

З а ч ё т н а я

з а д а ч а

п о

А н а л и т и ч е с к о й

Х и м и и

Студента 2XX группы
xxxxxx х.х.

Преподаватель
xxxxxx х.х.

Оглавление .

1. Оглавление	2
2. Цель работы	3
3. Качественный анализ	3
4. Литературный обзор	4
5. Количественный анализ	7
6. Выводы	9
7. Список литературы	10

Цель работы.

Качественный анализ образца и количественное определение в нём двух элементов из числа присутствующих методами гравиметрического и титриметрического анализа.

Качественный анализ.

Образец представляет собой порошок телесного цвета. При нагревании частично растворяется в 6М HCl с образованием желтого раствора. Нерастворившейся остаток – белого цвета.

Дробное обнаружение:

1. Обнаружен Fe(III): с NH_4SCN образуется интенсивно красный раствор, с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – синий осадок.
2. При добавлении твердого NaBiO_3 к подкисленному азотной кислотой раствору окраска не меняется.
3. При добавлении $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ происходит помутнение – возможно есть Ca.
4. При $\text{pH}=9$ и добавлении Na_2HPO_4 и NH_4Cl выпадает белый осадок – есть Mg.

Ход анализа:

Анализируемый объект растворили при нагревании в 6М HCl. Нерастворившийся остаток является кремневой кислотой. После отделения осадка проводился анализ по кислотно-щелочной схеме.

	Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Выводы	Возможный состав фаз после разделения	
					Раствор	Осадок
1	Исходный р-р	2М H_2SO_4	Наблюдается слабое помутнение р-ра и выпадение осадка.	Возможно присутствие Ca, Hg^+ .	Р-р 1. $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	Осадок 1. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2,$ CaSO_4
2	Осадок 1	NH_3	Осадок не стал черным.	Нет Hg^+ , Есть Ca.		
3	Раствор 1	2М NaOH 3% H_2O_2	Выпадает осадок (бурые хлопья).	Возможно есть Mn, Fe.	Р-р 3. $\text{Mg}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$	Осадок 3. $\text{MnO}(\text{OH})_2,$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}(\text{OH})_2,$ $\text{Mg}(\text{OH})_2,$ $\text{HgO},$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4	Раствор 3		Раствор прозрачный.	Нет Cr.		
5	Раствор 3	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{ТВ})}$	Осадка нет.	Нет Al.		

6	Осадок 3	2M HNO ₃	Все растворилось.		Р-р 6. Mg ²⁺ , Ca ²⁺ Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺ Mn ⁴⁺	
7	Раствор 6	25% NH ₃ 1M NH ₄ Cl	Выпадает бурый осадок.	Возможно есть Mn, Fe.	Р-р 7. Mg ²⁺ , Ca ²⁺ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	Осадок 7. Fe ₂ O ₃ *nH ₂ O MnO(OH) ₂
8	Осадок 7	2M HNO ₃	Все растворилось.	Нет Mn.	Раствор 8. Fe ³⁺	
9	Раствор 8	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Синий осадок.	Есть Fe.		
10	Раствор 7	Na ₂ S ₂ O ₃ (крист)	Нет осадка.	Нет Hg.	Раствор 10. Mg ²⁺ , Ca ²⁺ Cd ²⁺	
11	Раствор 10	10% NH ₃ , NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ CO ₃	Выпадает осадок.	Возможно есть Ca.	Раствор 11. Mg ²⁺ , Cd ²⁺	Осадок 11 CaCO ₃
12	Осадок 11	2M CH ₃ COOH, (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ NH ₃ (aq)	Происходит растворение и повторное выпадение белого осадка.	Есть Ca.		
13	Раствор 11	MgNH ₄ PO ₄ NH ₄ Cl, NH ₃ (aq)	Белый кристаллический осадок.	Есть Mg.	Раствор 13. Cd ²⁺	
14	Раствор 13	2M H ₂ SO ₄ Na ₂ S	Нет осадка.	Нет Cd.		

Выводы.

Проведённый качественный анализ показал, что в объекте содержатся Mg, Ca, Fe, Si.

Литературный обзор.

