

Московский Государственный
Университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет
Кафедра аналитической химии

ЗАЧЁТНАЯ ЗАДАЧА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ:

Определение хрома в сплаве.

Работа студента
2XX группы
XXXXXX XXXXX

Преподаватель:
XXXXX X.X.

Москва, 2001

Оглавление

	Стр.
Цель работы	3
Качественный анализ	4
Обзор литературы	6
Титриметрические методы определения хрома.....	6
Гравиметрические методы определения хрома.....	7
Экспериментальная часть	16
Схема количественного анализа.....	16
Расчет массы навески для титриметрического определения хрома.....	16
Взвешивание точной навески.....	17
Растворение навески.....	17
Установление концентрации тиосульфата натрия бихроматометрическим методом.....	18
Приготовление стандартного раствора бихромата калия.....	18
Стандартизация тиосульфата натрия по бихромату калия.....	18
Иодометрическое определение хрома.....	19
Выводы	22
Список литературы	23

Цель работы

Целью данной работы является проведение качественного анализа образца и количественное определение одного из основных элементов.

Качественный анализ

Полученный объект представлял собой кусочки сплава серебристо-серого цвета с характерным металлическим блеском. Для выбора способа растворения сплава и схемы последующего обнаружения катионов был предварительно определён тип сплава. Для этого были проведены три опыта, в каждом из которых часть образца помещали в пробирку и прибавляли:

1. Несколько капель 3% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в концентрированной H_2SO_4 . Выделение газа и образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ не происходило. Следовательно, данный сплав не содержит магний.
2. Несколько капель 30% раствора NaOH . При этом выделение пузырьков газа не наблюдалось. Сплав не содержит алюминия.
3. Несколько капель концентрированной HCl при нагревании, затем каплю 6 М HNO_3 и две капли 10% -ного раствора NH_4SCN . При этом образовывался ярко-красный осадок гексацианоферрата. Следовательно, данный сплав на основе железа.

Дальнейшее обнаружение компонентов сплава проводили по схеме, представленной в таблице 1:

Таблица 1. Качественный анализ сплава.

№	Испытуемый объект	Реагент, действие	Наблюдения	Выводы	Предполагаемый состав	
					Раствор	Осадок
1	Кусочки сплава	H_2SO_4 конц.	Выделяются пузырьки газа, образуется зеленый раствор и осадок	В сплаве есть Fe, возможно Ni	Раствор 1: $Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$	Осадок 2 W, SiO_2
2	Осадок 2	HCl + Zn	Вольфрамовая синь не образуется	Нет W		
3	Раствор 1	Na_2S	Осадка нет	Нет Cu Mo	Раствор 2 $Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$	
4	Раствор 2	30% NaOH	Выпадает осадок		Раствор 3 $Al(OH)_4, VO_3^-$	Осадок 3 $MnO_2, Cr(OH)_3, Ni(OH)_2, Co(OH)_2, Fe(OH)_3$
5	Раствор 3	H_2O_2 HCl	Нет желтого окрашивания Осадок не выпадает	Нет V^{4+} Нет Al^{3+}		
6	Осадок 3	4M H_2SO_4 конц.	Полное растворение		Раствор 4 $Ni^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}$	
7	Раствор 4	$H_2O_2, C_5H_{11}OH$ $H_2SO_4(1:4)$	Синее окрашивание органического слоя	Присутствует Cr^{3+}		
8		Диметил глиоксим, NH_3	Алый осадок	Присутствует Ni^{2+}		
9		$NaBiO_3$ HNO_3	Фиолетовая окраска	Присутствует Mn^{2+}		
10		NaF тв. $C_5H_{11}OH$ NH_4SCN тв.	Органическая фаза бесцветна	Нет Co^{2+}		

На основе данных проведенного качественного анализа можно сделать вывод, что данный образец – сплав на основе железа (стали), содержащий хром, никель и марганец.

Обзор литературы

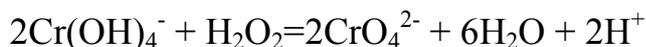
Стали это сплавы железа с низким содержанием углерода. Для лигирования сталей обычно используют добавки никеля и хрома. Хром входит в состав конструкционных, нержавеющих, жаростойких и других сталей. Его содержание колеблется от 0,1 - 7% до 30% в других сталях. Феррохром содержит 60-70% хрома.

