

Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Зачетная задача
по аналитической химии

Студента xxx группы
XXXXXX X.X.
преподаватель:
к. х. н., доц. XXXXX X.X.



Москва – 200X

Содержание.

	Стр.
Цель работы	3
1. Качественный анализ	4
2. Количественный анализ	6
2.1. Обзор методов количественного определения	6
2.1.1. Гравиметрические методы анализа	6
2.1.1.1. Железо	6
2.1.1.2. Марганец	7
2.1.2. Титриметрические методы анализа	8
2.1.2.1. Железо	8
2.1.2.2. Марганец	9
2.2. Экспериментальная часть	10
2.2.1. Гравиметрическое определение железа	10
2.2.2. Титриметрическое определение марганца	11
3. Выводы	12
4. Список литературы	13

Цель работы

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

Качественный анализ

Предварительное испытание сплава проводилось по методике, описанной в [1]. 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.

№	Объект	Реагент	Наблюдения	Выводы	Предполагаемый состав	
					Осадок	Раствор
1	Образец	2 М HCl, нагрев.	Раствор окрасился в желтый цвет от сплава остался черный осадок	Сплав на основе железа	Нерастворенный углерод	Mn, Ni, Mg, Co, Cu, Al, Cr, Ti, Mo
3	Раствор 2	NaBiO ₃ (тв.)	Малиновое окрашивание раствора	В сплаве есть Mn		
4	Раствор 2	K ₃ [Fe(CN)] ₆	Синее окрашивание раствора	Есть Fe(II)		
5	Раствор 2	NH ₄ F, NH ₄ SCN изоамиловый спирт	Органический слой бесцветный	Кобальта нет		
6	Раствор 1	2 М NaOH, 2% H ₂ O ₂	Бурый осадок, бесцветный раствор		Гидрооксиды, V, VI групп	[Al(OH) ₄] ⁻ CrO ₄ ²⁻
7	Раствор 3	Ализарин, NaCH ₃ COO	Светло-красный раствор	Al(III) нет		
8	Раствор 3	NaOH, H ₂ O ₂ , эфир, H ₂ SO ₄ , нагревание	Органический слой бесцветен	Cr нет		
9	Осадок 1	HNO ₃	Раствор желтеет, осадка нет			Mg, Cu, Ni, Cd, Mn, Fe
10	Раствор 4	NH ₃ , NH ₄ Cl	Выпал бурый осадок	Есть Fe, Mn	Fe ₂ O ₃ , MnO(OH)	Mg, Cu, Ni, Cd
11	Раствор 5	Na ₂ S ₂ O ₃	Осадка нет	Cu нет		Mg, Ni, Cd
12	Раствор 6	H ₂ SO ₄ Na ₂ S, NH ₃	Осадка нет	Cd нет		Mg, Ni
13	Раствор 7	Na ₂ HPO ₄ , NH ₃	Образуется белая муть	Есть следы Mg		Ni

14	Раствор 7	Тартрат калия, NH_3 , CH_3Cl_3 , соляно-кислый гидроксил-амин	Органический слой не окрашен	Ni нет		
----	-----------	--	------------------------------	--------	--	--

Вывод:

Сплав содержит железо и марганец, а так же примеси магния.

2. Количественный анализ

Возможны два пути приготовления пробы к анализу [4]:

- 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%).

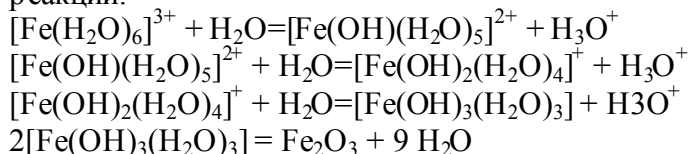
2.1. Обзор методов количественного определения

2.1.1. Гравиметрические методы анализа

2.1.1.1. Железо

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

К раствору, содержащему Fe^{3+} , добавляют раствор NH_3 до полного осаждения гидроксида железа (III). Прокаливание проводят при температурах не выше $700^\circ C$ (бунзеновская горелка), так как при более высоких температурах возможно образование Fe_3O_4 . Присутствие солей щелочных и щелочноземельных металлов не мешает, если осаждение проводить в присутствии достаточного количества аммонийных солей. Для отделения от Mg^{2+} проводят переосаждение. Мешают анионы, образующие осадки (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-}) и растворимые комплексы (F^- , $P_2O_7^{4-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$). Уравнения реакций:



Осаждение гидроксида железа (III) возможно также проводить

а) уротропином [1];

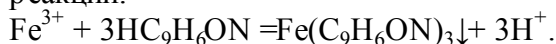
б) гидратом гидразина [1];

в) ацетатом аммония [1].

pH полного осаждения равен 2,3 – 4,1. Фактор пересчета Fe_2O_3 на $2Fe$ — 0,6994.

