

Зачетная задача  
по аналитической химии

Выполнил студент 207 группы

Преподаватель

2001 г.

## Оглавление

1.	Введение .....	3
2.	Качественный анализ объекта .....	4
2.1.	Предварительные испытания .....	4
2.2.	Схема качественного анализа .....	5
2.3.	Выполнение качественного анализа .....	6
2.4.	Выводы .....	8
3.	Обзор литературы .....	9
3.1.	Разложение сплава .....	9
3.2.	Обнаружение элементов .....	9
3.2.1.	Обнаружение железа .....	9
3.2.2.	Обнаружение хрома .....	10
3.2.3.	Обнаружение марганца .....	10
3.3.	Определение элементов .....	11
3.3.1.	Титриметрические методы .....	11
3.3.2.	Гравиметрические методы .....	15
3.4.	Выводы .....	16
4.	Количественный анализ .....	17
4.1.	Схема количественного анализа образца сплава .....	17
4.2.	Расчет массы исходной навески сплава .....	18
4.3.	Взятие навески сплава .....	18
4.4.	Расчет объема аликвотной части анализируемого раствора .....	18
4.5.	Растворение образца сплава .....	19
4.6.	Приготовление стандартного раствора бихромата калия .....	19
4.7.	Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .....	19
4.8.	Определение хрома .....	21
4.9.	Определение железа (III) .....	22
5.	Выводы .....	25
6.	Список литературы .....	26

## **1. Введение**

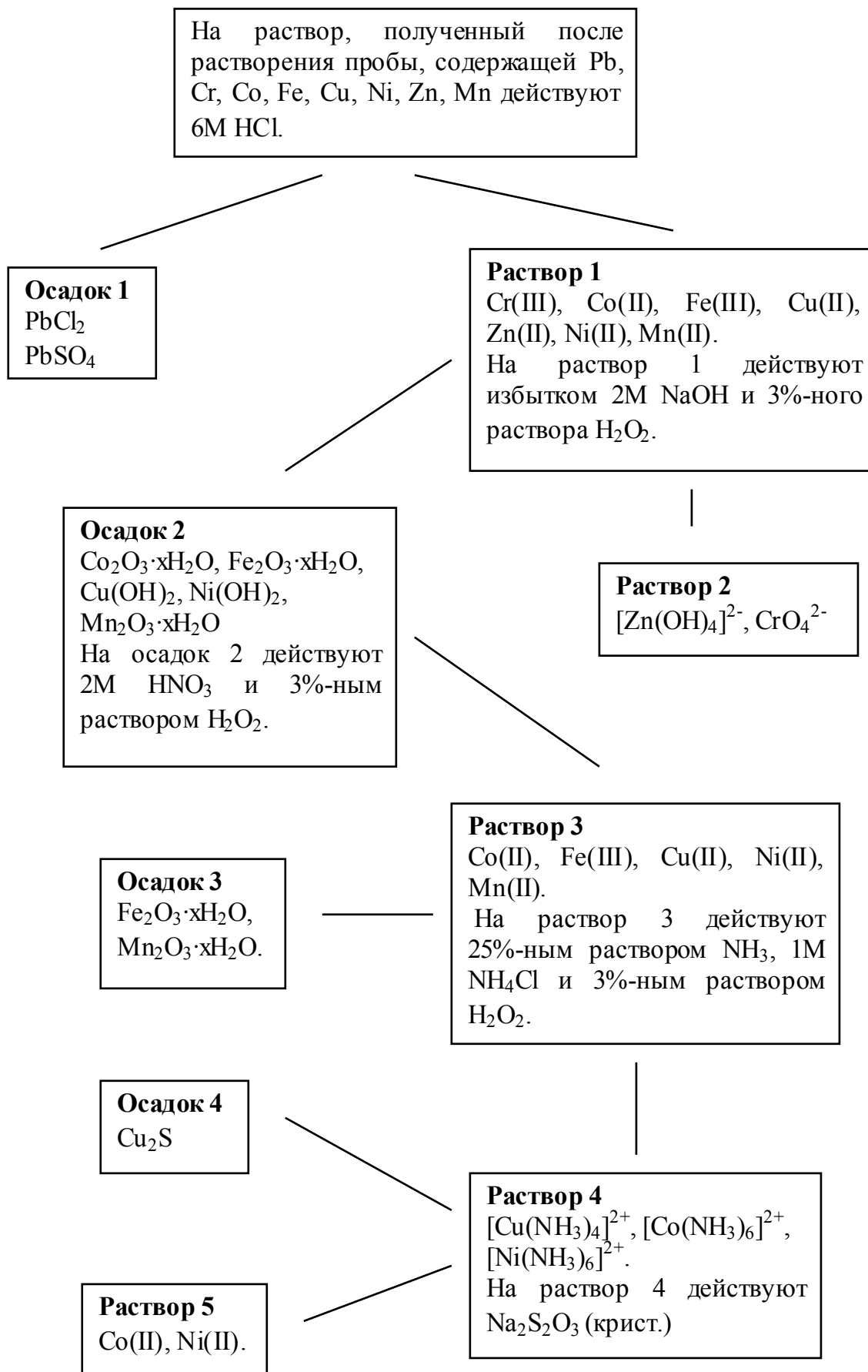
Целью настоящей работы является качественный и количественный анализ промышленного объекта – сплава, предположительно содержащего следующие элементы: свинец, хром, кобальт, железо, медь, цинк, никель, марганец.