Разделение Fe, Mg, Ca и SiO₂.

Отделение SiO₂ от Mg, Fe и Ca ([1] стр 34).

Образец растворяют в 6M HCl. Полученный раствор выпаривают до мокрых солей, повторно растворяют и отфильтровывают нерастворившийся SiO₂.

Отделение Fe от Mg и Ca ([1] стр 35-41).

- Осаждение в виде гидроокисей.
- осаждение NH₄OH, NH₄Cl. Т.к. Fe₂O₃*nH₂O увлекает с собой часть Mg, необходимо повторное осаждение.
- осаждение уротропином (CH₂)₆N₄. Соосаждение Mg меньше, чем в предыдущем методе.

- осаждение пиридином. Проводится при $\text{pH} \leq 6.5$
- Отделение оксихинолинов. Оксихинолинат Fe осаждается при $\text{pH} = 6.5 - 7.0$.
- Осаждение в виде сульфидов. Fe_2S_3 осаждается смесью H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S . Главным недостатком является токсичность H_2S .

Отделение Ca от Mg ([1] стр 41-45).

- осаждение Ca в виде оксалата. Проводится в уксуснокислом растворе при $\text{pH} = 5 - 5.5$. Главный недостаток – сильное соосаждение.
- осаждение Ca в виде вольфрамата. Осаждение проводится с помощью Na_2WO_4 при $\text{pH} = 8 - 9$.
- осаждение Ca в виде молибдата. Осаждение проводится с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при $\text{pH} = 10$. Используется при анализе доломитов.
- осаждение Ca салицилгидроксамовой кислотой. Проводится при $\text{pH} = 10 - 10.5$. Используется при анализе доломитов.
- осаждение Ca в виде сульфата. Для понижения растворимости Ca используют этанол. Главным недостатком метода является то, что часть Ca может остаться в растворе.
- осаждение Mg щелочью. Используется с добавлением маннита, который образует растворимые комплексы с Ca и препятствует его соосаждению.

Количественное определение Mg.

Гравиметрические методы определения Mg ([1] стр 61-69).

- осаждение в виде фосфата. Осаждение проводится $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Осаждаемая форма – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гравиметрическая форма – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Прокаливание проводится при 1000°C . Если провести переосаждение, то можно использовать $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве гравиметрической формы. Необходимо отделить или замаскировать Ca и Fe. Маскирование Fe можно произвести триэтаноломином. Ca можно осадить оксалатом.
- Гомогенное осаждение оксихинолината Mg. Проводится при $\text{pH} > 10$. Осадитель – 8-оксихинолин.

Титриметрические методы определения Mg ([1] стр 71-75).

- титрование ЭДТА. При $\text{pH} = 10$. Индикаторы – эриохром черный Т, камагит, кислотный хром темно-синий, кислотный хром синий К. Мешает Fe. Можно титровать Ca и Mg последовательно: при $\text{pH} = 12$ оттитровать Ca, потом добавить кислоты до $\text{pH} = 10$ и оттитровать растворившийся Mg. Можно титровать сумму Ca и Mg с мурексидом.
- титрование трилоном Б. Индикатор эриохром черный Т, хром синий К.
- осаждение в виде $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворение осадка в HCl и титрование щелочью в присутствии метилового оранжевого.

Количественное определение Са .

Титриметрические методы определения Са ([2],[3]).

- титрование ЭДТА. Индикатор – мурексид, арсеназо I, крезолфталексон. pH=12-13. Мешает Fe.
- осаждение Са в виде СаС₂О₄. Растворение высушенного осадка в Н₂SO₄ и титрование KMnO₄ выделившейся щавелевой кислоты.

Гравиметрические методы определения Са ([2],[3]).

- осаждение (NH₄)₂C₂O₄ в виде СаС₂О₄. Осаждаемая форма – СаС₂О₄. Гравиметрическая форма – либо СаСО₃ (t_{прок}=475°C), либо СаО (t_{прок}=1000-1200°C).
- осаждение в виде СаSO₄ в избытке этанола (но полное осаждение не происходит).

Количественное определение Fe .

Титриметрические методы определения Fe ([4]).