2. Осаждение 8 – Оксихинолином [1, 7].

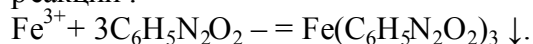
Осаждают избытком 4%-ного ацетатного или этанольного (можно в ацетоне) раствора 8 – Оксихинолина. Осадок оксината $Fe(C_9H_6ON)_3$ отфильтровывают, промывают водой и сушат при $120^\circ C$ до постоянной массы. Для получения в качестве гравиметрической формы Fe_2O_3 осадок отфильтровывают, промывают, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при $700^\circ C$. Уравнение реакции:



Фактор пересчета оксината $Fe(C_9H_6ON)_3$ на Fe — 0,1144; оксида Fe_2O_3 на $2Fe$ — 0,6994.

3. Осаждение купфероном [1, 7].

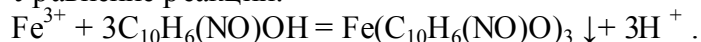
К слабокислому раствору Fe^{3+} при помешивании добавляют на холоду 6%-ный раствор купферона. Образуется красный хлопьевидный осадок. Если после отстаивания в прозрачном растворе от добавления капли раствора купферона образуется белая муть, то это означает, что осадителя добавлено достаточно. Через 15 минут осадок фильтруют на стеклянном фильтре №4. Осадок промывают холодной водой, затем на фильтр несколько раз вливают раствор аммиака (1:1), чтобы удалить избыток осадителя, после чего снова промывают водой. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при 100°C . Уравнение реакции :



Фактор пересчета оксида $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$ на Fe — 0,1094. Избыток кислоты не мешает определению. Для отделения от Cr, Ni, Co и Zn осадок первый раз промывают водой с добавлением соляной кислоты.

4. Осаждение 1-нитрозо-2-нафтолом [1,7].

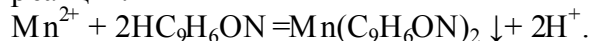
Раствор, содержащий Fe^{3+} , упаривают до малого объема и нейтрализуют аммиаком до начала образования осадка. Осадок растворяют в нескольких каплях HCl (1:1). Добавляют равный объем 50%-ного раствора уксусной кислоты. Для осаждения добавляют избыток 2%-ного раствора б-нитрозо-в-нафтола в 50%-ной CH_3COOH при перемешивании на холоду (20°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 шавелевой кислоты, осторожно сушат и озоляют. Уравнение реакции:



2.1.1.2. Марганец

1. Осаждение 8-оксихинолином [3, 8].

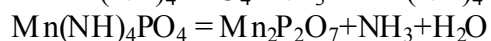
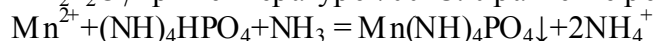
Осаждение проводят избытком 3%-ого спиртового раствора 8-Оксихиналина. Осадок оксината $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ отфильтровывают, промывают водой и сушат при 120°C до постоянной массы. Для получения в качестве гравиметрической формы Fe_2O_3 осадок отфильтровывают на фильтре (красная лента), промывают, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 700°C . Уравнение реакции:



Фактор пересчета оксината $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ на Mn — 0,1603; оксида Mn_2O_3 на 2Mn — 0,6962.

2. Осаждение гидрофосфатом аммония [8].