## **2. Качественный анализ объекта**

### **2.1. Предварительные испытания**

Анализируемый объект является сплавом. Визуально представляет собой блестящие серые опилки. При обрабатывании нескольких крупинок сплава концентрированной соляной кислотой наблюдается растворение первого, раствор при этом окрашивается в зеленый цвет, что указывает на присутствие хрома. Прибавление 10%-ного раствора роданида аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) к раствору сплава вызывает появление ярко-красной окраски, что указывает на присутствие железа. Предварительные испытания указывают на то, что анализируемый объект представляет собой сплав на основе железа (сталь). В сплаве также предполагается наличие Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Mn.

## 2.2.Схема качественного анализа



### 2.3.Выполнение качественного анализа

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Вывод	Состав фазы после разделения	
				Осадок	Раствор
Несколько стружек сплава	HCl конц., 6M HNO <sub>3</sub> , 10% р-р NH <sub>4</sub> SCN.	Появляется ярко-красная окраска раствора	Проба содержит Fe		
Несколько стружек сплава	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4), HNO <sub>3</sub> конц.	Наблюдается практически полное растворение сплава с образованием раствора зеленого цвета.	Проба возможно содержит Cr		Раствор 1
Раствор 1	2M HNO <sub>3</sub> , NaBiO <sub>3</sub> (тв.).	Образуется светло-малиновое окрашивание	Проба содержит Mn		
Раствор 1	NH <sub>4</sub> SCN (тв.), NH <sub>4</sub> F, изоамиловый спирт, pH=4-5	Окрашивания орг. слоя не происходит.	Проба не содержит Co		
Раствор 1	ЭДТА, t, NH <sub>4</sub> F, pH=4-5	Наблюдается фиолетовое окрашивание спустя 15-20 минут	Проба содержит Cr		
Раствор 1	1% диметилглиоксим, винная кислота, 2M NH <sub>3</sub>	Не появляется красного окрашивания бумаги.	Проба не содержит Ni		
Раствор 1	6M HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Отсутствует осадок	Проба не содержит Pb		Раствор 2 Cr(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II).
Раствор 2	Избыток 2M NaOH и 3%-ный раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Образуется бурый осадок, раствор окрашивается в желтый цвет.	Проба содержит Cr, возможно содержит Co, Fe, Cu, Ni, Mn	Осадок 2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O, Cu(OH) <sub>2</sub> , Ni(OH) <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Раствор 3 [Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Раствор 3	3%-ный раствор $H_2O_2$ , эфир и $H_2SO_4$	Синяя окраска органической фазы.	Проба содержит Cr		
Раствор 3	Дитизон	На фильтровальной бумаге образуется оранжевое пятно.	Проба не содержит Zn		
Осадок 2	2M $HNO_3$ и 3%-ный раствор $H_2O_2$	Осадок полностью растворяется			Раствор 4 Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Mn(II).
Раствор 4	25%-ный раствор $NH_3$ , 1M $NH_4Cl$ и 3%-ный раствор $H_2O_2$ .	Образуется прозрачный раствор, выпадает темно-бурый осадок.	Проба содержит Fe, Mn	Осадок 3 $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ , $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$	Раствор 5 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ , $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ .
Осадок 3	2M $HNO_3$ , 3%-ный раствор $H_2O_2$ , $NaBiO_3$ (тв.).	Осадок растворяется, появляется розовое окрашивание.	Проба содержит Mn		
Осадок 3	2M $HNO_3$ , $K_4[Fe(CN)_6]$	Бурый осадок растворяется, образуется темно-синий осадок	Проба содержит Fe		
Раствор 5	$Na_2S_2O_3$ (крист.)	Осадок не образуется.	Проба не содержит Cu		Раствор 6 Co(II), Ni(II)
Раствор 6	$NH_4SCN$ (тв.), изоамиловый спирт	Органический слой окрашивается в бледно-голубой цвет.	Проба содержит Co		
Раствор 6	Диметилглиоксим	Осадок не образуется	Проба не содержит Ni		

## 2.4. Выводы

- образец является сплавом на основе железа и хрома;
- образец содержит марганец;
- образец содержит кобальт в следовых количествах;
- содержание основных компонентов оценивается как ~90% Fe, ~10% Cr, ~1% Mn;
- для растворения сплава можно применять серную и азотную кислоты.



### 3. Обзор литературы

#### 3.1. Разложение сплава

По данным работы [1] для разложения сталей и сплавов на основе железа и хрома предлагаются следующие реагенты: HCl 1:1, 6M HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:5, концентрированная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, смесь 1:1 концентрированных H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, смесь 6:7:7 концентрированных HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; концентрированная HClO<sub>4</sub>, концентрированная HIO<sub>4</sub>. Классический метод растворения сталей – растворение в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5) с последующей обработкой концентрированной HNO<sub>3</sub> и нагреванием для удаления избытка HNO<sub>3</sub>.

