

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЗАЧЕТНАЯ ЗАДАЧА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В ОБРАЗЦЕ СТАЛИ»

студента 20X группы

XXXXXXXX XXXXXX

преподаватель

К.х.н.,ст.преп. XXXXXXXXXXXX X.X.

МОСКВА, 1999

СОДЕРЖАНИЕ.

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	3
2.1. Химические методы разложения сталей	3
2.2. Химические методы определения никеля	5
2.2.1. Титриметрические методы	5
2.2.2. Гравиметрические методы	8
2.3 Химические методы определения железа	9
2.3.1. Титриметрические методы	9
2.3.2. Гравиметрические методы	13
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	15
3.1. Определение качественного состава образца	15
3.2. Титриметрическое определение железа	17
3.3. Гравиметрическое определение никеля	19
4. ВЫВОДЫ	21
5. ЛИТЕРАТУРА	22

1. ВВЕДЕНИЕ.

Железо и его сплавы относятся к продуктам черной металлургии. В зависимости от содержания углерода различают стали (содержание углерода от 0,2 до 1,7 %) и чугуны (содержание углерода от 1,7 до 6,6%).

Целью данной работы является проведение анализа образца стали. В задачу входит выявление качественного состава объекта, а также определение процентного содержания основных компонентов в анализируемом объекте.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

2.1 МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СТАЛЕЙ [1].

Существует широкий спектр методов, с помощью которых может быть вскрыта сталь. Они различаются по действию реагента на стали и по образующимся формам определяемого компонента. Таким образом, выбор способа, прежде всего, зависит от определяемого компонента или соединения.

По характеру воздействия на компоненты исследуемого образца стали, химические методы разложения можно разделить на три группы: разложение без изменения степени окисления элементов, методы разложения окислением и восстановлением.

При определении оксидных включений в сталях используется первый из вышеуказанных методов. Пробу стали сплавляют со смесью LiBO_2 и Na_2O_2 . Полученный плав затем растворяют в разбавленных кислотах, и в этом растворе проводят определение компонентов.

Методом восстановления производят определение нитрида кремния в сталях, а также азота, связанного с железом и марганцем (так называемый «летучий» азот). В этом случае используется восстановление водородом. Восстановление алюминием используют для определения содержащихся в стали оксидов.

Но, конечно же, самыми распространенными реагентами для разложения сталей являются окислители.

Методом сжигания пробы в токе кислорода или воздуха определяют углерод, водород и серу, входящие в состав металлов и сплавов.

В качестве окислителей используются все галогены, кроме фтора. Наибольшее значение имеет хлор. Хлорирование сталей проводится для отделения основных компонентов в виде летучих хлоридов. Окисление

бромом протекает медленнее, чем хлором. Бром в органических растворителях применяют для определения оксидов в стали. Окисление йодом наименее значимый из галогениспользуемых методов. Его растворы в абсолютном этиловом (или метиловом) спирте используются для выделения из стали оксидов или для селективного окисления сульфидов.

Среди других окислителей можно отметить Pb_3O_4 , который используют для определения азота; KNO_2 , сплавлением с которым производят окисление сталей; на сплавлении с персульфатами основан метод разложения вольфрамовых сталей.

В качестве окислителя может быть использован пероксид водорода, но его, в основном, применяют в смеси с кислотами для перевода компонентов сталей в раствор.

Хотя вскрытие кислотами и можно отнести к одному из ранее описанных типов разложения, имеет смысл рассмотреть его отдельно.

Металлы, стоящие в ряду напряжения левее водорода, теоретически должны растворяться в кислотах-неокислителях с выделением водорода. На практике реальное поведение металлов определяется не только их стандартными потенциалами, но рядом других факторов, поэтому растворение в подобных кислотах используется редко. Соляная кислота применяется в основном в смеси с азотной кислотой.

Металлы и сплавы окисляются азотной кислотой с образованием нитратов, которые обычно хорошо растворимы в воде. Золото и платиновые металлы составляют исключение.

На поверхности ряда металлов (Al, V, Cr и других) образуется нерастворимая защитная пленка оксидов, и поэтому они не растворяются. Добавление некоторых комплексообразующих веществ (HCl, HF, винная, лимонная кислоты и др.) к растворам азотной кислоты может повлиять на растворение тех металлов, которые не растворяются в одной азотной кислоте.

