF для маскирования Fe <sup>3+</sup>	Нет синей окраски	Нет Co		Нет зеленого свечения	Нет Al
— <u>определение Cu(II)</u> флуоресцентная реакция с пиридином	Нет желтого свечения	Нет Cu			

**Вывод:** в сплаве присутствуют Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, V

## Количественный анализ

Возможны два пути приготовления пробы к анализу: 1) растворить точно взвешенное количество сплава, довести до метки в мерной колбе и далее отбирать аликвоты на титриметрический и гравиметрический анализ; 2) титриметрическое и гравиметрическое определение проводить из отдельных частей образца. В данной работе был выбран второй вариант.

Следующим этапом является растворение пробы. Обе части образца растворялись в разбавленном растворе серной кислоты (20%).

### Обзор методов количественного определения

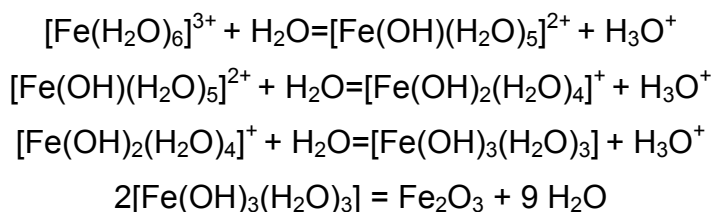
#### Гравиметрические методы анализа

##### 1. Железо

###### 1.1 Осаждение гидроксида железа [1, 2, 4, 5].

К раствору, содержащему  $\text{Fe}^{3+}$ , добавляют раствор  $\text{NH}_3$  до полного осаждения гидроксида железа(III). Прокаливание проводят при температурах не выше  $700^\circ\text{C}$  (бунзеновская горелка), так как при более высоких температурах возможно образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Присутствие солей щелочных и щелочноземельных металлов не мешает, если осаждение проводить в присутствии достаточного количества аммонийных солей. Для отделения от  $\text{Mg}^{2+}$  проводят переосаждение. Мешают анионы, образующие осадки ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) и растворимые комплексы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Уравнения реакций:



Осаждение гидроксида железа(III) возможно также

а) уротропином[1];

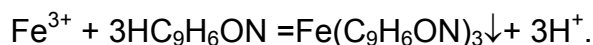
б) гидратом гидразина[1];

в) ацетатом аммония[1].

pH полного осаждения равен 2,3 – 4,1. Фактор пересчета Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 2Fe — 0,6994.

### 1.2. Осаждение 8 – оксихинолином[1, 7].

Осаждают избытком 4%–ного ацетатного или этанольного (можно в ацетоне) раствора 8 – оксихинолина. Осадок оксината Fe(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>3</sub> отфильтровывают, промывают водой и сушат при 120°C до постоянной массы. Для получения в качестве гравиметрической формы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осадок отфильтровывают, промывают, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 700°C. Уравнение реакции:

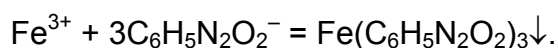


Фактор пересчета оксината Fe(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>3</sub> на Fe — 0,1144; оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 2Fe — 0,6994.

### 1.3. Осаждение купфероном [1, 7].

К слабокислому раствору Fe<sup>3+</sup> при помешивании добавляют на холоду 6%–ный раствор купферона. Образуется красный хлопьевидный осадок. Если после отстаивания в прозрачном растворе от добавления капли раствора купферона образуется белая муть, то это означает, что осадителя добавлено достаточно. Через 15 минут осадок отфильтровывают.

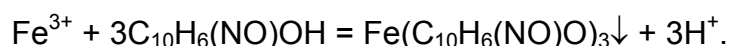
Осадок промывают холодной водой, затем на фильтр вливают несколько раз раствор аммиака (1:1), чтобы удалить избыток осадителя, после чего снова промывают водой. Фильтр с осадком сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при 700°C до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Уравнение реакции:



Фактор пересчета оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Fe}$  — 0,6994. Избыток кислоты не мешает определению. Для отделения от Cr, Ni, Co и Zn осадок первый раз промывают водой с добавлением соляной кислоты.