По данным работ [2], [3] для растворения сталей используются HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или смесь концентрированных H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Карбиды и нитриды удаляются кипячением с концентрированной HNO<sub>3</sub>. Нерастворимый осадок оксида кремния удаляется фильтрованием.

#### 3.2. Обнаружение элементов

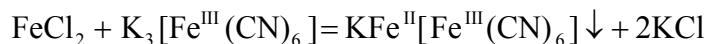
##### 3.2.1. Обнаружение железа

В работе [4] предлагаются следующие методы обнаружения железа:

1. Гексацианоферрат (II) калия с ионами железа (III) образует темно-синий осадок «берлинской лазури» KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>], аналогичный по составу «турнбулевой сини». Сначала происходит реакция:



затем продукты реагируют между собой с образованием синего осадка «берлинской лазури»:



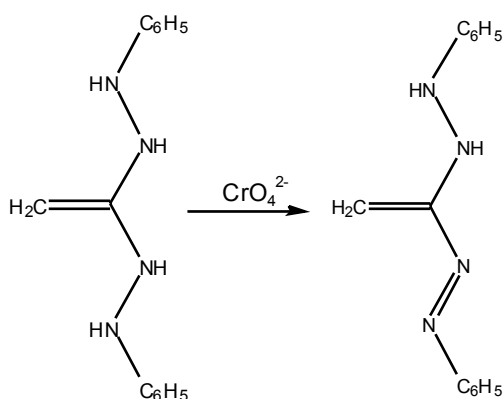
Осадок растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Мешают большие количества ионов металлов, образующих окрашенные осадки с гексацианоферратом. Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с трехвалентным железом.

2. Тиоцианат аммония (калия) в слабокислых растворах образует с Fe(III) комплексные соединения кроваво-красного цвета  $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$ , где  $n=1-6$ . Комплексы  $Fe(SCN)_3$  и  $HFe(SCN)_4$  экстрагируются эфиром или изоамиловым спиртом. Мешают фосфаты, арсенаты, оксалаты, цитраты, тартраты и фториды, образующие с ионами Fe(III) устойчивые комплексные соединения.

### 3.2.2. Обнаружение хрома

В работе [4] рассматриваются следующие методы обнаружения хрома:

1. Этилендиаминтетраацетат натрия образует с ионами трехвалентного хрома при  $pH=4-5$  комплексное соединение фиолетового цвета состава  $CrY^{4-}$ . При  $pH=7-9$  образуются комплексы состава  $Cr(OH)Y^{2-}$  синего цвета. Обнаружению мешают Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II).
2. Пероксид водорода в кислой или нейтральной среде образует с ионами  $CrO_4^{2-}$  пероксокомплексы предполагаемого состава  $CrO(O_2)_2Solv$  и  $CrO(O_2)_2OH$  соответственно, где  $Solv$  – молекула воды или другого кислородсодержащего растворителя. Комплексы экстрагируют в органическую фазу (диэтиловый эфир, изоамиловый спирт). Фиолетовая окраска последней указывает на наличие хрома. Реакция практически селективна, мешает только ванадий при соотношении  $Cr:V=1:5$ .
3. Дифенилкарбазид окисляется Cr(VI) до дифенилкарбазона в сильнокислой

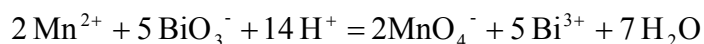


среде, последний образует красно-фиолетовое внутрикомплексное соединение с Cr(III). В присутствии фторид-ионов и ЭДТА реакция обнаружения селективна.

### 3.2.3. Обнаружение марганца

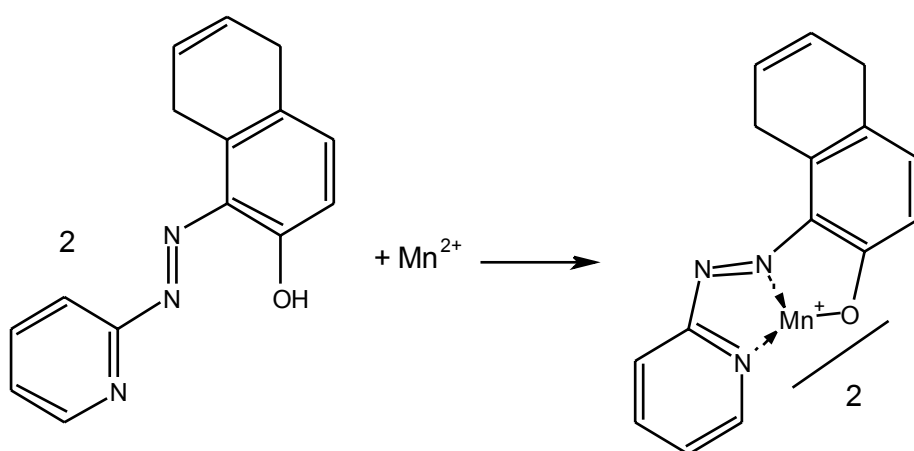
В работе [4] предлагаются следующие методы обнаружения марганца:

1. Висмутат натрия окисляет в азотнокислой среде ионы Mn(II) до марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$ , имеющей характерную красно-фиолетовую окраску:



Реакции мешают восстановители, в том числе хлорид-ионы, а также избыток Mn(II).

2. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) образует с ионами марганца (II) при pH=7-10 малорастворимое соединение красно-фиолетового цвета состава  $\text{Mn}(\text{ПАН})_2$  с предполагаемой структурой:



Комплекс экстрагируется  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , спиртами. Мешают Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) и другие катионы, с которыми ПАН в этих условиях образует окрашенные комплексы.

### 3.3. Определение элементов

#### 3.3.1. Титриметрические методы

##### 3.3.1.1. Определение хрома

###### Окислительно-восстановительное титрование

По данным работ [2], [3], [4] титриметрический метод определения хрома основан на окислении хрома, содержащегося в пробе, персульфатом и титровании образовавшегося бихромат-иона стандартным раствором соли Мора. Избыток персульфата разрушают кипячением, марганец восстанавливают до двухвалентного хлорид-ионом. В качестве индикатора используют дифениламин. Определению мешает ванадий, присутствующий в больших количествах. Более

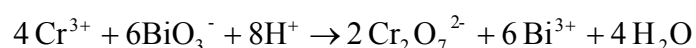
точные результаты получают методом обратного титрования: избыток соли Мора титруют раствором бихромата или перманганата.

По данным работы [5], возможно также окисление хрома до бихромат-иона перекисью водорода в кислой среде, перманганатом калия в кислой среде. Избыток окислителя удаляется кипячением, при этом перекись разлагается, а марганец выделяется в виде осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , который можно отфильтровать. Применяют обратное титрование стандартным раствором соли Мора и стандартным раствором перманганата. Для восстановления также предлагается использовать стандартные растворы  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , сульфата гидразина, гидрохинона. Для определения конечной точки титрования используют как инструментальные методы (потенциометрия), так и окислительно-восстановительные индикаторы: дифениламин, *n*-нитродифениламин, дифениламин-4-сульфо-*N*-фенилантраниловая кислота, *n*-арсонофенилантраниловая кислота. Титрование проводят в 0,5-9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определению не мешают  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$ .

Согласно работам [6], [7], после разложения пробы путем спекания сплава с перекисью натрия спек растворяют в серной кислоте и титруют хром (VI) иодометрически. Для этого к аликвоте анализируемого раствора прибавляют избыток раствора иодида калия и титруют выделившийся иод тиосульфатом. В качестве индикатора используют крахмал. Мешающие элементы ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) осаждают в виде гидратов раствором аммиака.

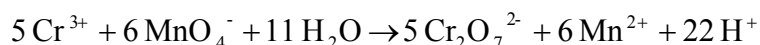
Помимо пресульфат-иона, для окисления хрома применяют следующие реагенты:

- висмутат натрия в кислой среде при кипячении [8]



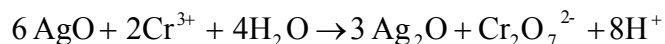
Избыток висмутата отфильтровывается.

- перманганат калия в кислой среде при кипячении [8]



Избыток перманганата разрушается кипячением с хлорид-ионами.

- окись серебра в азотнокислой среде на холоду [8]

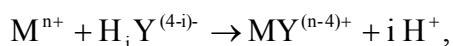
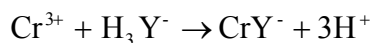


Избыток окислителя удаляется кипячением.

- хлорная кислота при кипячении в присутствии HgO. Избыток окислителя удаляется кипячением разбавленного раствора.
- пероксид натрия, бром, перманганат калия в щелочной среде. [8]

### Комплексонометрическое титрование

По данным работы [5], прямое титрование хрома(III) раствором ЭДТА невозможно вследствие малой скорости образования комплексов, поэтому используют методы обратного титрования избытка ЭДТА растворами различных солей. Метод основан на реакциях:



Взаимодействие хрома (III) с ЭДТА ускоряется в присутствии  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .

К исследуемому раствору добавляют известный избыток ЭДТА, затем раствор нагревают до 90°C, а затем титруют избыток комплексона с помощью стандартных растворов различных солей. Для титрования ЭДТА применяются растворы солей  $\text{Bi}^{3+}$  (pH=1-3, индикаторы – ксиленоловый оранжевый, бромфеноловый синий);  $\text{Fe}^{3+}$  (pH=5-6, индикатор – сульфосалициловая кислота);  $\text{Cu}^{2+}$  (также используют для отдельного титрования железа, цинка и хрома:  $\text{Fe}^{3+}$  при pH=1 с сульфосалициловой кислотой,  $\text{Zn}^{2+}$  при pH=5-6 с пиридилазонафтолом,  $\text{Cr}^{3+}$  титруется обратным способом).

### **3.3.1.2. Определение железа**

#### Окислительно-восстановительное титрование

Для бихроматометрического [4], [6], [7] и перманганатометрического [4], [6], [7], [9] определения используется метод прямого титрования. Перед определением восстанавливают железо(III) до железа(II). Для этого применяются:

- $\text{SnCl}_2$ ;
- Zn или другие активные металлы в кислой среде;
- $\text{SO}_2$  в слабокислом растворе;
- серебряный редуктор;
- соли хрома(II).