Пробоподготовка[1,2]

Чтобы проводить анализ сплава необходимо превести все его компоненты в раствор. Хромосодержащие стали хорошо растворяются в соляной, фторной и серной кислотах и в смеси серной и фосфорной кислот. Карбиды и нитриды хрома можно разложить концентрированной азотной кислотой, которая используется для окисления Fe(II) в Fe(III) если это необходимо. После растворения анализируемый раствор отделяют от оставшегося в осадке углерода и кремневой кислоты. Обычно есть необходимость окисления хрома до степени окисления +6 т. к. методики определения такого хрома наиболее удобны. Выбор окислителя зависит от среды в которой проводят окисление.

Способы окисления Cr(III)=>Cr(VI)[1,2,3]

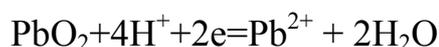
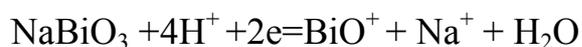
В щелочной среде окисление проводят с помощью пероксида водорода избыток которого удаляют кипячением.



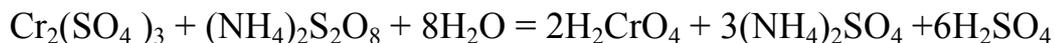
Или KMnO_4 избыток которого восстанавливают этанолом.



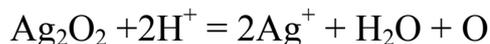
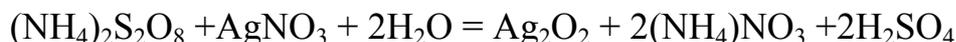
В кислой среде Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ окисляют висмутатом натрия или оксидом свинца избыток которых можно отфильтровать.



Часто Cr^{3+} окисляют раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии Ag^+ , избыток окислителя удаляют кипячением.



Роль серебра как катализатора



Титриметрические методы определения хрома

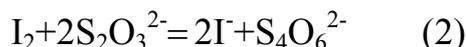
Классические титриметрические методы, прекрасно зарекомендовавшие себя при анализе руд и продуктов металлургического производства, до сих пор находят широкое применение при определении хрома.

Иодометрическое определение хрома [3,4]

Иодометрически определяют хрома в степени окисления +6. Титрантом в иодометрии служит стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (вторичный стандарт). Но реакция $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ протекает нестехиометрически. Поэтому используем метод замещения.



Иод выделяется в эквивалентном дихромату количестве оттитровывают стандартным раствором тиосульфата. Реакция протекает по уравнению:



Для протекания реакции (1) требуется сравнительно высокая концентрация протонов и некоторое время. Хотя реакция (2) протекает значительно быстрее, чем реакция тиосульфат-ионов с протонами:



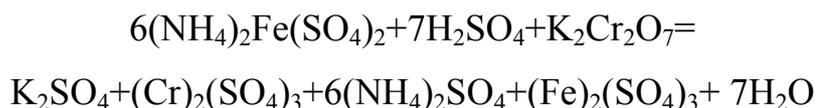
все же перед титрованием иода нужно понизить кислотность – разбавить раствор.

В качестве индикатора в йодометрии применяют свежеприготовленный 1% раствор крахмала. Крахмал добавляют в систему, когда основное количест-

во йода уже оттитровано, иначе крахмал образует с избытком йода настолько прочное соединение, что наблюдается перерасход тиосульфата натрия.

Титрование раствором соли Мора [5]

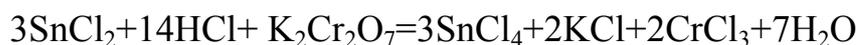
Наиболее распространенный титриметрический метод определения Cr (VI) – титрование раствором соли Мора. Метод основан на реакции:



В качестве индикатора применяют дифениламин, п-нитродифениламин. Существует два способа – прямое и обратное титрование. При прямом титровании к охлажденному раствору добавляют серную и фосфорную кислоты, две капли раствора дифениламина и титруют раствором соли Мора до изменения окраски из темно-синей в зеленую. При обратном титровании: к охлажденному раствору добавляют серную и фосфорную кислоты, две капли раствора дифениламина и вносят избыток раствора соли Мора. Затем медленно титруют стандартным раствором дихромата калия до появления темно-синей окраски.

Титрование раствором SnCl₂[5].

В основе метода лежит реакция:



Реакция протекает количественно и достаточно быстро в солянокислом растворе при комнатной температуре. Бихромат калия титруют в 3-3.5М HCl, в присутствии индикатора дифениламина в атмосфере CO₂

Комплексометрическое титрование[5].

Прямое титрование Cr (III) раствором комплексона III (ЭДТА) кислоты невозможно вследствие малой скорости образования комплексоната Cr (III), поэтому используют метод обратного титрования избытка ЭДТА растворами различных солей.

Титрование раствором соли висмута III [5].