Благодаря высокой скорости реакции, смесь 1 об. ч. концентрированной азотной и 3 об. ч. концентрированной хлороводородной кислот (царская водка) применяют для растворения многих металлов и сплавов, включая стали. Растворяющая способность царской водки определяется каталитическим

действием молекулярного хлора, NOCl и хлорид-ионов, участвующих в реакции.

Некоторые малорастворимые металлы и сплавы можно перевести в раствор с помощью смеси азотной и фтороводородной кислот. Растворение ускоряется благодаря образованию фторидных комплексов, которые предотвращают гидролиз Sn(IV), Sb(IV), Ti(IV) и т.п.

Серная кислота широко используется для перевода в растворимое состояние различных металлургических продуктов. Ее избыток можно удалить нагреванием раствора до появления белого дыма. Растворение ускоряется в присутствии сульфатов калия и аммония, которые повышают температуру кипения кислоты. Также в неорганическом анализе часто используют смеси азотной и серной кислот в различных пропорциях. Для растворения сталей рекомендуются смеси азотной, серной и хлороводородной или азотной, серной и фосфорной кислот.

При анализе сталей часто применяют хлорную кислоту, так как она не только быстро растворяет пробы, но также переводит легирующие элементы в высшую степень окисления.

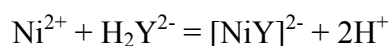
2.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ [2].

2.2.1 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Наиболее распространенные методы определения никеля основаны на реакциях комплексообразования и осаждения.

2.2.1. Методы определения, основанные на реакциях комплексообразования.

Комплексоны, особенно этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, H_4Y) и ее динатриевая соль, часто применяются для определения никеля. При этом образуется соединение с соотношением металла к лиганду 1:1



В случае прямого титрования раствором ЭДТА для установления точки эквивалентности используются внутренние индикаторы (мурексид, арсеназо и другие).

При титровании солей никеля раствором ЭДТА следует учитывать несколько особенностей. Во-первых, визуальное титрование мешает зеленовато-голубая окраска комплексоната никеля, поэтому всегда титруют разбавленные растворы. Во-вторых, ионы никеля взаимодействуют с комплексоном при обычной

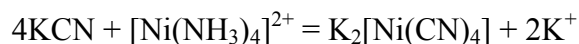
температуре медленно, поэтому в большинстве случаев титруют при нагревании до ~80°C.

Никель также может быть определен методом обратного титрования. Так, эриохром черный Т образует с ионами никеля слишком устойчивое соединение, чтобы никель мог быть оттитрован напрямую. При обратном титровании избытка ЭДТА раствором соли магния в щелочной среде или раствором соли цинка удается получить хорошие результаты.

Кроме динатриевой соли ЭДТА, для титрования ионов никеля могут применяться и другие комплексоны, например, нитрилотриуксусная кислота и ее динатриевая соль, урамилдиуксусная кислота и другие.

Наиболее старейшим и, вместе с тем, самым распространенным методом титрометрического определения никеля является цианидный.

Он основан на титровании аммиачного раствора соли никеля раствором цианида калия:

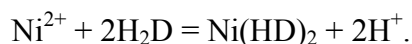


Для определения момента окончания титрования вводят в качестве индикатора раствор KI и известный объем оттитрованного раствора AgNO_3 . При этом образуется суспензия AgI , нерастворимая в аммиаке, но растворимая в избытке KCN. После того, как весь никель прореагирует с цианидом, начнет растворяться иодид серебра. Таким образом, исчезновение муты AgI служит признаком окончания титрования. Кроме иодида серебра для цианидного метода было предложено множество других индикаторов, например, диметилглиоксим или мурексид.

Для комплексометрического титрования никеля могут также применяться дитизон и 8-оксихинолин.

2.2.1.2. Методы определения с использованием диметилдиоксима.

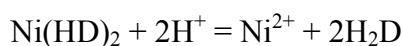
В основе метода прямого определения осаждением диметилдиоксимата никеля лежит реакция:



Рекомендованы различные способы установления точки эквивалентности, например, с помощью индикаторной бумаги, пропитанной насыщенным этанольным раствором диметилдиоксима.

Непрямое титриметрическое определение никеля с помощью диметилдиоксима основано на использовании окислительно-восстановительных или, что значительно реже, кислотно-основных свойств продуктов гидролиза диметилдиоксимата никеля.

Осадок диметилдиоксимата после отделения от раствора обрабатывают при нагревании кислотами



Получающийся при гидролизе гидроксилламин оттитровывают различными окислителями. Это можно сделать, например, бихроматом калия в кислой среде; к избытку бихромата добавляют стандартный раствор сульфата железа (II), а избыток последнего оттитровывают перманганатом калия.