.Для понижения потенциала системы железо(III)/железо(II) применяют фосфорную кислоту, которая связывает в комплекс образующиеся ионы железа(III). Это приводит к снижению индикаторной ошибки титрования. В качестве индикатора для бихроматометрического определения используется дифениламин. Перманганатометрическое определение проводят только в сернокислой среде, индикатор не используется. Признаком конечной точки титрования является слабая, устойчивая в течение 30 с, малиновая окраска перманганата. Определению мешают хлорид-ионы.

Также возможно титрование железа(III) [8]. Для этого проводят предварительное окисление всего железа в пробе до железа(III). В качестве окислителей применяют  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ . Для титрования используют стандартные растворы титана(III), ртути (I), аскорбиновой кислоты. В качестве индикатора используют KSCN. Признаком конечной точки титрования является отсутствие кроваво-красной окраски раствора.

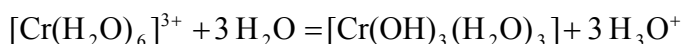
#### Комплексонометрическое титрование

В работах [4], [9] предложено для комплексонометрического определения железа (III) использовать метод прямого титрования. Определение проводят при  $\text{pH} < 0.9$ , в качестве индикаторов применяется тайрон, салициловая кислота, сульфосалициловая кислота, гидроксамовые кислоты. Эти индикаторы образуют с железом (III) интенсивно окрашенные комплексы.

### 3.3.2. Гравиметрические методы

#### 3.3.2.1. Определение хрома

По данным работы [5], для гравиметрического определения хрома (III) последний осаждают аммиаком в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , смещая в сторону продуктов равновесие:

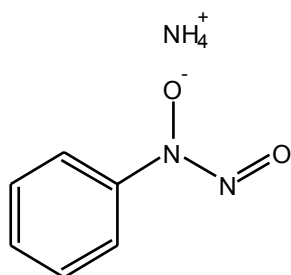


Возможно также применение органических оснований (анилина, пиридина). Для промывания используют горячий раствор нитрата аммония. Осадок прокаливают при  $900^\circ\text{C}$ . Гравиметрической формой является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Определению мешают  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ , которые осаждаются в тех же условиях.

Также хром (III) осаждают 8-оксихинолином. При этом возможно как высушивание осадка при  $110^\circ\text{C}$ , при этом гравиметрической формой является  $\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ , так и прокаливание до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при  $700^\circ\text{C}$ .

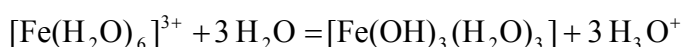
Хром (VI) осаждают в виде хроматов бария, свинца, серебра, ртути(I) [5]. Для этого проводят предварительное окисление хрома, для чего используются методы, аналогичные описанным в п. 3.3.1.1. Прокаливают осадок при  $700^\circ\text{C}$ . Гравиметрической формой является  $\text{M}_2\text{CrO}_4$ . Определению не мешают  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ .

#### 3.3.2.2. Определение железа

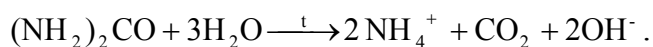


По данным работ [6], [7] железо осаждают избытком 4%-ного раствора купферона на холоду. Промывают разбавленным раствором аммиака, сушат при  $110^\circ\text{C}$ , прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$ . Гравиметрической формой является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Определению мешают медь и марганец.

По данным работы [4], железо осаждают в виде водного гидроксида добавлением раствора аммиака, который смещает в сторону продуктов равновесие:



Образуется аморфный осадок, обладающий большой сорбционной способностью. Для уменьшения соосаждения используют метод гомогенного осаждения, тогда в качестве источника гидроксид-ионов используют мочевины:



Осадок промывают разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и прокаливают при  $800^\circ\text{C}$  до оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Если раствор содержит  $\text{Fe(II)}$ , то его предварительно окисляют азотной кислотой. Определению мешают хром, марганец, алюминий.