#### 1.4. Осаждение 1–нитрозо–2–нафтолом [1,7].

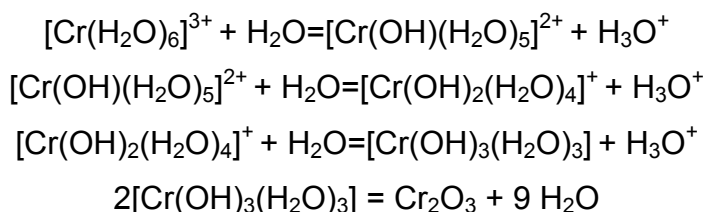
Раствор, содержащий  $\text{Fe}^{3+}$ , упаривают до малого объема и нейтрализуют аммиаком до начала образования осадка. Осадок растворяют в нескольких каплях  $\text{HCl}(1:1)$ . Добавляют равный объем 50%-ного раствора уксусной кислоты. Для осаждения добавляют избыток 2%-ного раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола в 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при перемешивании на холоду ( $20^\circ\text{C}$ ). Через 6–8 ч осадок отфильтровывают и промывают 50%-ной уксусной кислотой, а затем холодной водой. Осадок переносят с фильтром в фарфоровый тигель, добавляют равное количество щавелевой кислоты, осторожно сушат и озоляют. Уравнение реакции:



## **2. Хром**

### 2.1. Осаждение аммиаком[1, 3].

Раствор, содержащий  $\text{Cr}^{3+}$ , нагревают до кипения и добавляют при непрерывном перемешивании по каплям концентрированный раствор аммиака до полного осаждения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с небольшим избытком (до слабого запаха). Оставляют на водяной бане до коагуляции осадка и образования над осадком бесцветного прозрачного раствора. Раствор декантируют, осадок промывают раствором  $\text{NH}_3$ . Фильтруют, промывают на фильтре раствором  $\text{NH}_3$ . Осадок сушат в платиновом тигле и прокалывают при  $1000^\circ\text{C}$ . Взвешивают триоксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета на хром — 0,6843. Уравнения реакций:

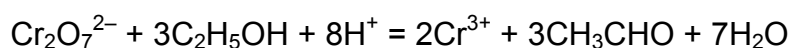


Осадок гидроксида  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  адсорбирует щелочные металлы. В их присутствии осадок переосаждают. Для этого осадок растворяют в горячей  $\text{HCl}(1:1)$  и снова проводят осаждение аммиаком. Этой методикой отделяют  $\text{Cr}^{3+}$  от двухвалентных металлов.

Осаждение  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  проводят также уротропином.

### 2.2. Осаждение $\text{Cr}^{3+}$ из хроматов[1, 3].

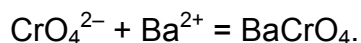
Хромат  $\text{CrO}_4^{2-}$  (или дихромат) восстанавливают до  $\text{Cr}^{3+}$  этанолом. К раствору пробы объемом 20 мл добавляют 5 мл разбавленной  $\text{HCl}(1:1)$  и этанола. Нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор не станет чисто зеленым: этот процесс восстановления длится 10 минут. Раствор разбавляют водой и проводят осаждение, как описано в пункте 2.1. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на хром — 0,6843; на  $\text{CrO}_4^{2-}$  — 1,5262; на  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — 1,4211.

### 2.3. Осаждение в виде хромата бария[1].

К нейтральному раствору хромата добавляют 1 н раствор уксусной кислоты и ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Нагревают до кипения и прибавляют раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в незначительном избытке. Оставляют смесь на водяной бане 1 ч и дают постепенно остыть. Осадок  $\text{BaCrO}_4$  отфильтровывают и промывают холодной водой. Осадок сушат при  $100^\circ\text{C}$  и промывают этанолом, далее сушат при  $130 - 140^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $\text{BaCrO}_4$ . Фактор пересчета на хром — 0,2053, на хромат — 0,4579, на триоксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,2352. Уравнение реакции:

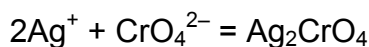


Осаждение проводят из нейтрального или очень слабоуксуснокислого раствора. Мешают ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 2.4. Осаждение в виде хромата серебра[1].