- титрование KMnO₄. Предварительно Fe³⁺ восстанавливают до Fe²⁺ с помощью Zn или SnCl₂ (в солянокислом растворе).
- титрование K₂Cr₂O₇. Предварительно Fe³⁺ восстанавливают до Fe²⁺ с помощью Zn или SnCl₂ (в солянокислом растворе). Индикатор – дифениламин.
- титрование аскорбиновой кислотой. Основано на реакции 2Fe³⁺+C₆H₈O₆=2Fe²⁺+C₆H₆O₆+2H⁺. Индикатор – вариаминовый синий. Титрование проводится в 0.1 М растворе HCl.
- титрование раствором SnCl₂. В присутствии KSCN до перехода окраски в соломенно-желтую, затем добавляют раствор Na₂HPO₄, несколько капель насыщенного раствора (NH₄)₂MoO₄ и продолжают титрование до перехода окраски из зеленой в бледно-голубую.
- титрование раствора Fe³⁺ раствором Hg₂(NO₃)₂. Индикатор NH₄SCN.
- титрование раствора Fe²⁺ раствором ванадата аммония до перехода окраски из бледно-голубой в вишнево-красную (индикатор фенилантраниловая кислота), либо из бесцветной в сине-фиолетовую (индикатор дифениламин), либо до получения красно-фиолетового раствора (индикатор дифенилсульфонат натрия).
- титрование раствора Fe³⁺ раствором TiCl₃. Индикатор KSCN.
- титрование раствора Fe²⁺ раствором KIO₃ в присутствии концентрированной HCl, ICl и CCl₄ до обесцвечивания органического слоя.
- титрование раствора Fe²⁺ раствором Ce(SO₄)₂ в присутствии ферроина до перехода окраски из розовой в бесцветную.
- титрование раствором хлорамина Т в присутствии H₂SO₄ и NaF до перехода окраски из синей в зеленую. Индикатор индигокармин.

Гравиметрические методы определения Fe ([4]).

- осаждение аммиаком. При pH=4 железо полностью осаждается в виде гидроксида. Осаждаемая форма $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Осаждение гидроксида Fe^{3+} возможно также уротропином, гидратом гидразина или ацетатом аммония.
- осаждение 8-оксихинолином. В растворе CH_3COOH . Осаждаемая форма – $(C_9H_6ON)_3Fe$. Гравиметрическая форма – Fe_2O_3 ($t_{прок} < 700^\circ C$).
- осаждение купфероном. Гравиметрическая форма – Fe_2O_3 ($t_{прок} < 700^\circ C$).
- осаждение α -нитрозо- β -нафтолом ($C_9H_7O_2N$). Гравиметрическая форма – Fe_2O_3 ($t_{прок} < 700^\circ C$).

Количественное определение Si.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

- определение в форме SiO_2 . Выделение кремневой кислоты выпариванием кислотных растворов (HCl , H_2SO_4), промывание и прокаливание осадка при $1200^\circ C$. Гравиметрическая форма – SiO_2 .
- осаждение малорастворимых силикатов и кремнефторидов. Используют реакции образования силикатов бария, цинка, свинца, кадмия, кобальта и реакции образования кремнефторида калия.
- осаждение кремнефтористоводородной кислоты бензидином. Продукт $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SiF_6$ после высушивания может являться гравиметрической формой.
- образование гетерополисоединений. Используется метод осаждения кремния в виде гетерополисоединений, например кремнемолибденовой кислоты. Также кремнемолибденовую кислоту можно потом обработать 8-оксихинолином и получить соединение $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 4C_9H_7ON$ (для осаждения используются и другие органические амины).

Количественный анализ.

Анализируемый объект представляет собой магниевый кирпич, содержащий менее 5% железа в виде Fe_2O_3 и менее 5% SiO_2 . Определение этих компонентов было решено проводить бихроматометрическим титрованием и гравиметрическим определением в форме SiO_2 соответственно.