### 3.4. Выводы

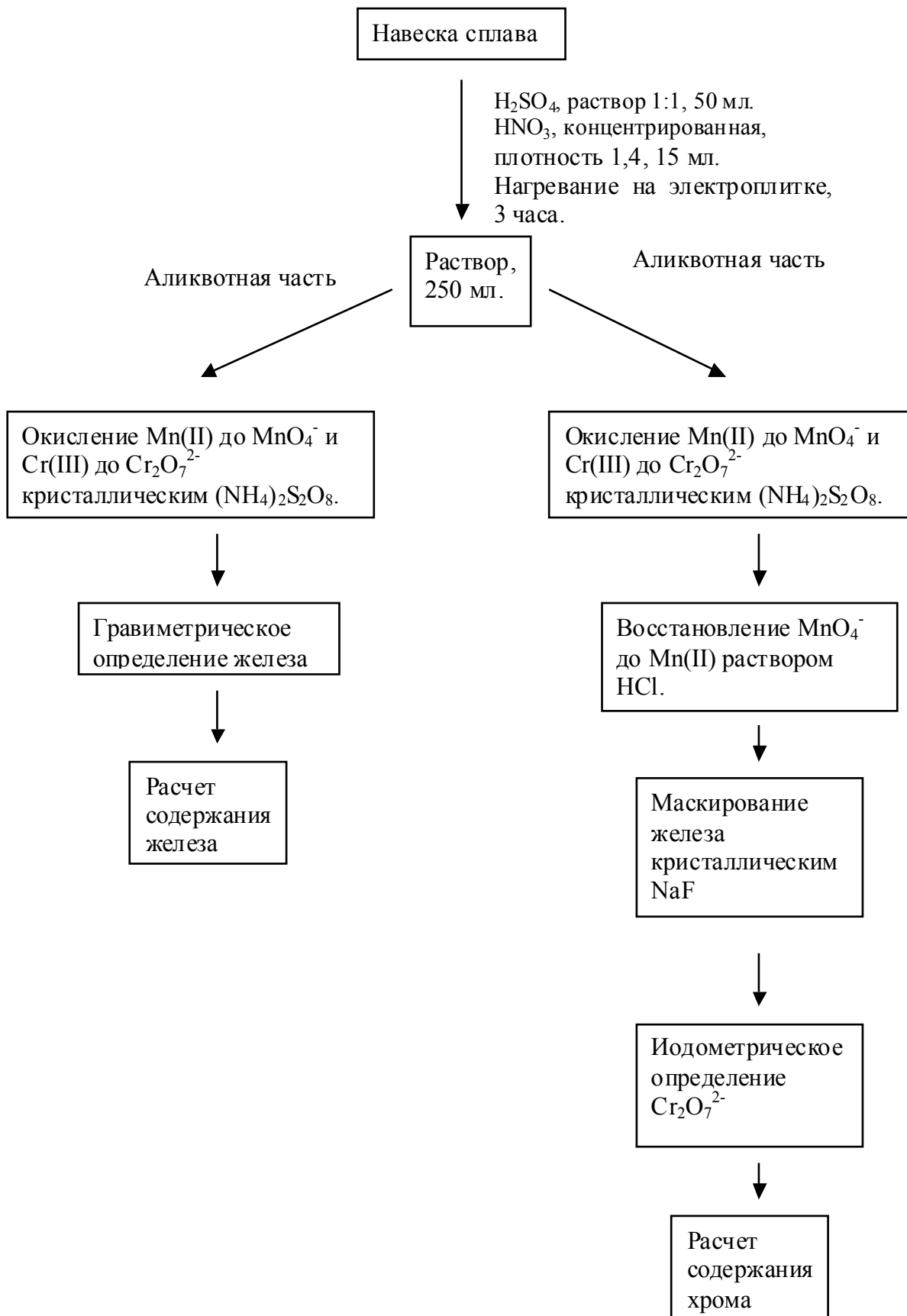
На основании проведенного анализа литературных данных возможно сделать следующие выводы:

- для растворения сплава целесообразно использовать смесь серной 1:1 и концентрированной азотной кислот;
- для определения железа предпочтительно использовать гравиметрический метод – осаждение железа в виде гидрата оксида трехвалентного железа, при этом хром и марганец необходимо окислить до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$  соответственно;
- для определения хрома предпочтительно использовать метод иодометрического титрования, при этом железо необходимо маскировать фторид-ионами.



## 4. Количественный анализ

### 4.1. Схема количественного анализа образца сплава



#### 4.2. Расчет массы исходной навески сплава

Содержание железа составляет около 90% по массе, содержание хрома около 10%. Концентрация  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -иона (компонента с меньшей массовой долей) после растворения навески должно составить 0,02-0,05 М. При этом, так как сплав достаточно трудно растворяется в кислотах, желательно, чтобы масса навески не превышала 1 г. Предполагается разбавить полученный раствор до объема 250 мл. С учетом этого масса навески составляет:

$$m = \frac{V_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot M_{\text{Cr}} \cdot f_{\text{экв}}}{\omega_{\text{Cr}}} = \frac{0.250 \cdot 0.05 \cdot 52.0 \cdot \frac{2}{6}}{0.1} = 2.16 \text{ г}$$

Рассчитаем концентрацию  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - иона в растворе, полученном растворением 1 г навески сплава:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{m_{\text{навески}} \cdot \omega_{\text{Cr}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot M_{\text{Cr}} \cdot f_{\text{экв}}} = \frac{1 \cdot 0.1}{0.250 \cdot 52.0 \cdot \frac{2}{6}} = 0.02308 \text{ М}$$

#### 4.3. Взятие навески сплава

Масса бюкса с навеской: 13,2945 г.

Масса бюкса без навески: 12,1398 г.

Масса навески: 1,1547 г.

#### 4.4. Расчет объема аликвотной части анализируемого раствора

Массовая доля железа в анализируемом сплаве составляет примерно 90%, для гравиметрического определения веществ, образующих аморфные осадки оптимальной массой гравиметрической формы считается 0,1000 г. С учетом этого, аликвотная часть раствора для проведения гравиметрического анализа равна:

$$V_{\text{аликвоты}} = \frac{m_{\text{г.ф.}} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot F}{m_{\text{навески}} \cdot \omega_{\text{Fe}}} = \frac{0.1 \cdot 250 \cdot .6938}{1.1547 \cdot 0.9} = 16.69 \text{ мл}$$

Для удобства взяли аликвоту 15,00 мл.