Нейтральный раствор  $\text{CrO}_4^{2-}$  нагревают до кипения и добавляют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в незначительном избытке. Через 12

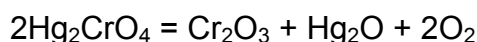
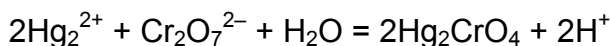
ч фильтруют и промывают насыщенным раствором хромата серебра. Осадок сушат при 130°C в течение 2 – 3 ч. Взвешивают хромат серебра. Уравнение реакции:



Фактор пересчета на Cr — 0.1568; на  $\text{CrO}_4^{2-}$  — 0,3497. Мешают хлорид– и сульфат–ионы.

### 2.5. Осаждение в виде хромата ртути[1].

К нейтральному или слабоазотнокислomu раствору пробы добавляют 0,2 н раствор нитрата ртути (I) в незначительном избытке и нагревают до кипения. Огненно – красный осадок хромата ртути отфильтровывают и промывают раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 800 – 900°C до триоксида хрома. Уравнения реакций:



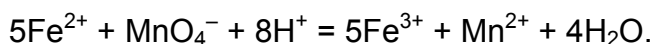
Фактор пересчета  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на хром — 0,6843; на  $\text{CrO}_4^{2-}$  — 1.5262.

## Титриметрические методы анализа

### 1. Железо

#### 1. 1. Перманганатометрический метод[1, 5]

Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  титруют раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Уравнение реакции:



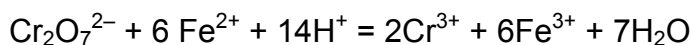
Сернокислый раствор  $\text{Fe}^{2+}$  титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  на холоду (можно при нагревании) до появления устойчивого оранжевого окрашивания. Окраска раствора составляется из желтого цвета ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и красно – фиолетового окрашивания иона  $\text{MnO}_4^-$ . Окраску ионов  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют добавлением небольшого количества  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для связывания  $\text{Fe}^{3+}$  в бесцветный комплекс. Для титрования

солянокислого раствора  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор добавляют смесь Циммерман – Рейнгардта.

### 1.2. Дихроматометрический метод[1, 5]

1. К раствору, содержащему  $\text{Fe}^{2+}$ , добавляют раствор серной или соляной кислоты, конц. фосфорную кислоту и 0,2% – ный раствор дифениламиносульфоната натрия (или 1% – ный раствор дифениламина в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Титруют 0,1 н раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до перехода окраски из зеленой в фиолетовую.

Лимонная кислота, а также винная и щавелевая мешают титрованию. С дифениламино ванадий(IV) не титруется. Уравнение реакции титрования:



2. К раствору приливают  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$ , индикатор 1% – ный раствор *p*-фенетидина, 2 г сухого бикарбоната калия малыми порциями для вытеснения растворенного кислорода и далее добавляют 3 г сухого фторида аммония для стабилизации. Титруют 0,1 н раствором дихромата калия, пока от последней капли раствор не приобретет устойчивое красно – фиолетовое окрашивание.

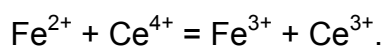
### 1. 3. Ванадатометрический метод[1]

К раствору, содержащему  $\text{Fe}^{2+}$ , добавляют конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 – 5 капель раствора фенилантралиновой кислоты и титруют 0,1 н раствором ванадата аммония до перехода бледно – голубого окрашивания в вишнево – красное.

В качестве индикатора можно применять 1% – ный раствор дифениламина в конц. серной к-те; титрование проводят до приобретения бесцветным раствором сине – фиолетового окрашивания.