Перманганатометрические методы определения никеля диметилдиоксимом не особенно точны из-за малой величины эквивалента никеля. В связи с этим, внимания заслуживает метод титрования гидроксилламина броматом калия; гидроксилламин при этом окисляют до азотной кислоты.

Предложен ряд методов косвенного определения никеля диметилдиоксимом. Они основаны на растворении диметилдиоксимата никеля при нагревании в кислотах. После растворения осадка оттитровывают избыток кислоты. Эти методы не применяются широко, так как имеют довольно существенные недостатки. Во-первых, из-за не всегда количественного взаимодействия кислоты и продуктов гидролиза, ошибка в результатах всегда очень велика. Во-вторых, данный метод применим лишь для узкого интервала количеств никеля, поскольку появление суспензии диоксимата при нейтрализации наступает тем раньше, чем больше общая концентрация никеля.

2.2.1.3. Другие методы титриметрического метода определения.

Немногочисленные прямые методы титрования никеля, основанные на реакции нейтрализации, как правило, применяются для определения довольно высоких его концентраций в чистых растворах. При этом получаются сравнительно мало точные результаты.

Растворы солей никеля, содержащие анион сильной кислоты, могут быть оттитрованы растворами щелочей в присутствии крезолфталеина или фенолфталеина. В тех случаях, когда никель присутствует в виде солей слабых

кислот или кислот средней силы, применяют метод обратного титрования: осажденный гидроксид никеля растворяют в избытке кислоты, избыток которой оттитровывают в присутствии метилоранжа.

Из косвенных методов, основанных на реакциях окисления-восстановления можно отметить следующий. Никель, как и многие другие катионы, может быть осажден в виде оксалата NiC_2O_4 из раствора, содержащего этанол или муравьиную кислоту. Осадок растворяют серной кислоте и оттитровывают при нагревании раствором перманганата калия. Метод точен, но не селективен.

2.2.2 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Большинство гравиметрических методов определения никеля основано на его способности образовывать соединения с α -диоксимами. α -Диоксимы, являясь двухосновными кислотами, реагируют с ионами металлов как одноосновные кислоты:



Соединения никеля с α -диоксимами имеют следующее строение:

Из всех α -диоксимов самое широкое распространение в аналитической химии получил диметилглиоксим. Еще Чугаев рекомендовал его для количественного определения никеля в присутствии больших количеств кобальта (II). Кобальт (II), согласно предложенной методике, переводится в комплексное соединение кобальта (III), не мешающее выделению диметилдиоксимата никеля этанольным раствором диметилглиоксима. Осадок промывается холодной водой и высушивается при температуре 110-120 °С.

Отмечается, однако, что данный метод неприменим для определения малых количеств никеля в солях кобальта, результаты оказываются завышенными.

В некоторых работах рекомендуется прокалывать осадок диметилдиоксимата до NiO , однако наиболее часто используемой гравиметрической формой является сам диметилдиоксимат.

При определении никеля в присутствии железа рекомендуется последнее либо маскировать винной или лимонной кислотой, либо восстанавливать до железа (II) (тиосульфатом, гидразином, бисульфитом натрия и другими восстановителями). При определении никеля в присутствии кобальта и железа используют различную устойчивость их цианидных комплексов.

Большое значение для определения сравнительно малых количеств никеля (0,5-10 мг) имеет кислотность раствора. Диоксимат никеля полностью осаждается при pH 6,0-10,2; при pH > 10,2 результаты становятся заниженными.

Кроме диметилдиоксимата применяется, хотя и реже, раствор α -бензилдиоксима в ацетоне. Однако, не смотря на такие преимущества, как возможность осаждения никеля в кислой среде и в присутствии железа, данный реагент рекомендуется использовать только для определения малых (~0,025 г) количеств никеля. Это связано с тем, что при более высоких концентрациях осадок окклюдирует реагент, и поэтому результаты всегда завышены.

Для определения никеля могут служить и другие α -диоксими, такие как α -фуоролдиоксим, ниоксим, гептоксим и другие.

Из других органических реагентов для гравиметрического определения никеля следует отметить следующие. 8-Оксихинолин количественно выделяет никель из буферного раствора. После отделения, 8-оксихинолят никеля прокаливают до NiO. Антраниловая кислота также иногда применяется для выделения и количественного определения малых количеств никеля в нейтральной или слабокислой среде. 3-Оксииминосалициловая кислота применяется для определения никеля и меди. Салициламин и другие шиффовые основания образуют с никелем устойчивые комплексные соединения.