Конечную точку титрования устанавливают с помощью индикатора ксиленового оранжевого. В раствор Cr^{3+} добавляют избыток этилендиаминтетрауксусной кислоты, нагревают при 90° 5-10 мин., разбавляют холодной водой и вводят раствор индикатора и несколько капель HNO_3 кислой среды. Затем производят титрование $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до перехода окраски из желтой в красную.

Титрование раствором соли никеля (II) [5].

Взаимодействие $\text{Cr}(\text{III})$ и этилендиаминтетрауксусной кислоты ускоряется в присутствии ионов HCO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} . При $\text{pH} < 5,3$ реакция проходит медленно. В качестве индикатора используют мурексид. Конец титрования определяют по переходу фиолетовой окраски раствора в грязно-зеленую. Метод применяют для определения хрома в растворах содержащих $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Al}(\text{III})$, а также при анализе нержавеющей стали.

Восстановление $\text{Cr}(\text{VI})$ в присутствии ЭДТА приводит к образованию комплексо-нат Cr(III). На этом свойстве основан простой и быстрый метод комплексо-нометрического определения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для комплексонометрического определения хрома применяют транс-1,2-диаминоциклогексантиетрауксусную кислоту (ДЦТА), избыток которой оттитровывают в растворах с pH 3-5 раствором соли меди (II) до тушения зеленой флуоресценции индикатора кальцеина. Этим методом $\text{Cr}(\text{III})$ определяют в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Гравиметрические методы определения хрома[5]

Гравиметрические методы являются неселективными при определении хрома; обычно их используют только после отделения хрома от других элементов.

Определение Cr(III)

Ионы Cr^{3+} осаждают аммиаком и другими основаниями, в том числе органическими, в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (ПР = $6.7 \cdot 10^{-31}$ при 25°C) осадок прокаливают при $850\text{--}900^\circ \text{C}$ до Cr_2O_3 .

Распространенным гравиметрическим методом является осаждение оксихиналината $\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$. Осадок взвешивают после высушивания при $105\text{--}110^\circ \text{C}$ или после прокаливания при $700\text{--}750^\circ \text{C}$ до Cr_2O_3 .

Ион Cr^{3+} с оксихинальдином образует осадок, который используют для его определения в присутствии Ca, Ba, Mg, Mn и Al. Осадок высушивают при 120°C и взвешивают в виде $\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$ или после тщательного прокаливания – в виде Cr_2O_3 . Метод применяют при анализе хромовых руд.

Определение Cr(VI)

Для гравиметрического определения Cr(VI) используют хроматы бария (ПР= $1,6 \cdot 10^{-10}$ при 18°C), свинца (ПР= $1,8 \cdot 10^{-14}$ при 20°C), серебра (ПР= $2 \cdot 10^{-7}$ при 25°C) и ртути (ПР= $2 \cdot 10^{-9}$ при 20°C). Методы осаждения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионом Ag^+ применяют при анализе хромокалиевых квасцов.