Осаждение проводят при нагревании на водяной бане избытком разбавленного раствора гидрофосфата аммония $((\text{NH}_4)\text{HPO}_4)$ в присутствии аммиака. Осадок $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ отфильтровывают на фильтре (белая лента), промывают холодной водой и аммиаком, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают до $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре 700°C . Уравнение реакции:



Фактор перерасчета $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на Mn F=0,3871

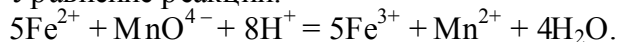
2.1.2. Титриметрические методы анализа

2.1.2.1. Железо

1. Перманганатометрический метод [1, 5].

Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} титруют раствором перманганата калия KMnO_4 .

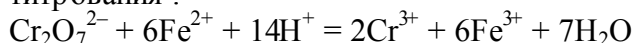
Уравнение реакции:



Сернокислый раствор Fe^{2+} титруют раствором KMnO_4 на холоду (можно при нагревании) до появления устойчивого оранжевого окрашивания. Окраска раствора составляется из желтого цвета ионов Fe^{3+} и красно – фиолетового окрашивания иона MnO_4^- . Окраску ионов Fe^{3+} устраняют добавлением небольшого количества H_3PO_4 для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс. Для титрования солянокислого раствора Fe^{2+} в раствор добавляют смесь Циммерман– Рейнгардта.

2. Дихроматометрический метод [1, 5].

1. К раствору, содержащему 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. H_2SO_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.

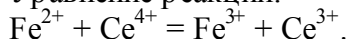
3. Ванадатометрический метод [1].

К раствору, содержащему Fe^{2+} , добавляют конц. H_2SO_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 кислоте; титрование проводят до приобретения бесцветным раствором сине – фиолетового окрашивания.

4. Цериметрический метод [1].

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

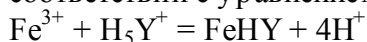
Уравнение реакции:



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

5. Комплексонометрическое титрование [5].

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

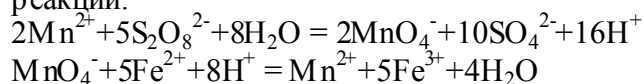


При $pH > 1,3$ преобладает комплекс FeY^- . Комплексопат железа (II) значительно менее устойчив и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Поэтому комплексонометрически определяют только железо (III). В качестве индикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоту, гидроксамовые 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.

2.1.2.2. Марганец

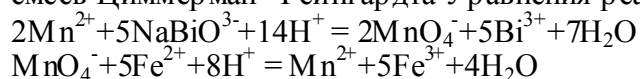
1. Персульфатно-серебряный метод [3, 8, 9].

К раствору, содержащему ионы Mn^{2+} , добавляют 10% раствор персульфата аммония $((NH_4)_2S_2O_8)$, и нитрат серебра в качестве катализатора. Раствор нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков и до появления белых паров. Полученный раствор ионов MnO_4^- титруют раствором соли Мора до исчезновения малиновой окраски. Для маскирования желтой окраски ионов Fe^{3+} добавляют смесь Циммерман– Рейнгардта. Уравнения реакции:



2. Висмутатный метод [9].

К раствору, содержащему ионы Mn^{2+} , добавляют висмутат натрия $(NaBiO_3)$, и 4 н. раствор азотной кислоты. Раствор нагревают на водяной бане и отфильтровывают осадок. Фильтрат титруют солью Мора до исчезновения малиновой окраски. Для маскирования желтой окраски ионов Fe^{3+} добавляют смесь Циммерман– Рейнгардта. Уравнения реакции:



2.2. Экспериментальная часть

Анализируемый объект представляет собой сплав железа ($\omega \approx 80\%$) и марганца ($\omega \approx 15\%$). Количественный анализ было решено проводить следующими методами: железо гравиметрически (осаждение купферона), а марганец титриметрически (персульфатно-серебряным методом).

2.2.1. Гравиметрическое определение железа

Гравиметрическое определение железа проводилось с помощью купферона, так как осаждение купферона в сильнокислых средах дает возможность отделить железо от марганца [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 стеклом и нагревают до полного растворения навески. После этого 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 на стеклянном фильтре №4. Осадок на фильтре промывают холодной водой с добавкой соляной кислоты, затем несколько раз раствором аммиака. Осадок сушат на стеклянном фильтре. Взвешивают $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$.

Ход анализа.

Расчет массы навески.