### 1. 4. Цериметрический метод[1]

К раствору добавляют одну каплю 0.025М раствора ферроина и титруют 0,1 н раствором сульфата церия(IV) до перехода окраски из розовой в бесцветную. Уравнение реакции:





Допустимо присутствие органических кислот и фторид – иона. В присутствии фосфат – иона необходимо увеличивать кислотность раствора.

#### 1. 5. Определение хлорамином Т[1]

1. К раствору, содержащему  $\text{Fe}^{2+}$ , добавляют серную кислоту (1:4) и 0,1 н раствор  $\text{NaF}$  для связывания в комплекс образующегося иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Раствор нагревают до  $40^\circ\text{C}$ , добавляют 2 – 3 капли раствора инд. гокармина и титруют раствором хлорамина Т до перехода синей окраски раствора в зеленую.

2. Навеску железа растворяют в  $\text{HCl}$  (1:1) в конической колбе с притертой пробкой. Добавляют раствор однохлористого йода, хлороформ и титруют раствором хлорамина Т пока окраска йода не станет соломенно – желтой. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают. Продолжают взбалтывание до тех пор, пока окраска слоя хлороформа не перейдет из пурпурной в слабую бледно – желтую.

#### 1. 6. Йодатометрический метод[1]

К раствору, содержащему  $\text{Fe}^{2+}$ , добавляют раствор  $\text{ICl}$ , разбавляют раствор водой, добавляют конц.  $\text{HCl}$  и тетрахлорид углерода. Титруют 0,1 н раствором йодата калия до тех пор, пока потемневший вначале анализируемый раствор от выделившегося свободного йода не посветлеет до бледно – коричневого окрашивания. Колбу закрывают стеклянной притертой пробкой и сильно взбалтывают; при этом слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет. Титруют малыми порциями, хорошо взбалтывая после каждого прибавления титрующего раствора, пока органический слой не станет слабо – фиолетовым. Далее титруют по одной капле, хорошо взбалтывая. Конец титрования определяют по исчезновению окрашивания органического слоя.

#### 1. 7. Меркуратометрический метод[1]

Растворение сплава проводят в присутствии конц. азотной кислоты (для окисления железа). Раствор кипятят 2 – 3 минуты, не закрывая стеклом, для удаления оксидов азота.

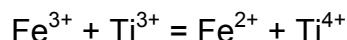
После охлаждения раствор разбавляют водой, добавляют 40% – ный раствор роданида аммония (избыток  $\text{NH}_4\text{SCN}$  необходим для предотвращения образования белой мути каломели от взаимодействия  $\text{Hg}_2^{2+}$  с  $\text{HCl}$ , если сплав растворялся в  $\text{HCl}$ ) и сразу же титруют 0,1 н раствором нитрата ртути(I).

При добавлении  $\text{NH}_4\text{SCN}$  появляется очень интенсивное окрашивание. При титровании раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавляют небольшими порциями до начала просветления, затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала. Титрование заканчивают при полном исчезновении розовой окраски. Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитрования.

#### 1. 8. Титанометрический метод[1]

Раствор железа(III) титруют 0,1 н раствором соли  $\text{TiCl}_3$  или  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ .

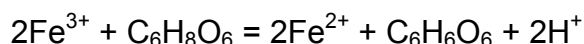
Уравнение реакции:



К раствору добавляют 2 н раствор серной кислоты и нагревают до 50 – 60°C. Добавляют 10% – ный раствор роданида калия и на кончике шпателя бикарбонат натрия для удаления воздуха из колбы. Красно – коричневый раствор титруют 0,1 н раствором соли титана(III) до обесцвечивания. Индикатором служит роданид калия. Мешают  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Pt(IV)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{W(VI)}$  и органические вещества.