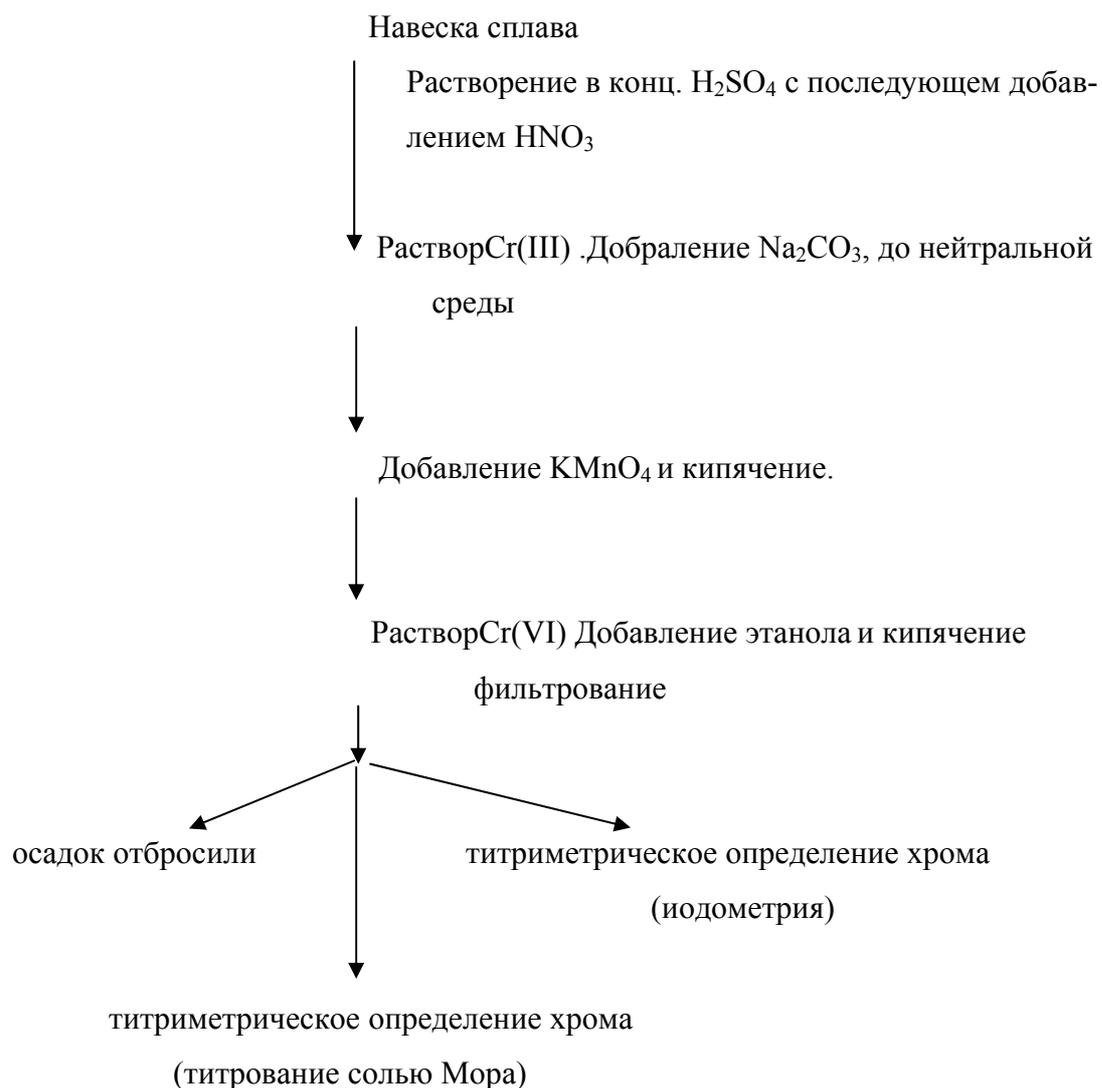
Для гравиметрического определения хрома может быть использован декамин-и-пероксикобальтат-кобальтихлорид. Для осаждения иона CrO_4^{2-} к исследуемому раствору прибавляют по каплям при перемешивании 10% раствор реактива, подкисленный 1М HCl. Выпадает желто-зеленый осадок $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cr}_2\text{O}_5)_5$, труднорастворимый в воде.

Экспериментальная часть

Выданный образец является сталью с приблизительным содержанием компонентов: Cr-16%.

Схема количественного анализа

Схема количественного анализа



Расчет массы навески для титриметрического определения хрома

Массу навески рассчитывали по формуле $m(\text{навески})=C \cdot V \cdot M \cdot f / p$, где C - концентрация хрома в растворе, V -объем колбы, f - фактор эквивалентности, M - молярная масса хрома, p - содержание хрома в сплаве.

$$m(\text{навески})=(0.05 \cdot 0.2 \cdot 51.996) / (3 \cdot 0.16) = 0.4062 \text{ г.}$$

Взвешивание

Бюкс с навеской=10.4481 г

Бюкса= 10.0201 г

Навеска =.4280 г

Растворение навески

Реагенты:

H_2SO_4 (1:4)

HNO_3 (1:1)

Выполнение:

В стакан с навеской добавляют 25-30 мл. H_2SO_4 и накрывают часовым стеклом. Растворение производят при осторожном нагревании на песочной бане. После прекращения выделения водорода приливают по каплям 5мл. HNO_3 и нагревают до удаления оксидов азота. Если есть нерастворенный, его отфильтровывают на фильтре с белой лентой и промывают горячей водой, собирая промывные воды. Охладив раствор, переносят его в стакан емкостью 300 мл.

Приготовление исследуемого раствора

Реагенты:

Na_2CO_3 кристаллический

KMnO_4 1% раствор

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Выполнение:

К полученному раствору добавляют Na_2CO_3 до щелочной реакции и полного осаждения гидроксидов. Затем приливают 20 мл раствора KMnO_4 , нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Если раствор над осадком малиновый, то

приливают этанол и для разложения остатка KMnO_4 и кипятят до исчезновения запаха уксусно альдегида. Раствор охлаждают и фильтруют через фильтр “белая лента”, промывают осадок горячей водой, собирая промывные воды в мерную колбу емкостью 200.0 мл и разбавляют водой до метки.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Приготовление стандартного раствора бихромата калия

Так как концентрация раствора $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ должна быть около 0.05000 М, то масса навески бихромата равна: $m(\text{навески})=C*V*M*f$, где C – концентрация бихромата в растворе, V -объем колбы (200.0 мл), f - фактор эквивалентности, M - молярная масса бихромата. Необходимо 0.4892 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Взвешивание

Бюкс с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7.0380

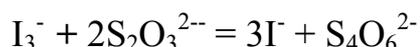
Пустой бюкс 6.5488

Навеска 0.4892

Концентрация раствора бихромата равна 0.04990М.