Из неорганических реагентов следует упомянуть K_2HgJ_4 , раствор которого осаждает никель из аммиачного комплекса в виде зеленоватого кристаллического осадка $[Ni(NH_3)_4]HgJ_4$, который и служит гравиметрической формой.

2.3 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА.

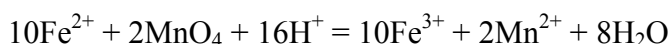
2.3.1 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ[3].

2.3.1.1. Методы определения, основанные на окислении Fe(II) до Fe(III).

Данные методы являются наиболее широко распространенными и используемыми. Сюда относятся, в первую очередь, перманганатный и хроматный методы определения.

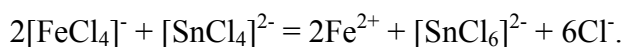
Как следует из названия, *перманганатный метод* определения основан на окислении двухвалентного железа перманганатом калия.

Реакция протекает по уравнению:



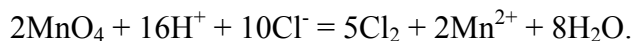
Для титрования по этому методу не нужен индикатор, так как небольшой избыток перманганата калия окрашивает раствор в розовый цвет.

Чаще всего, при анализе объектов, железо находится в испытуемом растворе в трехвалентной форме, поэтому перед титрованием его необходимо восстановить до Fe(II). Это можно сделать хлоридом олова (II) или каким-либо другим восстановителем:



Титрование перманганатом калия следует вести в присутствии смеси Рейнгарда-Циммермана, состоящей из H_2SO_4 , H_3PO_4 и MnSO_4 . Присутствие в этой смеси серной кислоты создает нужную концентрацию ионов гидроксония в титруемом растворе. Фосфорная кислота образует с окрашенными ионами трехвалентного железа бесцветные комплексные ионы, устраняя таким образом их мешающее воздействие при определении конечной точки титрования.

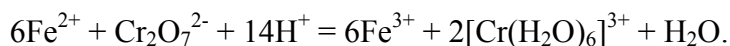
Реакция между двухвалентным железом и перманганатом калия индуцирует реакцию окисления соляной кислоты перманганатом калия на холоду:



Сульфат марганца (II) предотвращает окисление соляной кислоты.

Перманганатометрическому определению железа не мешает небольшое количество окислителей (перекиси водорода, бихромата калия и других), которые восстанавливаются вместе с железом перед титрованием, но мешают вещества, реагирующие с перманганатом калия (сернистый газ, сероводород, щавелевая кислота, органические примеси и другие). Если эти вещества содержатся в небольшом количестве, их можно обезвредить, предварительно окислив небольшим количеством перманганата калия, избыток которого восстанавливают. Титрованию также мешают многие металлы, которые, восстанавливаясь, титруются потом перманганатом калия.

Хроматный метод определения во многом схож с перманганатным. Суть его также заключается в окислении двухвалентного железа до трехвалентного:



По этому методу также необходимо предварительное восстановление трехвалентного железа до двухвалентной формы.

Избыток дихромата калия только слабо окрашивает титруемый раствор, поэтому для определения конечной точки титрования необходим индикатор. В качестве индикатора применяют дифениламинсульфонат натрия.

В процессе титрования повышается концентрация ионов Fe^{3+} , и, следовательно, возрастает потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что приводит к преждевременному изменению окраски дифениламина. При прибавлении к раствору фосфорной кислоты потенциал системы снижается вследствие образования комплексных ионов. Таким образом, устраняется влияние ионов Fe^{3+} и отчетливый переход окраски наступает точно в эквивалентной точке титрования.

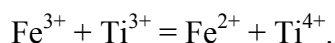
При определении железа хроматным методом не мешает присутствие в растворе органических примесей и до 2-3% соляной кислоты, что часто облегчает приготовление раствора для титрования.

Особое преимущество хроматного метода заключается в том, что двукратной перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием измельченных кристаллов при 150-160°C можно получить химически чистый бихромат калия. Концентрация такого раствора в течение долгого времени не меняется.

Кроме дифениламина в качестве индикатора при бихроматометрическом определении железа может использоваться фенилантраниловая кислота. Этот индикатор имеет более высокий потенциал окисления, чем дифениламин, и в отличие от него не реагирует с трехвалентным железом, поэтому отпадает необходимость добавлять фосфорную кислоту.

2.3.1.2. Методы определения, основанные на восстановлении Fe(III) до Fe(II).