#### 1. 9. Аскорбинометрический метод

Определение основано на восстановлении ионов железа аскорбиновой кислотой:

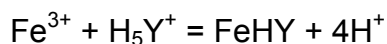


К раствору добавляют воду, нейтрализуют раствор добавлением аммиака(1:1). Нагревают раствор до 60°C, добавляют 0,5 н раствор роданида аммония (калия) в качестве индикатора и титруют кроваво – красный раствор до обесцвечивания. Титрование проводят также с

индикатором вариаминбляу (1% – ный раствор в 0,1 н HCl). Окраска переходит из синей или красной в бесцветную.

### 1. 10. Комплексонометрическое титрование[5]

В сильнокислой среде при  $pH < 0,9$  комплексы железа(III) с ЭДТА образуются в соответствии с уравнением:



При  $pH > 1,3$  преобладает комплекс  $FeY^-$ . Комплексонат железа(II) значительно менее устойчив и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Поэтому комплексонометрически определяют только железо(III). В качестве индикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоту, гидроксамовые кислоты. Эти индикаторы в растворах бесцветны, но образуют с железом(III) интенсивно окрашенные комплексы: красного цвета с тайроном, фиолетового цвета с салициловой или сульфосалициловой кислотой, сине – фиолетового — с гидроксамовой кислотой.

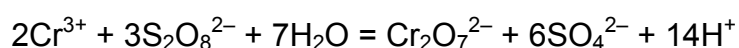
## **2. Хром**

### 2. 1. Перманганатометрический метод

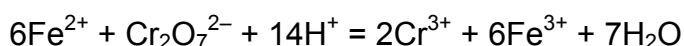
К раствору, содержащему  $Cr^{3+}$ , добавляют 2 н раствор серной кислоты, 0,15 н раствор азотной кислоты, 0,1 н раствор нитрата серебра (катализатор), 20% – ный раствор персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  и кипятят 10 минут до разрушения избытка персульфата (прекращения выделения пузырьков газа).

Добавляют к раствору избыток 0,1 н раствора соли Мора до исчезновения оранжевого (или желтого) окрашивания и появления зеленого цвета раствора и сверх того еще 5 мл. Титруют обратно избыток ионов железа(II) 0,1 н раствором перманганата калия (при отсутствии хлорид – ионов) до слабого розового окрашивания.

В присутствии хлорид – ионов добавляют разбавленную  $H_3PO_4(3:20)$ , 5 – 6 капель 1% – ного раствора дифениламина в конц.  $H_2SO_4$  и титруют 0,1 н раствором  $K_2Cr_2O_7$  до перехода светло – зеленого окрашивания в сине – фиолетовое. Уравнение реакции:

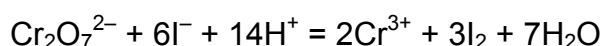


Уравнение реакции титрования:



### 2. 2. Йодометрический метод[1]

К раствору, содержащему  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , добавляют 10% – ный (по объему) раствор серной кислоты и 20% – ный свежеприготовленный раствор KI. Выдерживают смесь в темноте в течение 5 – 10 минут для завершения реакции, разбавляют водой и титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия. При достижении светло – желтого окрашивания добавляют 0,5% – ный раствор крахмала и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски в светло – зеленую. Уравнение реакции:



### 2. 3. Определение феррометрически[1, 3, 5]

К раствору, содержащему  $\text{Cr}^{3+}$ , добавляют 0,25% – ный раствор нитрата серебра, нагревают до кипения и осторожно добавляют 25% – ный раствор персульфата аммония, кипятят несколько минут. После охлаждения добавляют разбавленную (1:4) серную кислоту, 6 капель 0,2% – ного раствора фенилантралиновой кислоты в 0,2% – ном растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н раствором соли Мора до перехода сине – фиолетовой окраски раствора в зеленую .

### 2. 4. Титрование раствором $\text{SnCl}_2$ [1, 3]

Реакция протекает количественно и достаточно быстро в солянокислом растворе при комнатной температуре. Дихромат калия титруют раствором  $\text{SnCl}_2$  в 3 – 3,5 М HCl в присутствии дифениламина в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

### 2. 5. Титрование раствором $\text{H}_2\text{O}_2$ [3]

Определение Cr(VI) проводят в сернокислой среде, титруют до зеленой окраски. Затем оттитровывают избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  раствором перманганата калия до сиреневой окраски.