Схема количественного анализа:

навеска образца
6М HCl, t°

раствор с осадком

SiO_2

раствор, содержащий железо

гравиметрическое
определение

титрование бихроматом

расчет содержания SiO_2

расчет содержания железа

Исходя из приблизительного процентного содержания, была рассчитана навеска для получения достаточного количества весовой формы SiO_2 : $\frac{0,2}{0,05} = 4$ г. Тогда там содержится 0,2 г Fe_2O_3 . Если использовать мерную колбу на 100 мл и брать аликвоты по 10 мл, то на титрование одной аликвоты будет уходить $\frac{0,2 \cdot 10 \cdot 1000}{0,05 \cdot 79,85 \cdot 100} = 5,01$ мл титранта $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с конц. 0,05 М. Однако Fe_2O_3 может быть гораздо меньше 5%, поэтому во избежание большой погрешности следует приготовить 0,01 М раствор $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Выполнение определения:

Необходимые реагенты:

- твердый $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- конц. HCl ($\rho=1,17$)
- раствор HCl (1:1)
- конц. H_2SO_4 ($\rho=1,84$)
- конц. H_3PO_4 ($\rho=1,7$)
- цинк гранулированный
- дифениламин, 1%-ный раствор в конц. H_2SO_4

Описание работы:

Приготовили 250 мл раствора бихромата калия из 0,1236 г твердого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Концентрация титранта равна $\frac{0,1236 \cdot 6}{294,19 \cdot 0,25} = 0,0101 \text{M}$.

Растворили 3,0868 г образца в растворе HCl (1:1) при нагревании. Образец частично растворился (остался SiO_2). Раствор, накрытый часовым стеклом, упарили на песчаной бане до мокрых солей, затем снова добавили HCl (1:1) и еще раз упарили. Осадок промыли горячей водой с добавлением HCl и отфильтровали через бумажный фильтр «красная лента». Осадок на фильтре промыли еще несколько раз до исчезновения реакции промывных вод с NH_4SCN . Фильтрат немного упарили, чтобы он мог поместиться в мерную колбу на 100 мл, собрали его в колбу и довели водой до метки.

Высушенный фильтр с осадком поместили в тигель, доведенный до постоянной массы, озолили фильтр, прокалили тигель и довели его до постоянной массы.

После остывания тигель взвесили. Масса тигля с веществом 12,2049 г (масса пустого тигля 12,1416 г). Масса SiO₂ равна 12,2049-12,1416=0,0633 г. Процентное содержание SiO₂ в образце равно $\frac{0,0633}{3,0868} \cdot 100\% = 2,05\%$.

Из колбы с фильтратом отобрали пипеткой аликвоту в 10,00 мл и поместили ее в коническую колбу для титрования. Добавили 5 мл конц. HCl и несколько гранул металлического цинка и нагрели на песчаной бане. После обесцвечивания раствора колбу охладили под струей холодной воды и добавили туда 3 мл конц. H₂SO₄. Охладили, прилили 5 мл конц. H₃PO₄ и 3 капли раствора дифениламина. Титрование проводили раствором бихромата до появления отчетливой фиолетовой окраски.

Было оттитровано 3 аликвоты и получены следующие результаты:
10,35 мл; 10,30 мл; 10,40 мл титранта.
Средний объем титранта равен 10,35 мл.

$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{э}} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000}$, где $M_{\text{э}}=79,85$ г/моль – молярная масса эквивалента Fe₂O₃.

$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,0101 \cdot 10,35 \cdot 79,85 \cdot 100}{10 \cdot 1000} = 0,0835$ г. Процентное содержание Fe₂O₃ равно $\frac{0,0835}{3,0868} \cdot 100\% = 2,71\%$.

Заключение .

Проведён качественный анализ образца.

Проведено количественное определение в образце Fe₂O₃ и SiO₂.

Содержание Fe₂O₃ – 2,71%

Содержание SiO₂ – 2,05%

Список литературы.

- 1) Аналитическая химия магнезия, В.Н. Тихонов, М.: Наука, 1973.
- 2) Аналитическая химия кальция, Н.С. Фрумина, М.: Наука, 1974.
- 3) Методы химического анализа минералов и горных пород. Т.1. Пономарев А.И. Изд-во АН СССР, 1961.
- 4) Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд, М.: Наука, 1966.