Титанометрический метод определения основан на восстановлении трехвалентного железа раствором трехвалентного титана. Реакция протекает по уравнению:



Индикатором служит роданид аммония или калия.

На определение железа по этому методу требуется меньше времени, чем по предыдущим, так как титанометрический метод не требует предварительного восстановления трехвалентного железа до двухвалентного. С другой стороны,

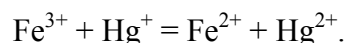
растворы трехвалентного титана легко окисляются на воздухе и их необходимо хранить в атмосфере инертного газа.

Определению железа по этому методу мешают окислители (азотная кислота, пероксид водорода, персульфаты и другие), медь (II), вольфрам и ванадий.

В *методе определения при помощи хлорида олова (II)* трехвалентное железо титруют раствором SnCl_2 ; индикатором служит какотелин или индиго-кармин. Титрование должно проводиться в горячем 2М растворе соляной кислоты, так как на холоду реакция протекает медленно и не количественно.

Преимуществами этого метода являются простота выполнения и использование только двух реактивов-титрованного раствора и индикатора.

Ртутитриметрический метод определения основан на титровании трехвалентного железа раствором нитрата одновалентной ртути при комнатной температуре в растворе, содержащем ~5об.% азотной кислоты. Индикатором служит раствор роданида аммония. Реакция восстановления протекает по уравнению:



Определению железа по этому методу мешает присутствие ионов хлора, которые с солями ртути образуют малодиссоциирующие соединения. Присутствие соляной кислоты в количестве даже 1% значительно завышает результат определения железа.

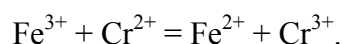
Недостатком метода является применение дорогого и ядовитого реактива-нитрата ртути (I).

К методам определения железа восстановлением относится также *метод, основанный на восстановлении Fe(III) аскорбиновой кислотой*. Реакция восстановления протекает по уравнению:



Метод не имеет никакого преимущества по сравнению с хроматным методом определения железа, а недостатком его является применение такого дорогого реактива, как аскорбиновая кислота.

Также было предложено *использовать в качестве восстановителя трехвалентного железа соль двухвалентного хрома*. Реакция восстановления идет по уравнению:



Затем железо (II) титруется раствором четырехвалентного церия или

раствором пятивалентного ванадия в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Преимущество восстановления двухвалентным хромом заключается в том, что избыток его быстро восстанавливается кислородом воздуха до трехвалентной формы ($E^0_{O/OH} = +0.40 \text{ В}$, $E^0_{Cr/Cr} = -0.41 \text{ В}$). Образующийся при этом трехвалентный хром в кислой среде не окисляется до шестивалентной формы даже сильными окислителями, и, следовательно, не мешает определению.

2.3.1.3. Комплексонометрический метод определения железа.

Метод основан на том, что трехвалентное железо образует с ЭДТА более прочный комплекс, чем с салициловой кислотой. Поэтому по мере титрования индикатор вытесняется из комплекса; в точке эквивалентности комплекс железа с индикатором, который окрашивает раствор в лиловый цвет, полностью разрушается и раствор принимает желтую окраску, свойственную комплексу железа (III) с ЭДТА. Титруемый раствор следует нагревать до 60-70°C, при более низкой температуре комплекс трехвалентного железа с ЭДТА образуется слишком медленно. Раствор должен иметь pH=1-1,5, так как при этом pH подавляющее большинство металлов не образует устойчивых комплексов с ЭДТА.

Преимущество комплексонометрического метода по сравнению с бихроматным и перманганатным состоит в том, что при нем не требуется восстановление трехвалентного железа, а по сравнению с титрованием трехвалентного железа растворами трехвалентного титана или двухвалентного хрома - в исключительной устойчивости титрующего раствора.

2.3.2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Прямое определение железа гравиметрическим методом в виде оксида редко применяется, вследствие одновременного осаждения гидроксидов других компонентов. Поэтому данный метод применяется в основном для анализа чистых сортов железа (порошкообразное железо, восстановленное водородом и тому подобное).

Сущность метода заключается в следующем. Навеску металлического железа переводят в раствор в виде Fe^{3+} . Для этого ее растворяют либо в соляной кислоте, а затем в полученном растворе окисляют до трехвалентного состояния (например, пероксидом водорода), либо сразу в разбавленной азотной кислоте при нагревании.