### 2. 6. Титрование раствором соли гидразина[3]

Определение Cr(VI) проводят методом титрования раствором сульфата гидразина в присутствии дифениламиносульфоната бария (Ind) и OsO<sub>4</sub> (Kt).

### 2. 7. Титрование раствором гидрохинона[3]

Определение Cr(VI) проводят методом титрования раствором гидрохинона в присутствии в качестве индикатора дифениламина и ферроина. Ионы Fe<sup>3+</sup> не мешают определению.

### 2. 8. Титрование раствором феррицианида калия[3]

Cr<sup>3+</sup> окисляется до Cr(VI) феррицианид – ионом при повышенной температуре в конц. растворах NaOH. Присутствие небольших количеств солей Tl(I) ускоряет реакцию.

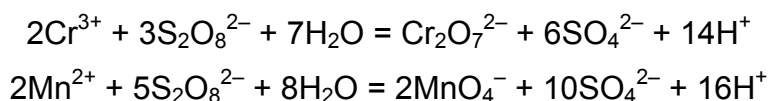
### 2. 9. Комплексометрическое титрование[3]

Прямое титрование Cr<sup>3+</sup> растворами ЭДТА невозможно вследствие малой скорости образования комплексов, поэтому используют методы обратного титрования избытка ЭДТА растворами различных солей Bi(III), Fe, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

## Экспериментальная часть

### Титриметрическое определение хрома

Титриметрическое определение хрома проводилось по методике, описанной в [1, 5], (определение хрома и марганца при совместном присутствии в сталях). Этот метод основан на окислении хрома и марганца персульфатом аммония в присутствии катализаторов до высших степеней окисления согласно уравнениям:



Избыток персульфата разрушают кипячением. Реакции окисления персульфатом мешают хлорид – ионы, поэтому навеску стали растворяли в разбавленном (20%) растворе серной кислоты.

Используя способность хлорид – ионов восстанавливать Mn(VII) (дихромат – ионы при этом не восстанавливаются), определяют хром в присутствии марганца.

1. Растворение стали. Навеску стали переносят в жаростойкий стакан емкостью 250 – 300 мл, прибавляют 20 мл воды и 20 мл 2 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до полного растворения навески. После раствор упаривают до небольшого объема. Раствор фильтруют в колбу емкостью 200 мл, промывают осадок на фильтре. Доводят до метки.

2. Окисление хрома и марганца. Аликвотную часть 10 мл раствора стали пипеткой переносят в коническую колбу 150 – 200 мл, прибавляют 20 мл 2М серной кислоты, 1,5 мл конц.  $H_3PO_4$ , 20 мл воды, 1 – 2 мл раствора  $AgNO_3$  и 1 – 2 г персульфата аммония. Раствор нагревают до полного разрушения избытка персульфата.

3. Определение хрома. К горячему раствору при тщательном перемешивании добавляют раствор  $NaCl$  до полного восстановления  $MnO_4^-$ . К охлажденному раствору добавляют 4 мл конц. серной кислоты, 5 мл конц.  $H_3PO_4$ , 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором соли Мора до перехода окраски раствора из темно – синей в зеленую.