Для получения 0,15 г гравиметрической формы $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$ (исходя из 80% – ного содержания железа в сплаве) нужно

$$m(\text{сплава}) = m(\text{гравиметрической формы}) * F (\text{пересчета}) / \omega(Fe) = 0,15 * 0,1094 / 0,80 = 0,0251 \text{ г}$$

Масса бюкса с веществом: 9,9735 г.

Масса пустого бюкса: 9,9516 г.

Масса навески сплава: **0,0219** г.

Определение железа.

Доведение фильтра до постоянной массы :

9,7019 г.

9,7016 г.

9,7014 г.

9,7014 г.

9,7014 г.

Доведение фильтра с веществом до постоянной массы :

9,8701 г.

9,8633 г.

9,8604 г.

9,8604 г.

9,8603 г.

Масса $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$:

$$m(Fe(C_6H_5N_2O_2)_3) = 9,8603 - 9,7014 = 0,1589 \text{ г ;}$$

Масса железа

$$m(Fe) = m(Fe(C_6H_5N_2O_2)_3) * F(\text{пересчета}) = 0,01738 \text{ г ;}$$

Содержание железа:

$$\omega = 0,01738 / 0,0219 = 0,7936 \text{ или } \mathbf{79,36\%}$$

2.2.2. Титриметрическое определение марганца

Титриметрическое определение марганца проводилось по методике, описанной в [8]. Этот метод основан на окислении марганца персульфатом аммония в присутствии катализаторов до высшей степени окисления согласно уравнению:
$$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$$

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

1. Растворение стали. 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 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 марганца. Аликвотную часть 10 мл раствора пипеткой переносят в коническую колбу 150 – 200 мл, прибавляют 20 мл 2 М 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 марганца. К охлажденному раствору добавляют 4 мл конц. серной кислоты, 5 мл конц. H_3PO_4 и титруют раствором соли Мора до исчезновения малиновой окраски.

Ход анализа

Расчет массы навески.

Для приготовления 100 мл 0.05 н раствора перманганат – иона (исходя из 20% – ного содержания марганца в сплаве) нужно

$$m(\text{сплава}) = C(\text{MnO}_4^-) \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(\text{Mn}) \cdot V / \omega(\text{Mn}) = 0,05 \cdot (1/5) \cdot 55 \cdot 0,1 / 0,15 = 0,366 \text{ г};$$

Масса бюкса с веществом: 10,3797 г.

Масса пустого бюкса: 9,9708 г.

Масса навески сплава: **0,4089** г.

$C(\text{соль Мора}) = 0,17622$ н.

Определение марганца.

Объем раствора соли Мора пошедший на титрования в таблице 2.

№ титрования	V(титранта) мл.
1	3,50
2	3,35
3	3,40
4	3,35
Среднее	3,35

Таблица 2.

Тогда концентрация перманганат – иона:

$$C(\text{MnO}_4^-) = 0,05903 \text{ н}$$

Масса марганца:

$$m = C(\text{MnO}_4^-) \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(\text{Mn}) \cdot V = 0,05903 \cdot 1/5 \cdot 55 \cdot 0,1 = 0,0649 \text{ г}$$

Содержание марганца:

$$\omega = 0,0659 / 0,366 = 0,1771 \text{ или } 17,71\%$$

4. Выводы:

В результате проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Исследуемым объектом является сплав содержащий Mn, Fe, Mg.
2. Содержание железа в образце составляет 79,36%.
3. Содержание марганца в образце составляет 17,71%.

Список литературы.

1. Коростелев П. П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 319 с.
2. Тарасевич Н. И. Руководство к практикуму по весовому анализу. М.: МГУ, 1958. 240 с.
- 3 Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974, 145 с.
4. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
5. Фадеева В. И., Иванов В. М. Методическое руководство по гравиметрическим и титриметрическим методам анализа. М.: МГУ, 1996. 48 с.
6. Методы обнаружения и разделения элементов. Под ред. И. П. Алимарина. М.: МГУ, 1984. 208 с.
7. Пилипенко А. Т., Пилипенко Л. А., Зубенко А. И. Органические реагенты в неорганическом анализе. Киев : Наукова Думка, 1994. 336 с.
8. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии. М.: Высш. шк. 2001. 463 с.
9. Геллебранд В.Р., Лендель Г.Э., Брайти Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957, 358 с.