Из полученного раствора железо осаждают в виде гидроксида небольшим избытком аммиака. Полученный осадок отделяют и прокаливают. Гравиметрической формой в данном методе является Fe_2O_3 :



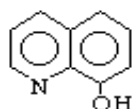
При сильном прокаливании (выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$) или при действии восстановительного пламени горелки оксид железа (III) может восстанавливаться по реакции:



Это влечет за собой уменьшение веса осадка и искажение результатов анализа[4, с.38].

Кроме того, для определения железа гравиметрическим методом широко используются органические реагенты.

8-Оксихинолин осаждают железо из растворов, содержащих ацетат аммония. Осадок высушивается при $120\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ в виде осаждаемого соединения $\text{Fe}(\text{Ox})_3$, где Ox-молекула оксихинолина. Его производное-5,7-дибром-8-оксихинолин-является более избирательным реагентом для осаждения железа. Осаждению им не мешает присутствие ионов Al, Cd, Co, Hg, Mn, Ni и других.



Купферрон осаждают железо из кислых растворов. Осадок либо прокаливают до Fe_2O_3 , либо высушивают при $98\text{ }^\circ\text{C}$ и взвешивают в форме $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4)_3$.

Для гравиметрического анализа можно применить также осаждение пиридином из растворов при pH 4. Осаждению не мешают ионы Mn, Zn, Ni, Co и ЩЗЭ. Однако, вместе с Fe(III) этот реагент осаждают Al^{3+} , Ti, PO_4^{3-} [5].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОБРАЗЦА [6].

3.1.1. Предварительный анализ.

Образец представлял собой металлические стружки серого цвета, из чего был сделан вывод, что данный образец – сплав. Для выбора способа растворения сплава и схемы последующего обнаружения катионов необходимо предварительно определить тип сплава.

Предварительная схема анализа образца.

Таблица 1

№	Реагент	Наблюдения	Вывод
1	30%-ный раствор NaOH	Выделение пузырьков газа не наблюдается	образец не является сплавом алюминия
2	3%-ный раствор Fe ₂ (SO ₄) ₃ , подкисленный серной кислотой	не наблюдается ни выделение газа, ни появление бурого осадка	анализируемый образец сплавом магния не является
3	при нагревании конц. HCl, затем 6M HNO ₃ и после этого, 10%-ный раствор NH ₄ NCS	полученный раствор окрашивается в красно-коричневый цвет	анализируемый сплав является сталью или чугуном

3.1.2. Качественный анализ образца сплава железа.

Сплав растворяли в серной кислоте (1:5) при нагревании на песчаной бане. Нерастворившийся черный осадок (графит, кремний, карбиды) отфильтровали и далее не использовали. После полного прекращения выделения водорода прибавляли концентрированную азотную кислоту и нагревали. После всех описанных операций был получен прозрачный раствор без нерастворившегося осадка, что указывает на отсутствие в анализируемом сплаве вольфрама. Качественный анализ образца был проведен по следующей схеме.

Схема анализа образца стали.

Таблица 2.

№	Объект анализа	Реагент	Наблюдения	Вывод
1	исходный раствор	раствор Na_2S (среда кислая), полученный раствор нагревают	выпадает черный осадок	в состав сплава входят молибден или медь
2	осадок 1	6М HNO_3	часть осадка растворяется	от осадка отделена сера
3	осадок 2	выпаривание с 4М H_2SO_4	осадок растворяется	
4	раствор 3	большой избыток конц. раствора NH_3	не наблюдается образование темно-синего раствора	сплав не содержит меди
5	раствор 3	конц. раствор HCl + раствор NH_4NCS + раствор SnCl_2 , изоамиловый спирт	спиртовой слой окрашивается в красный цвет	в состав стали входит молибден
6	раствор 1	избыток 30%-ного раствора NaOH	образуется окрашенный аморфный осадок	
7	раствор 6	4М раствор HCl + 3% раствор H_2O_2	не наблюдается красно-коричневое окрашивание	в объекте не содержится ванадий

8	осадок 6	избыток раствора NaOH + 3%-ный раствор H ₂ O ₂ , раствор нагреть		
9	раствор 9	3%-ный раствор H ₂ O ₂ + раствор H ₂ SO ₄ (1:4), эфир	не наблюдается окрашивание эфирного слоя в синий цвет	образец не содержит хром
1	осадок 6	4М раствор H ₂ SO ₄	осадок полностью растворяется	
1	раствор 8	раствор H ₃ PO ₄ , 1М раствор H ₂ SO ₄ + 3% раствор H ₂ O ₂	не наблюдается желтого окрашивания раствора	сталь не содержит титан
12.	раствор 8	конц. раствор HNO ₃ + тверд. NaBiO ₃	раствор окрашивается в красный цвет	в состав стали входит марганец
1	Раствор 8	тверд. NH ₄ NCS + тверд. NaF, изоамиловый спирт	не происходит окрашивания спиртового слоя в синий цвет	сплав не содержит кобальт
1	Раствор 8	1%-ный этанольный раствор диметилглиоксима+ 2М раствор NH ₃	образуется красный аморфный осадок	одним из компонентов стали является никель