### **Ход анализа**

#### Расчет массы навески.

Для приготовления 200 мл 0.05 н раствора дихромат – иона (исходя из 20% – ного содержания хрома в сплаве) нужно

$$m_{Cr} = C_{Cr_2O_7} * f_{экр} * 2 * M_{Cr} * V = 0,05 * (1/6) * 0,2 * 2 * 51,9961 = 0,1733 \text{ г};$$

$$m_{\text{сплава}} = m_{Cr} / \omega_{Cr} = 0,1733 / 0,2 = 0,8665 \text{ г.}$$

Масса бюкса с веществом : 10, 3797

Масса пустого бюкса : 9,8641

Масса навески сплава : **0,5156**

#### Стандартизация раствора соли Мора по 0.0526 н раствору дихромата калия

Объем раствора дихромата калия

9,83

9,86

9,80

$$\bar{V} = 9,83 \text{ мл}$$

Тогда концентрация соли Мора

$$C_M = 0,0535190 \text{ н}$$

### Определение хрома

Объем раствора соли Мора

5,10 мл

5,13 мл

5,07 мл

$$\bar{V} = 5,10 \text{ мл}$$

Тогда концентрация дихромат – иона:

$$C_{Cr_2O_7} = 0,0273049 \text{ н}$$

Масса хрома :

$$m = C_{Cr_2O_7} * f_{\text{экв}} * 2 * M_{Cr} * V = 0,02730 * (1/6) * 0,2 * 2 * 51,9961 = 0,09465 \text{ г}$$

Содержание хрома :

$$\omega = 0,09465 / 0,5156 = 0,1836 \text{ или } \underline{\underline{18,36\%}}$$

### Гравиметрическое определение железа

Гравиметрическое определение железа проводилось с помощью купферона, так как осаждение купфероном в сильноокислых средах дает возможность отделить железо от марганца, никеля, хрома [1]. При этом растворы следует охлаждать, чтобы избежать разложения купферона.

1. Растворение навески. Навеску стали переносят в жаростойкий стакан емкостью 250 – 300 мл, прибавляют 20 мл воды и 20 мл 2 н раствора  $H_2SO_4$ , накрывают стакан часовым стекл

2. ом и нагревают до полного растворения навески. После раствор упаривают до небольшого объема.

3. Определение железа. К охлажденному раствору при перемешивании на холоду (лед) добавляют 6% – ный раствор купферона. Через 15 минут после полного осаждения осадок отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают холодной водой с добавкой соляной кислоты, затем несколько раз раствором аммиака.



Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают.  
Взвешивают  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Ход анализа.

#### Расчет массы навески.

Для получения 0,1 г гравиметрической формы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (исходя из 80% – ного содержания железа в сплаве ) нужно

$$m_{\text{сплава}} = m_{\text{гравиметрической формы}} * F_{\text{пересчета}} / \omega_{\text{Fe}} = 0,1 * 0,6994 / 0,80 = 0,0874 \text{ г}$$

Масса бюкса с веществом : 9,9735

Масса пустого бюкса : 9,8643

Масса навески сплава : **0,1092**

Доведение тигля до постоянной массы :

9,7019

9,7016

9,7014

9,7014

**9,7014**

Доведение тигля с веществом до постоянной массы :

9,8280

9,8273

9,8271

9,8271

**9,8271**

Масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 9,8271 - 9,7014 = 0,1257 \text{ г ;}$$

Масса железа

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} * F_{\text{пересчета}} = 0,0879 \text{ г ;}$$

Содержание железа :

$$\omega = 0,0879 / 0,1092 = 0,8049 \text{ или } \mathbf{80,49\%}$$

### **Список литературы.**

1. Коростелев П. П. *Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии.* М.:Металлургия, 1985. 319с.
2. Тарасевич Н. И. *Руководство к практикуму по весовому анализу.* М.: МГУ, 1958. 240с.
3. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. *Аналитическая химия хрома.* М.: Наука, 1979. 220с.
4. Алексеев В. Н. *Количественный анализ.* М.: Химия, 1972. 504с.
5. Фадеева В. И., Иванов В. М. *Методическое руководство по гравиметрическим и титриметрическим методам анализа.* М.: МГУ, 1996. 48с.
6. *Методы обнаружения и разделения элементов.* Под ред. И. П. Алимарина. М.: МГУ, 1984. 208с.
7. Пилипенко А. Т., Пилипенко Л. А., Зубенко А. И.. *Органические реагенты в неорганическом анализе.* Киев: Наукова Думка, 1994. 336с.