Стандартизация тиосульфата натрия по бихромату калия[5,7]

Определение проводят методом замещения, основанным на реакциях:



Выделяющийся по первой реакции йод оттитровывают тиосульфатом. Индикатором служил крахмал.

Реагенты:

- 1) H_2SO_4 , 2М
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,04990М
- 3) 5% р-р KI
- 4) крахмал, 1%-ный р-р

В коническую колбу на 200 мл помещают 10 мл. H_2SO_4 , 10 мл. раствора KI и аликвоту (10.00 мл) 0.04990 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.Ставят на 5 мин. в темное место, затем прибавляют 100 мл воды и титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски. Добавляют 2-3 капли крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора.

Результаты:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ мл.:10.88

10.93

10.85

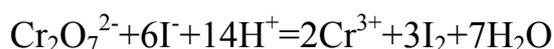
10.85

$V_{\text{cp}} = 10.86;$

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.04990 \cdot 10 / V_{\text{cp}} = 0.04850 \text{ М.}$

Иодометрическое определение хрома

Метод основан на реакции:



Выделяющийся йод оттитровывают тиосульфатом. Индикатором служит крахмал.

Реагенты:

- 1) Стандартизованный р-р $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.04850М);
- 2) 5% р-р KI;
- 3) 1 % р-р крахмала;
- 4) 1М р-р H_2SO_4 .

Заполнили бюретку раствором тиосульфата и закрыли хлоркальциевой трубкой. В три конические колбы для титрования емкостью 100 мл внесли 10.00 мл раствора, 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 , 30 мл раствора KI и титровали

раствором тиосульфата до желтой окраски суспензии. Затем добавляли несколько капель крахмала и продолжали медленно титровать до белого цвета суспензии.

Результаты:

V(Na₂S₂O₃) мл: 4.15
 4.10
 4.17
 4.18
 4.14

V_{ср} = 4.13 ;

$$m(\text{Cr}) = \frac{M(\text{Cr}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{2 \cdot 51.996 \cdot 4.13 \cdot 0.04850 \cdot 0.2}{6 \cdot 10} = 0.0694 \text{ (г)}$$

$$p\%(\text{Cr}) = \frac{m(\text{Cr})}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 = \frac{0.0694}{0.4280} \cdot 100 = 16.21 \%$$

Определение хрома путем титрования раствором соли Мора

Реагенты:

- 1) Р-р (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ (0.05813M);
- 2) Серная кислота H₂SO₄ концентрированная.
- 3) Фосфорная кислота H₃PO₄ концентрированная.
- 4) Индикатор дифениламин 1%-ный раствор.

К охлажденному раствору добавили 4мл H₂SO₄, 5 мл H₃PO₄ 2 капли раствора дифениламина и титровали раствором соли Мора до изменения окраски из темно синей в зелению

Результаты:

V((NH₄)₂Fe(SO₄)₂) мл: 3.44
 3.48
 3.50
 3.43

V_{ср} = 3.45 ;

$$m(\text{Cr}) = \frac{M(\text{Cr}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{51.996 \cdot 2 \cdot 3.45 \cdot 0.05813 \cdot 0.2}{6 \cdot 10} = 0.0695 \text{ (г)};$$

$$p\%(\text{Cr}) = \frac{m(\text{Cr})}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 = \frac{0.0694}{0.4280} \cdot 100 = 16.24 \%$$

Выводы

Образец анализируемой стали содержит

$w\%(\text{Cr}) = 16.21\%$ (идометрически титрованием);

$w\%(\text{Cr}) = 16.24\%$ (титрование раствором соли Мора)

Список литературы:

1. Методы обнаружения и разделения элементов, под редакцией

Алимарина И. П. М.: Издательство Моск. Унверситета, 1984. 206 с.

2. Шарло Г. методы аналитической химии. М.: Химия, 1996. 1204с.

5. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979.
220с.

4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии М.: Мир, 2001.

5. Белявская А.Г. практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: Ньюдиамед, 1996. 163с.

4 ДЫМОВ

3. Практикум

1 СГУГ

2 ЗОЛотов