В результате проведенного анализа можно сделать следующие выводы: образец представляет собой сплав на основе железа (сталь), в образце

присутствуют молибден, никель и марганец.

3.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА [4,с.153].

Реагенты: 0,05 н. раствор $K_2Cr_2O_7$, полученный растворением точно взвешенной навески дважды перекристаллизованного дихромата калия;

HCl, пл. 1,19; 4М и 0,05М растворы;

H_2SO_4 , пл. 1,84;

H_3PO_4 , пл. 1,70;

HNO_3 , пл. 1,40;

Zn, металлический;

Расчет массы навески. Требуется, чтобы на титрование аликвоты исследуемого раствора пошло около 10 мл титранта. В этом случае концентрация титруемого раствора железа должна составить (учитывая, что фактор эквивалентности железа для протекающей реакции равен единице):

$$C_{Fe} = (0,05 \times 10) / (10 \times 1) = 0,05M$$

Отсюда, предполагая, что содержание железа в стали, как основного компонента, будет составлять величину порядка 95% от общей массы навески, находится масса навески:

$$m(\text{навески}) = (0,05 \times 0,1 \times 56) / 0,95 = 0,2947 \text{ г}$$

Реальная масса навески образца стали, взятая для титриметрического определения железа, составила $m(\text{навески}) = 0,2907 \text{ г}$.

Выполнение определения. Точную навеску анализируемого материала помещают в высокий стакан емкостью 300 мл, прибавляют 40 мл 4М HCl, закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2-5 мл HNO_3 и нагревают далее.

Раствор выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 10 мл HCl (пл. 1,19). Операция выпаривания с HCl повторяют два раза, после чего добавляют 4 мл HCl (пл. 1,19) и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем раствор отфильтровывают от нерастворившегося осадка через фильтр (белая лента) в мерную колбу емкостью 100 мл. Фильтр хорошо промывают горячей 0,05М HCl, охлаждают, доводят до метки и перемешивается. Фильтр с осадком выбрасывают. Пипеткой отбирают аликвота 10 мл исследуемого раствора, переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл HCl (пл. 1,19). Колба закрывают маленькой воронкой, вносят 3-4 гранулы металлического цинка,

нагревают на песочной бане (реакция должна идти не слишком бурно) до растворения цинка. Колбу охлаждают струей воды под краном, добавляют 3-4 мл H_2SO_4 , вторично охлаждают, добавляют 5 мл H_3PO_4 , 15 мл воды, 2 капли дифениламина, и раствор медленно титруют раствором дихромата калия до появления сине-фиолетовой окраски раствора.

Результаты: объем раствора дихромата калия, пошедшего на титрование, составил: $V_1 = 9,73$ мл

$$V_2 = 9,78 \text{ мл}$$

$$V_3 = 9,70 \text{ мл}$$

$$\langle V \rangle = 9,74 \text{ мл}$$

Содержание железа в анализируемом образце, исходя из результатов титрования, может быть вычислено следующим образом:

$$\omega(\text{Fe}) = [C \times V \times V_k \times M(\text{Fe})] / [1000 \times V_a \times m(\text{навески})],$$

где C - концентрация титранта, н; V - объем титранта, пошедшего на титрование, мл; V_k - объем мерной колбы, мл; $M(\text{Fe})$ - молярная масса железа, г/моль; V_a - объем аликвоты, мл.

Исходя из полученных результатов, содержание железа в образце составило:

$$\omega(\text{Fe}) = (0,05 \times 9,74 \times 100 \times 56) / (1000 \times 10 \times 0,2907) = 0,9381 \text{ или } 93,81\%.$$

3.3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ [4, с.40].

Реагенты: раствор хлористоводородной кислоты (1:1);

азотная кислота (1:1) и 2М растворы;

винная кислота, кристаллическая;

диметилглиоксим, 1%-ный аммиачный раствор;

аммиак, 10%-ный раствор;

нитрат серебра, 1%-ный раствор.