#### 4.5. Растворение образца сплава

Навеску сплава массой 1,1547 г помещают в жаростойкий стакан на 300 мл, смачивают сплав небольшим количеством воды, приливают 50 мл раствора серной кислоты 1:1, осторожно добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты с плотностью 1,4. Закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на электроплитке до прекращения выделения бурого газа. После этого продолжают нагревание в течение трех часов. Стакан охлаждают под струей воды и по стенкам осторожно добавляют 100 мл воды. Продолжают нагревание до полного растворения образовавшихся солей. Полученный раствор с нерастворимым осадком фильтруют на обычной фильтровальной бумаге, осадок тщательно промывают водой, фильтр с осадком выбрасывают. Раствор доводят до метки водой, колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

#### 4.6. Приготовление стандартного раствора бихромата калия

Для приготовления 200 мл раствора 0.0500 М  $K_2Cr_2O_7$  необходимо взять  $m = M \cdot v = M \cdot C \cdot V = 49.03 \cdot 0.05 \cdot 0.2 = 0.4903$  г бихромата калия. Навеска берется по разности.

Масса бюкса с бихроматом калия: 16,5169 г.

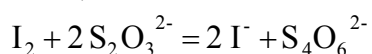
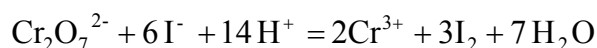
Масса пустого бюкса: 16,0425 г.

Масса взятой навески: 0,4744 г.

Концентрация полученного раствора:  $C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0.4744}{49.03 \cdot 0.200} = 0.04839$  М

#### 4.7. Стандартизация раствора $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$

Проводят заместительное титрование. Окисляют раствор иодида калия известным количеством бихромата калия, затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата:



Для протекания первой реакции необходимы высокая концентрация протонов, большой избыток иодида и некоторое время. Нежелателен контакт

раствора с кислородом воздуха, так как последний может привести к дополнительному окислению иодида и занижению концентрации тиосульфата.

#### Реагенты

Бихромат калия,  $K_2Cr_2O_7$ , 0,04839 М (1/6  $K_2Cr_2O_7$ ) стандартный раствор.

Серная кислота,  $H_2SO_4$ , 1М раствор.

Иодид калия, KI, 5%-ный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ , 0,05 М раствор.

#### Выполнение определения

В бюретку наливают раствор тиосульфата и закрывают бюретку трубкой с NaOH. В коническую колбу для титрования на 200 мл вносят 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия и 10,00 мл раствора бихромата калия. Закрывают колбу часовым стеклом и оставляют на 3-5 минут в темном месте. Добавляют в колбу 100 мл воды и титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1-2 мл крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

#### Результаты определения

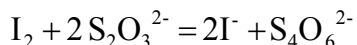
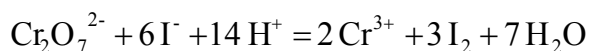
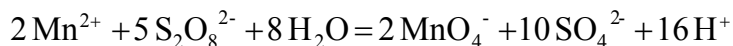
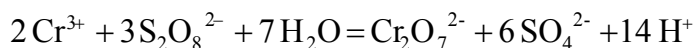
№ титрования	Объем тиосульфата, мл
1	9.80
2	9.81
3	9.81

$V_{cp} = 9.81$  мл.

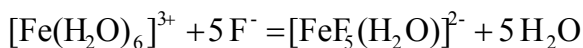
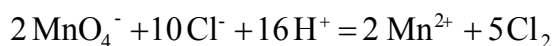
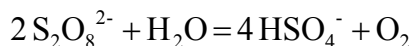
Концентрация тиосульфата равна:  $C_{S_2O_3^{2-}} = C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot \frac{V_{Cr_2O_7^{2-}}}{V_{S_2O_3^{2-}}} = 0.04933$  М

#### 4.8. Определение хрома

Метод определения хрома основан на окислении Cr(III) до  $\text{CrO}_4^{2-}$  персульфатом аммония, восстановлении  $\text{CrO}_4^{2-}$  до Cr(III) раствором иодида калия и титровании выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



Избыток персульфата разрушается кипячением, перманганат-ион восстанавливают соляной кислотой, ионы Fe(III) маскируют введением фторид-ионов:



##### Реагенты

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Персульфат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кристаллический.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , раствор 1:1.

Фторид натрия,  $\text{NaF}$ , кристаллический.

Дихромат калия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , стандартный раствор.

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , стандартный раствор.