Расчет массы навески. Осадок диметилглиоксимата никеля является скрытокристаллическим, поэтому оптимальная масса осажденной формы составит 0,1 г. Принимая содержание никеля в анализируемом образце порядка 5%, масса навески для анализа составит:

$$m(\text{навески}) = [m(\text{осадка}) \times F] / \omega(\text{Ni}) = (0,1 \times 0,2032) / 0,05 = 0,4064,$$

где F - гравиметрический фактор; $\omega(\text{Ni})$ - массовая доля никеля в анализируемом объекте.

Реально взятая для гравиметрического анализа никеля навеска составила $m(\text{навески}) = 0,4874 \text{ г}$.

Выполнение определения. Навеску стружек стали помещают в стакан емкостью 300 мл, приливают 30 мл воды, 25 мл соляной кислоты, 5 мл азотной кислоты (1:1), стакан закрывают часовым стеклом и помещают на песочную баню. При слабом нагревании навеску растворяют и удаляют окислы азота. Если после растворения стали раствор остается мутным (кремнекислота, углерод и др.), то нерастворимый осадок отфильтровывают на фильтре (белая лента), собирая фильтрат и промывные воды (промывание нерастворимого осадка производят горячей водой) в стакан емкостью 400-500 мл. Если раствор после растворения стали был прозрачным, его количественно переносят в стакан емкостью 400-500 мл.

Прозрачный раствор разбавляют водой до 200 мл, к нему прибавляют 6-8 г винной кислоты (в зависимости от навески) и полученный раствор нагревают до 60-70 °С. После нагревания в раствор вливается 35 мл раствора диметилглиоксима и из бюретки по каплям, при перемешивании, прибавляют раствор аммиака до появления слабого аммиачного запаха. Содержимое стакана нагревают при перемешивании до начала кипения, а затем оставляют при комнатной температуре на 30-60 минут. Затем осадок отфильтровывают в стеклянный фильтрующий тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Оставшиеся в стакане частицы осадка переносят на фильтр с помощью горячей воды. Промывание осадка горячей водой продолжается до отрицательной реакции на хлорид-ионы в фильтрате (проба производится раствором AgNO_3 , подкисленным 2М азотной кислотой). Фильтрат следует проверить на полноту осаждения прибавлением к нему нескольких капель раствора диметилглиоксима. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 110-120 °С до постоянной массы.

Результаты:

$$M_1(\text{тигля}) = 11,5256 \text{ г} \quad m_1(\text{тигель+осадок}) = 11,5889 \text{ г}$$

$$M_2(\text{тигля}) = 11,5254 \text{ г} \quad m_2(\text{тигель+осадок}) = 11,5889 \text{ г}$$

$$M_3(\text{тигля}) = 11,5254 \text{ г} \quad m_3(\text{тигель+осадок}) = 11,5888 \text{ г}$$

$$\langle m \rangle(\text{тигля}) = 11,5254 \text{ г} \quad m_4(\text{тигель+осадок}) = 11,5888 \text{ г}$$

$$\langle m \rangle(\text{тигель+осадок}) = 11,5888 \text{ г}$$

Таким образом, масса осажденной формы составляет $m(\text{осадка}) = 0,0634 \text{ г}$

На основании этих данных, массовая доля никеля в образце составила:

$$\omega(\text{Ni}) = [m(\text{осадка}) \times F] / m(\text{навески}) = (0,0634 \times 0,2032) / 0,4874 = 2,64\%.$$

4. ВЫВОДЫ.

В результате проведенного анализа было установлено, что анализируемый объект представляет собой образец стали. В качестве легирующих добавок в исследуемом образце, помимо железа, присутствуют также марганец, никель и молибден. Содержание никеля в стали определялось гравиметрически и по результатам анализа была получена величина 2,64%. Также, в ходе данной работы было проведено титриметрическое определение содержания железа в том же образце. По результатам титриметрического анализа эта величина составила 93,81%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М: Химия, 1984. 432 с.
2. Пешкова В.М. Савостина В.М. Никель. М: Наука, 1966. С.70-97
3. Файнберг С.Ю. Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы для черной и цветной металлургии, 1963. С. 415-423
4. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М: Ньюдиамед, 1996. 164 с.
5. Хольцбежер З. Дивиш Л. Крал М. Шука Л. Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М: Мир, 1979. С.555-558.
6. Алимарин И.П. Методы обнаружения и разделения элементов. М: Издательство Московского Университета, 1984. С. 197-200.