Иодид калия,  $\text{KI}$ , 5%-ный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

##### Выполнение определения

Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл переносят в коническую колбу для титрования на 150 мл, добавляют 40 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают маленькой воронкой и нагревают почти до кипения, прибавляют 2 мл раствора нитрата серебра, осторожно мелкими порциями

прибавляют 1,2 г персульфата аммония. Кипятят раствор 10 минут, прибавляют соляную кислоту до исчезновения малиновой окраски, охлаждают под струей воды. Прибавляют 30 мл дистиллированной воды, 30 мл раствора иодида калия, 1 г твердого NaF, перемешивают. Закрывают колбу часовым стеклом и оставляют в темном месте на 5 минут. Быстро титруют раствором тиосульфата до светло-желтой окраски раствора. Прибавляют 2-3 капли раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

#### Результаты определения

№ титрования	Объем тиосульфата, мл
1	6,82
2	6,80
3	6,82

$$V_{\text{ср}} = 6,81 \text{ мл.}$$

Массовая доля хрома в исходной навеске равна:

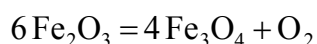
$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot f_{\text{экв Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot M_{\text{Cr}} \cdot V_{\text{исх. р-ра}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot m_{\text{навески}}} \cdot 100\% = \frac{0,04933 \cdot 6,81 \cdot \frac{2}{6} \cdot 52,0 \cdot 0,250}{10,00 \cdot 1,1547} \cdot 100\% = 12,61\%.$$

#### **4.9. Определение железа (III)**

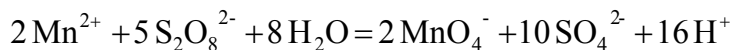
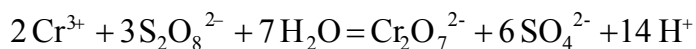
Железо осаждают в виде водного гидроксида, смещая вправо протолитическое равновесие добавлением аммиака:



Гидроксид железа прокалывают в муфельной печи при температуре 1000 °С до оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гравиметрический фактор F<sub>Fe</sub>=0.6994. Повышение температуры прокалывания до 1200 °С может привести к погрешностям определения за счет реакции:



Определению мешают ионы Mn(II) и Cr(III). Для устранения их влияния проводят предварительное окисление до  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  добавлением персульфата аммония:



### Реагенты

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Персульфат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кристаллический.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , раствор 1:1.

Нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5%-ный раствор.

### Выполнение определения

Аликвотную часть анализируемого раствора 15,00 мл переносят в стакан из жаростойкого стекла на 300 мл, добавляют 60 мл дистиллированной воды. Стакан закрывают часовым стеклом и нагревают почти до кипения, прибавляют 3 мл раствора нитрата серебра, осторожно мелкими порциями прибавляют 1,8 г персульфата аммония. Кипятят раствор 10 минут, разбавляют дистиллированной водой до объема 100 мл, нагревают почти до кипения. Прибавляют к раствору при интенсивном перемешивании раствор аммиака до появления явного запаха. Дают осадку собраться на дне стакана и фильтруют на фильтр «красная лента». Осадок промывают 3-4 раза декантацией горячим раствором нитрата аммония, количественно переносят на фильтр, промывают осадок на фильтре горячим раствором нитрата аммония. Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают осадок и помещают фильтр с осадком в фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы при  $1000^\circ\text{C}$  в муфельной печи. Обугливают фильтр на слабом пламени горелки и доводят до постоянной массы в муфельной печи при  $1000^\circ\text{C}$ .

### Результаты определения

Взвешивание пустого тигля

№ взвешивания	Масса, г
1	11,8292
2	11,8294
3	11,8287
4	11,8286

Масса пустого тигля: 11,8286 г

Взвешивание тигля с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ взвешивания	Масса, г
1	11,9177
2	11,9171
3	11,9163
4	11,9162

Масса тигля с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 11,9162 г

Масса Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,0876 г

Массовая доля железа в исходной навеске:

$$\omega_{Fe} = \frac{m_{Fe_2O_3} \cdot F_{Fe_2O_3} \cdot V_{\text{аликвоты}}}{V_{\text{раствора}} \cdot m_{\text{навески}}} \cdot 100\% = \frac{0,0876 \cdot 0,6938 \cdot 15}{250 \cdot 1,1547} \cdot 100\% = 85,92\%$$



## 5. Выводы

Проведена работа по качественному и количественному анализу образца сплава. На основании анализа полученных данных можно утверждать следующее:

- изученный образец содержит железо и хром в виде макрокомпонентов;
- изученный образец содержит марганец и кобальт в виде микрокомпонентов;
- установлен способ растворения сплава – кипячение со смесью раствора серной (1:1) и концентрированной азотной кислот;
- установлено содержание хрома в сплаве: 12,61 % по массе
- установлено содержание железа в сплаве: 85,92 % по массе

## 6. Список литературы

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984., 429 с.
2. Моросанова С.А., Прохорова Г.В., Семеновская Е.Н. Анализ объектов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978., 100 с.
3. Моросанова С.А., Прохорова Г.В., Семеновская Е.Н. Методы анализа природных и промышленных объектов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988., 90 с.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк. 2001. 463 с.
5. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М. Наука, 1979. 220 с.
6. Дымов А.М. Технический анализ. (Контроль химического состава железных сплавов) М.: Metallургия, 1964, 335 с.
7. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. М.: Metallургиздат, 1949, 484 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.2. М.: Химия, 1969. 1204 с.
9. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии: М.: Изд. «Ньюдиамед», 1996. 164 с.